



LABORATORIUM TAJEMNIC

REPETYTORIUM DLA NAUCZYCIELI CHEMII

Nowoczesne metody nauczania chemii analitycznej -
zagadnienia maturalne w teorii i zadaniach.

Pod redakcją
prof. dr hab. inż. Małgorzaty Iwony Szykowskiej-Jóźwik



Zespół autorski

dr inż. Jolanta Kolińska (UV-Vis)

dr inż. Monika Kopeć (IR)

dr inż. Barbara Pacholczyk-Sienicka (NMR)

dr inż. Anita Raducka (TG)

dr inż. Tomasz Sierański (konduktometria)

dr inż. Marcin Świątkowski (konduktometria)

Konsultant merytoryczny repetytorium

dr Krzysztof Klimaszewski

Łódź, 2025 r.

ISBN: 978-83-67934-82-4



Spis treści

| | |
|--|----|
| Słowo wstępne..... | 4 |
| 1. Podstawy fizyczne spektroskopii UV-Vis..... | 6 |
| 1.1. Widma absorpcyjne w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego | 9 |
| 1.1.1. Prawo Lamberta-Beera..... | 10 |
| 1.1.2. Rodzaje przejść elektronowych..... | 10 |
| 1.1.3. Chromofory i auksochromy | 11 |
| 1.2. Barwa i częstotliwość pochłanianego światła..... | 13 |
| 1.3. Przykłady do rozwiązania..... | 14 |
| 1.4. Zadania do samodzielnego rozwiązania | 18 |
| 1.5. Literatura..... | 23 |
| 2. Promieniowanie podczerwone – IR..... | 24 |
| 2.1. Informacja do wszystkich poniższych zadań | 30 |
| 2.2. Przykłady do rozwiązania..... | 31 |
| 2.3. Zadania do samodzielnego rozwiązania | 37 |
| 2.4. Literatura:..... | 42 |
| 3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)..... | 43 |
| 3.1. Wstęp teoretyczny | 44 |
| 3.2. Do czego w spektroskopii NMR potrzebne jest pole magnetyczne? | 44 |
| 3.3. Elementy widma NMR i zawarte w nim informacje strukturalne..... | 46 |
| 3.4. Przykłady do rozwiązania..... | 50 |
| 3.5. Zadania do samodzielnego rozwiązania | 58 |
| 3.6. Literatura..... | 66 |
| 4. Termograwimetria | 67 |
| 4.1. Wprowadzenie - Co to jest Termograwimetria (TGA)? | 68 |
| 4.1.1. Aparatura – Termowaga..... | 68 |
| 4.1.2. Przygotowanie próbek do analizy TG | 68 |
| 4.2. Rodzaje tygli i ich właściwości | 69 |
| 4.2.1. Rola tygla w analizie TGA | 69 |
| 4.2.2. Rodzaje tygli..... | 69 |
| 4.3. Interpretacja krzywych TGA | 70 |
| 4.3.1. Wynik Pomiaru - Krzywa TGA..... | 70 |



| | | |
|--------|---|-----|
| 4.3.2. | Substancja kalibrująca-monohydrat szczawianu wapnia $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 70 |
| 4.3.3. | Derywatywacja TG/DTG | 70 |
| 4.3.4. | Prędkość podgrzewania próbki | 71 |
| 4.4. | Zastosowania i połączenie z innymi technikami | 72 |
| 4.4.1. | Główne zastosowania TGA | 72 |
| 4.4.2. | Techniki łączone TG-MS, TG-DSC | 72 |
| 4.5. | Przykłady do rozwiązania | 73 |
| 4.6. | Zadania do samodzielnego rozwiązania | 78 |
| 5. | Konduktometria | 85 |
| 5.1. | Wstęp literaturowy | 86 |
| 5.1.1. | Czym jest konduktometria? | 86 |
| 5.1.2. | Podstawowe pojęcia, prawa i wzory | 86 |
| 5.2. | Od czego zależy przewodnictwo roztworów? | 88 |
| 5.2.1. | Stężenie elektrolitu | 88 |
| 5.2.2. | Temperatura | 88 |
| 5.2.3. | Rodzaj elektrolitu i rozpuszczalnika | 88 |
| 5.3. | Zastosowanie konduktometrii | 89 |
| 5.3.1. | Konduktometria bezpośrednia | 89 |
| 5.3.2. | Miareczkowanie konduktometryczne | 89 |
| 5.4. | Przykłady do rozwiązania | 90 |
| 5.5. | Zadania do samodzielnego rozwiązania | 97 |
| 5.6. | Literatura | 106 |



Słowo wstępne

Drodzy Nauczyciele i Uczniowie,

Oddajemy w Wasze ręce repetytorium „Nowoczesne metