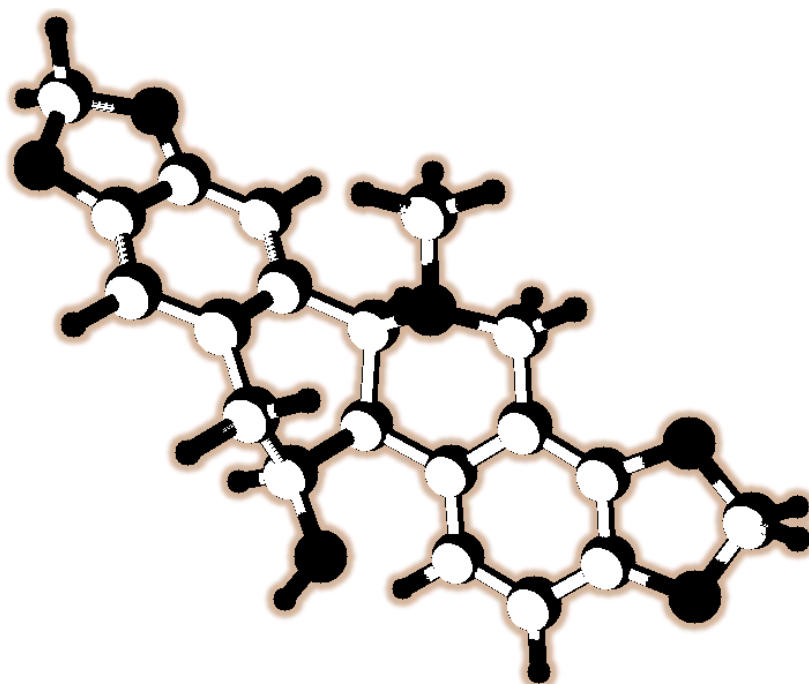


CHEMIA FIZYCZNA



ZAAWANSOWANE METODY CHEMII FIZYCZNEJ

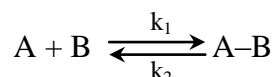
Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

Badania trwałości kompleksów metodą NMR

Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) jest dobrze znaną chemikom organicom metodą badawczą służącą do identyfikacji związków oraz badania ich struktury, czyli konformacji, tautomerii, izomerii optycznej i innych właściwości strukturalnych. Mniej znanym zastosowaniem NMR jest jego wykorzystanie w pomiarach ilościowych. Pierwsze przykłady takich zastosowań to wyznaczanie stałych trwałości kompleksów opartych na wiązaniu wodorowym i wyznaczanie energii tego wiązania z początków lat 60-tych XX wieku. Około roku 1975 Jean-Marie Lehn (uczony francuski ze Strasburga) zastosował tę metodę do badania kompleksów eterów koronowych oraz badania ich stechiometrii i struktury, otwierając tym samym nową dziedzinę chemii zwaną „chemią supramolekularną”. Za te badania i zastosowanie do tego celu metody NMR J.-M. Lehn oraz dwaj uczeni amerykańscy D. J. Cram i Ch. J. Pedersen otrzymali w 1987 roku Nagrodę Nobla.

Metoda wykorzystująca NMR do wyznaczania stałych równowagi reakcji opiera się na eksperymentalnym stwierdzeniu, że przesunięcie chemiczne charakterystyczne dla jądra danego atomu w substancji w stanie wolnym i w stanie związanym z innym atomem, w pewnych warunkach ulega „uśrednieniu”, a udział przesunięć każdej z form w przesunięciu wypadkowym, będącym średnią ważoną, jest proporcjonalny do ułamków molowych tych form. Najprościej można to pokazać na przykładzie reakcji tworzenia kompleksu receptora A z „gościem” B:



która przebiega w obie strony ze stałymi szybkości k_1 i k_2 . Jeśli kompleks A–B utworzony jest, na przykład, za pomocą wiązania wodorowego to można wówczas dokonać analizy na podstawie widma ^1H NMR. Dla poprawnego wyznaczenia stałej trwałości kompleksu oparte o pomiar „uśrednionego” przesunięcia chemicznego wymagane jest, aby szybkość wymiany (szybkość tworzenia się i rozpadu kompleksu w stanie równowagi) była dużo większa od różnicy bezwzględnych wartości przesunięć chemicznych (mierzonych w Hz) receptora i kompleksu. Tylko wtedy, tj. w przypadku wymiany szybkiej, przesunięcia chemiczne pochodzące od receptora A w stanie wolnym, δ_A , i w kompleksie, δ_{AB} , dają średni sygnał NMR

o przesunięciu chemicznym, δ_{obs} , równym: $\delta_{\text{obs}} = x_A \delta_A + x_{AB} \delta_{AB}$ (1), gdzie: $x_A = \frac{[A]}{[A] + [AB]}$

i $x_{AB} = \frac{[AB]}{[A] + [AB]}$ są, odpowiednio, ułamkami molowymi receptora i kompleksu w układzie

reakcji w stanie równowagi odniesionymi tylko do składników dających analizowany sygnał NMR (nie uwzględnia się składnika B); δ_{AB} jest przesunięciem chemicznym dla kompleksu, które przy wymianie szybkiej może nie być widoczne w widmie NMR i musi być wtedy traktowane w analizie jako wielkość, którą należy wyznaczyć. Należy podkreślić, że w przypadku wymiany wolnej sygnały NMR nie ulegają „uśrednieniu”, równanie (1) nie jest prawdziwe i analiza widma NMR musi być wtedy oparta na innych prawach.

Eksperyment wyznaczania stałej równowagi reakcji przeprowadza się zwykle, ze względów praktycznych, przy stałym stężeniu składnika dającego zmianę przesunięcia chemicznego w wyniku reakcji, a zmienia się stężenie drugiego składnika, które wprawdzie nie wchodzi do równania (1), ale musi się pojawić w równaniu na stałą równowagi. Kolejnym ważnym warunkiem jest, żeby składnik kompleksujący występował w nadmiarze (stężenia składnika kompleksującego B powinny być co najmniej 3-krotnie większe od stężenia receptora A).

Więcej informacji na temat zasady NMR i jego wykorzystania można znaleźć w książce: R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych” PWN, Warszawa 2007.

Wykorzystując opisaną powyżej metodę wyznaczono stałą trwałości kompleksu utworzonego przez benzenotiol (BT) i dimetyloformamid (DMF):



Zbadano widma ^1H NMR czystego benzenotiolu, który spełnia rolę receptora, oraz jego mieszanin z dimetyloformamidem występującym tu jako czynnik kompleksujący. Pomiary wykonano w temperaturze 26°C w kilku mieszaninach o różnych stężeniach DMF. Wyznaczono przesunięcie chemiczne czystego benzenotiolu, $\delta_{\text{BT}} = 1,762$ ppm. W mieszaninach BT+DMF utrzymywano stałe stężenie początkowe receptora $[\text{BT}]_0 = 0,05$ M. Stężenia początkowe dimetyloformamidu, $[\text{DMF}]_0$, w mieszaninach oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne, δ_{obs} , podano w tabeli.

stężenie DMF c [mol/dm^3]	0,160	0,257	0,456	0,615	0,822	1,004	1,208	1,523
przesunięcie chemiczne δ_{obs} [ppm]	1,827	1,865	1,939	1,993	2,057	2,110	2,164	2,241

Uwaga:

- reakcja z utworzeniem wiązania wodorowego jest reakcją wymiany szybkiej.
- proponujemy wprowadzenie następujących oznaczeń:
 c_k – stężenie kompleksu,
 $[\text{BT}]_0$ – stężenie początkowe benzenotiolu,
 $[\text{BT}]$ – stężenie benzenotiolu w stanie równowagi,
 $[\text{DMF}]_0$ – stężenie całkowite dwumetyloformamidu (dla uproszczenia zapisu równań proponujemy wprowadzenie oznaczenia $[\text{DMF}]_0 = c$),
 $[\text{DMF}]$ – stężenie dwumetyloformamidu w stanie równowagi.
- w warunkach zadania można przyjąć przybliżenie: $[\text{DMF}] = [\text{DMF}]_0 - c_k \approx [\text{DMF}]_0$

Polecenia:

- Podaj równanie stałej trwałości kompleksu BT–DMF, K .
- Podaj równanie opisujące zależność wypadkowego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych δ_{BT} (dane) i δ_k (nieznane przesunięcie chemiczne kompleksu).
- Wyprowadź zależność różnicy przesunięć ($\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{BT}}$) od stałej trwałości kompleksu, K i stężenia początkowego DMF, c .
- Wykonaj przekształcenie równania z polecenia c) tak, aby uzyskać liniową zależność $1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{BT}})$ od $1/c$.
- Narysuj wykres $1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{BT}}) = f(1/c)$.
- Oblicz stałą trwałości kompleksu, K i przesunięcie chemiczne kompleksu BT–DMF, δ_k .
- Uzasadnij, dlaczego w warunkach zadania poprawne jest przyjęte założenie o przybliżeniu zaproponowanym w uwadze nr 3. Oblicz stężenie kompleksu, c_k , w mieszaninie o składzie najmniej korzystnym dla przyjęcia tego założenia, oraz stosunek c_k do początkowego stężenia DMF, c .

ZADANIE 2.**Adsorpcja gazu na powierzchni katalizatora**

Zjawisko adsorpcji ma duże znaczenie w wielu procesach technologicznych, np. w chromatograficznych technikach analizy i rozdzielania złożonych mieszanin, a także w syntezie z udziałem katalizatorów heterogenicznych. Powierzchnia właściwa jest istotnym parametrem pozwalającym na wstępną ocenę substancji jako potencjalnego katalizatora. Ma to duże znaczenie w praktyce przemysłowej. Poniżej przedstawiono dane dotyczące adsorpcji argonu na próbce pewnego katalizatora o masie $m_{\text{kat}} = 2,5 \text{ g}$ w temperaturze $T = 87 \text{ K}$. W celu określenia ilości zaadsorbowanego argonu przeprowadzono jego desorpcję w podwyższonej temperaturze i zmierzono objętość V w warunkach normalnych.

p [bar]	V [cm ³]
0,2	8,25
1,0	16,50

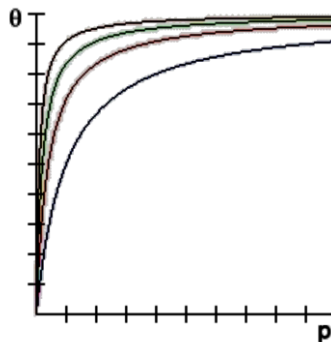
Polecenia:

- a) Przyjmując, że utworzona warstwa jest maksymalnie jednocząsteczkowa i może być opisana równaniem Langmuira oblicz maksymalną objętość V_{∞} zaadsorbowanego argonu odniesioną do warunków normalnych. Równanie izotermy Langmuira:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

gdzie: θ – stopień pokrycia powierzchni zdefiniowany jako stosunek ilości zaadsorbowanej substancji do maksymalnej ilości jaka może ulec adsorpcji, K – stała równowagi adsorpcji, p – ciśnienie równowagowe argonu.

W zakresie niskich ciśnień stopień pokrycia rośnie w przybliżeniu liniowo z ciśnieniem, natomiast dla wyższych dąży asymptotycznie do pewnej wartości granicznej zwanej pojemnością monowarstwy ($\theta = 1$). Przykładowe izotermy dla różnych wartości K przedstawiono na poniższym diagramie:



- b) Przy jakiej wartości ciśnienia stopień pokrycia osiągnie wartość $\theta = 0,95$?
- c) Oszacuj efektywną powierzchnię zajmowaną przez atom argonu a następnie oblicz powierzchnię właściwą katalizatora (w m²/g katalizatora). Przyjmij dla uproszczenia, że struktura warstwy zaadsorbowanego argonu przypomina strukturę cieczy, którą z kolei można przybliżyć jedną ze struktur najgęstszego upakowania, tzw. regularną płasko centrowaną. Gęstość ciekłego argonu $d = 1,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Etap 2.

ZADANIE 3.

Model adsorpcji Langmuira

Adsorpcję pewnego węglowodoru A na powierzchni tlenku glinu można opisać równaniem izotermi Langmuira. Model adsorpcji Langmuira zakłada występowanie na powierzchni adsorbenta tzw. miejsc aktywnych, o które mogą konkurować cząsteczki różnych, zdolnych do adsorpcji substancji. W najprostszym ujęciu przyjmujemy, że są one równocenne i każde z nich może związać odwracalnie tylko jedną cząsteczkę adsorbentu. Oznacza to, że na powierzchni po wysyceniu wszystkich miejsc aktywnych może powstać maksymalnie tzw. monowarstwa (warstwa jednocząsteczkowa) adsorbentu. Model Langmuira nie przewiduje zatem adsorpcji wielowarstwowej. Stan równowagi adsorpcji węglowodoru A opisuje równanie analogiczne do równania prostej reakcji odwracalnej: $A + S \rightleftharpoons AS$ ze stałą równowagi K_A (zależną od temperatury):

$$K_A = \frac{[AS]}{p_A \cdot [S]}$$

gdzie: $[AS]$ – stężenie cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni w $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (pomiar powierzchni adsorbenta bywa kłopotliwy, więc dogodniej jest wyrażać tę wielkość w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbenta), p_A – ciśnienie równowagowe adsorbentu, $[S]$ – stężenie wolnych (niezajętych) miejsc aktywnych $[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}]$.

Należy zauważyć, że $[AS]/[S] = \theta_A / (1 - \theta_A)$, gdzie symbol θ_A oznacza stopień pokrycia powierzchni przez substancję A. Dalsze przekształcenia prowadzą do równania izotermi Langmuir'a:

$$\theta = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Poniżej podano kilka wartości ciśnień i odpowiadających im równowagowych stężeń węglowodoru A zaadsorbowanego na Al_2O_3 , w temperaturze $T = 453 \text{ K}$.

p_A [hPa]	12,5	50	200
$[AS]$ [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$]	0,010	0,025	0,040

Polecenia:

- Oblicz pojemność monowarstwy a_m , czyli maksymalne stężenie (w $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) zaadsorbowanej substancji oraz wartość stałej równowagi adsorpcji K_A (hPa^{-1}).
- Oblicz, wartość ciśnienia węglowodoru A (p_x), powyżej której stopień pokrycia zaadsorbowaną substancją praktycznie już nie rośnie ($\theta \geq 0,99$).
- Rozważ sytuację, gdy w badanym układzie będzie występował dodatkowo węglowódor B, który także ulega adsorpcji na Al_2O_3 zgodnie z modelem Langmuira:
 - podaj wyrażenia na stałe równowagi adsorpcji K_A i K_B .
 - wyprowadź wyrażenie na stopień pokrycia θ_A jako funkcję K_A , K_B , p_A , p_B .
 - oblicz stężenie zaadsorbowanego węglowodoru A $[AS]$ (w $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) odpowiadające ciśnieniu cząstkowemu $p_A = 200 \text{ hPa}$, jeżeli $p_B = 300 \text{ hPa}$; stała adsorpcji $K_B = 0,01 \text{ hPa}^{-1}$.

ZADANIE 4.**Badanie trwałości kompleksów metodą NMR**

Spektroskopia NMR znajduje zastosowanie w wyznaczaniu stałej trwałości kompleksu, w którym ligandy ulegają szybkiej wymianie. W takiej sytuacji przesunięcia sygnałów w widmie NMR pochodzących od jąder atomów biorących udział w kompleksowaniu ulegają uśrednieniu. Oznacza to, że obserwowane przesunięcie chemiczne, charakterystyczne dla jądra danego atomu, jest średnią ważoną przesunięć tego jądra w substancji w stanie wolnym i w stanie związanym z innym atomem. To średnie przesunięcie chemiczne, oznaczane zwykle jako δ_{obs} , jest proporcjonalne do ułamków molowych obu form: czystego receptora, x_r , oraz kompleksu, x_k , przy czym $x_r + x_k = 1$. Oznacza to, że w uśrednieniu przesunięć nie bierze udziału związek kompleksowany i w obliczeniu ułamków molowych nie uwzględnia się jego stężenia. Średnie przesunięcie chemiczne można więc opisać równaniem:

$$\delta_{\text{obs}} = x_r \delta_r + x_k \delta_k \quad (1)$$

δ_k jest przesunięciem chemicznym dla kompleksu, które przy wymianie szybkiej nie jest widoczne w widmie NMR i w analizie należy je traktować jako wielkość, którą trzeba wyznaczyć. Podobnie, nie jest znane stężenie kompleksu, x_k , i można je obliczyć dopiero po wyznaczeniu stałej równowagi reakcji tworzenia kompleksu, K .

Wykorzystując opisaną powyżej metodę wyznaczono stałą równowagi reakcji kompleksowania jonów sodu przez pewien eter koronowy, który oznaczmy symbolem E. Ustalono, że tworzący się kompleks ma postać jonu o stechiometrii Na_2E^{2+} . Pomiary przeprowadzono w temperaturze 23°C. Z widma NMR czystego eteru koronowego, który spełnia rolę receptora, wyznaczono charakterystyczne przesunięcie chemiczne $\delta_E = 3,520$ ppm. W badaniach kompleksu we wszystkich pomiarach utrzymywano stałe stężenie eteru koronowego $[\text{E}]_0 = 0,070$ mol/dm³. Wartości stężeń jonów sodu, $[\text{Na}^+]_0 = c$, występujących tu jako czynnik kompleksowany, oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne, δ_{obs} , podano w tabeli.

Wyjściowe stężenie jonów Na^+ c [mol/dm ³]	Obserwowane przesunięcie chemiczne δ_{obs} [ppm]
0,373	3,596
0,472	3,622
0,629	3,656
0,731	3,672
0,845	3,686

Polecenia:

- a) Podaj równanie stałej trwałości kompleksu Na_2E^{2+} , K.
- b) Podaj równanie opisujące zależność wypadkowego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych δ_{E} (dane) i δ_{K} (nieznane przesunięcie chemiczne kompleksu).
- c) Wyprowadź zależność różnicy przesunięć ($\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}$) od stałej trwałości kompleksu, K, i stężenia całkowitego jonów Na^+ , c.
- d) Wykonaj przekształcenie równania z polecenia c) tak, aby uzyskać liniową zależność: $1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}})$ od $1/c^2$.
- e) Oblicz z danych zadania odpowiednie odwrotności i narysuj (na zwykłym kratkowanym papierze) przybliżony wykres $1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}) = f(1/c^2)$. Z dwóch punktów najlepiej reprezentujących powyższą liniową zależność oblicz współczynnik kierunkowy prostej, a, oraz współrzędną punktu przecięcia prostej z osią rzędnych, b.
- f) Z wyznaczonych parametrów a i b oblicz stałą trwałości kompleksu K, oraz przesunięcie chemiczne kompleksu Na_2E^{2+} , δ_{K} .

W rozwiązaniu zadania proponujemy stosowanie następujących oznaczeń:

c_{K} – stężenie kompleksu,

$[\text{E}]_0$ – stężenie początkowe eteru koronowego,

$[\text{E}]$ – stężenie eteru koronowego w stanie równowagi,

$[\text{Na}^+]_0$ – stężenie całkowite jonów sodu (dla uproszczenia zapisu $[\text{Na}^+]_0 = c$),

$[\text{Na}^+]$ – stężenie jonów sodu w stanie równowagi.

Wskazówka: W warunkach zadania można zastosować przybliżenie: $c \gg c_{\text{K}}$.

Etap 3.

ZADANIE 5.

Badanie stechiometrii i trwałości kompleksów metodą NMR. Zastosowanie przybliżeń w warunkach granicznych

Zadanie 4. dotyczyło zdolności eterów koronowych do kompleksowania jonów metali. Obecnie przedstawiamy wyniki badania metodą ^1H NMR reakcji tworzenia kompleksu eteru koronowego 12-korona-4 (oznaczanego jako **12C4**), z kationem Na^+ wprowadzanym do układu w postaci tiocyjanianu sodu, **NaSCN**.

Przeprowadzono trzy niezależne eksperymenty: pierwszy i drugi w temperaturze 23°C , a trzeci w temperaturze -50°C . W dwóch pierwszych eksperymentach rejestrowano widma przy zmiennym stężeniu NaSCN i obserwowano jeden uśredniony sygnał pochodzący zarówno od cząsteczek skompleksowanych jak i od wolnego eteru. Przesunięcie chemiczne sygnału, δ_{obs} ,

zależało od stosunku stężeń jonów sodu $[\text{Na}^+]_0$ i eteru koronowego $[\text{E}]_0$. Występujący uśredniony sygnał świadczy o tym, że reakcja kompleksowania jest tzw. reakcją wymiany szybkiej.

Przypominamy, że dla takich reakcji, obserwowane przesunięcie chemiczne, δ_{obs} , jest średnią charakterystycznych przesunięć chemicznych ligandu, δ_{E} , oraz kompleksów, $\delta_{\text{E}_n\text{M}}$, pomnożonych przez odpowiednie stosunki stężenia ligandów niezwiązanych oraz związanych w kompleksach do całkowitego stężenia ligandów w układzie. Zapisując ogólny wzór kompleksu jako E_nM (gdzie E oznacza eter a M, jon metalu) możemy tę zależność przedstawić następująco:

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{[\text{E}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{E}} + \frac{[\text{EM}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{EM}} + 2 \cdot \frac{[\text{E}_2\text{M}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{E}_2\text{M}} + 3 \cdot \frac{[\text{E}_3\text{M}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{E}_3\text{M}} + \dots \quad (1)$$

Całkowite stężenie ligandów w układzie $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{EM}] + 2 \cdot [\text{E}_2\text{M}] + 3 \cdot [\text{E}_3\text{M}] + \dots$

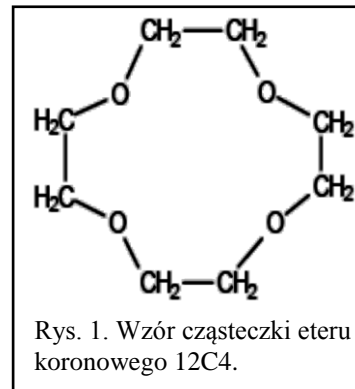
Eksperyment 1: Z widma NMR czystego eteru koronowego wyznaczono charakterystyczne przesunięcie chemiczne $\delta_{\text{E}} = 2,761$ ppm. Następnie do roztworu eteru 12C4 (w deuterowanym metanolu CD_3OD) o stężeniu $[\text{E}]_0 = 0,219$ mol/dm³, dodawano niewielkie ilości stałego tiocyjanianu sodu i rejestrowano przesunięcie chemiczne, δ_{obs} , w funkcji stosunku całkowitych

stężeń $\frac{[\text{NaSCN}]}{[\text{12C4}]}$. Wyniki pomiarów

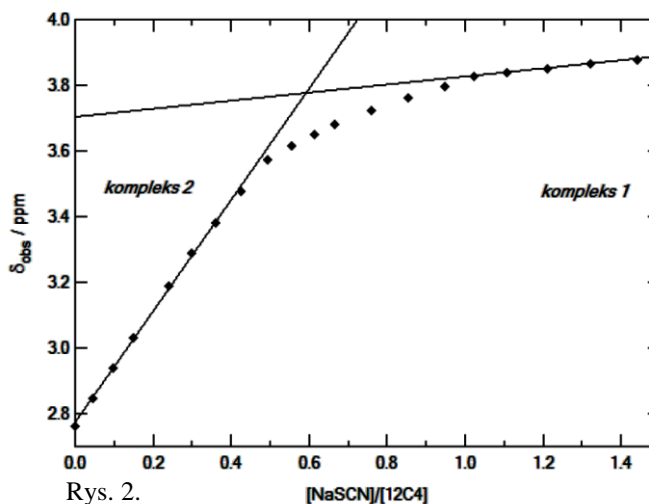
pokazano na Rys. 2 i dodatkowo, dane dla punktów z zakresu liniowości tj.

przy $\frac{[\text{NaSCN}]}{[\text{12C4}]} \leq 0,3$ podano w Tabeli 1.

Punkty eksperymentalne układają się wzdłuż krzywej wykazującej dwa charakterystyczne załamania, świadczące o obecności w układzie dwóch kompleksów, k1 i k2, o różnej stechiometrii i różnych sumarycznych stałych tworzenia kompleksu z jonu metalu i eteru, β_n . Na podstawie podanego wykresu można ustalić stechiometrię dwóch powstających i pozostających w równowadze kompleksów.



Rys. 1. Wzór cząsteczki eteru koronowego 12C4.



Rys. 2.

$[\text{NaSCN}]/[\text{12C4}]$

Tabela 1. Wyniki eksperymentu 1: [E] ₀ = 0,219 mol/dm ³	
$\frac{[\text{NaSCN}]}{[\text{12C4}]}$	δ_{obs} [ppm]
0	2,761
0,045	2,846
0,096	2,937
0,150	3,025
0,240	3,190
0,300	3,282

Eksperyment 2: We wszystkich pomiarach utrzymywano stałe stężenie początkowe eteru koronowego [E]₀ = 0,050 mol/dm³, a stężenie tiocyjanianu było zmienne, ale dużo większe od stężenia powstającego kompleksu. Wartości stężeń jonów sodu, c, oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne, δ_{obs} , podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki eksperymentu 2: [E] ₀ = 0,050 mol/dm ³	
Stężenie całkowite jonów Na ⁺ c [mol/dm ³]	Obserwowane przesunięcie chemiczne δ_{obs} [ppm]
0,204	4,437
0,271	4,558
0,359	4,660
0,495	4,757
0,646	4,821
0,768	4,856

Eksperyment 3: W temperaturze -50°C zmierzono ponownie widmo czystego eteru 12C4, po czym dodano niewielką ilość NaSCN i ponownie zarejestrowano widmo. Zaobserwowano wyraźnie rozdzielone piki eteru i kompleksu (nie zachodzi tu reakcja wymiany szybkiej). Okazało się, że przesunięcie chemiczne czystego eteru praktycznie nie zmieniło się z obniżeniem temperatury. Można zatem przyjąć, że przesunięcie chemiczne kompleksu k2 trwałego w warunkach dużego nadmiaru eteru jest takie samo w temperaturze 23°C , jak i przy -50°C , i wynosi $\delta_{\text{k2}} = 4,575$ ppm.

Korzystając z wyników trzech powyżej opisanych doświadczeń należy określić stechiometrię powstających w układzie kompleksów, obliczyć ich stałe trwałości oraz charakterystyczne przesunięcie chemiczne kompleksu k1, postępując według podanych niżej poleceń.

W rozwiązaniu należy przyjąć następujące oznaczenia głównych wielkości występujących w zadaniu:

[E]₀ – stężenie całkowite eteru koronowego, stałe w trakcie eksperymentów,

[Na⁺] = c – stężenie całkowite jonów sodu, zmienne w trakcie miareczkowania,

δ_{E} – przesunięcie chemiczne czystego eteru koronowego 12C4,

$\delta_{\text{k1}}, \delta_{\text{k2}}$ – przesunięcia chemiczne dwóch kompleksów,

$c_{\text{k1}}, c_{\text{k2}}$ – stężenia odpowiednich kompleksów, E_nM, w stanie równowagi.

Dla uproszczenia zapisu równań można też wprowadzić oznaczenia:

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}$$

$$\Delta\delta_{\text{k1}} = \delta_{\text{k1}} - \delta_{\text{E}}$$

$$\Delta\delta_{\text{k2}} = \delta_{\text{k2}} - \delta_{\text{E}}$$

Polecenia:

- Na podstawie wykresu na Rys. 2. określ współczynniki stechiometryczne powstających kompleksów. Uzasadnij odpowiedź krótkim komentarzem.
- Podaj równania reakcji zachodzących w układzie oraz wyrażenia na stałe trwałości kompleksów, zapisując je w postaci zawierającej stężenia początkowe eteru, $[E]_0$, i jonów sodu, c .
- Z odpowiednich równań wyznacz stężenia kompleksów c_{k1} i c_{k2} wprowadzając uproszczenia zaproponowane we wskazówce 1.
- Podaj równanie opisujące zależność uśrednionego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych eteru, δ_E (dane), oraz dwóch kompleksów: δ_{k1} (należy je traktować jako niewiadomą) i δ_{k2} (dane). Przedstaw równanie jako zależność odpowiednich różnic przesunięć chemicznych, czyli $\Delta\delta_{obs}$, $\Delta\delta_{k1}$ i $\Delta\delta_{k2}$. Zapisz dwa równania w dwóch postaciach odpowiadających przypadkom granicznym, wprowadzając odpowiednie stężenia kompleksów wyznaczone w poleceniu c).
- Z uproszczonego równania z polecenia d) dla przypadku granicznego $[E]_0 \gg c$ oblicz β_2 wyznaczając nachylenie prostej $(\delta_{obs} - \delta_E) = f(c)$ z wybranych dwóch punktów z Tabeli 1. i korzystając ze znanej wartości δ_{k2} (patrz wskazówka 2.).
- Rozwiąż równanie z polecenia d) w granicy wysokich stężeń Na^+ (c), przekształcając je tak, aby uzyskać liniową zależność $\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_E}$ od $\frac{1}{c}$. Oblicz wartości stałych β_1 i δ_{k1} (patrz wskazówka 3.).

Wskazówki:

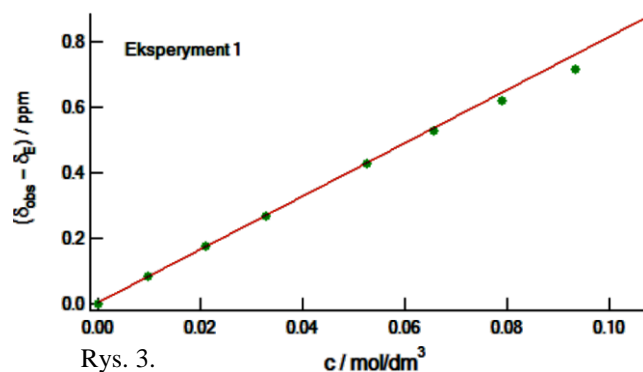
- Równania na stałe równowagi można uprościć, jeżeli warunki eksperymentu mogą być traktowane jako graniczne.

W eksperymencie 1: $[E]_0 \gg c$, więc równowaga jest silnie przesunięta w kierunku kompleksu k_2 , i możemy przyjąć, że $[E]_0 \gg c_{k2} \gg c_{k1} \approx 0$.

W eksperymencie 2: $[E]_0 \ll c$, więc równowaga jest silnie przesunięta w kierunku kompleksu k_1 i zakładamy, że $c \gg c_{k1} \gg c_{k2} \approx 0$.

Odpowiednie przybliżenia najlepiej wprowadzić wyznaczając wartości c_{k1} i c_{k2} w funkcji stałych trwałości kompleksów β_1 i β_2 .

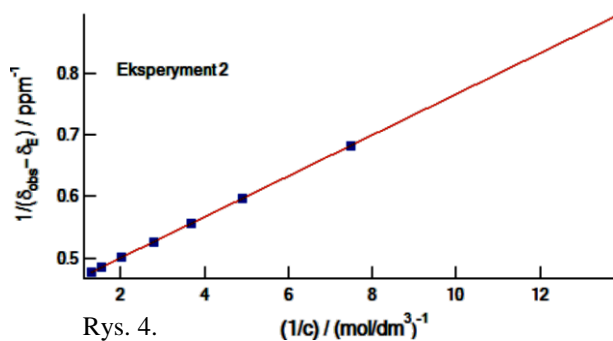
- Rys. 3. pokazuje liniową zależność $(\delta_{obs} - \delta_E)$ od c w granicy $[E]_0 \gg c$. Rysunek ma ułatwić wybór punktów, których współrzędne pozwolą obliczyć nachylenie prostej.



Rys. 3.

3. W granicy dużych stężeń jonów Na^+ ($[\text{E}]_0 \ll c$), w celu rozwiązania zadania konieczne jest „zlinearyzowanie” zależności odpowiedniej różnicy przesunięć chemicznych ($\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}$) od zmieniającego się stężenia $[\text{Na}^+] = c$. Zależność $\frac{1}{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}}$ od $\frac{1}{c}$ powinna być liniowa

$\frac{1}{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}} = a \cdot \frac{1}{c} + b$ w granicy dużych wartości stosunku $\frac{c}{[\text{E}]_0}$, czyli w warunkach eksperymentu 2. Rys. 4 przedstawia tę zależność wykreśloną z danych z Tabeli 2.



Rys. 4.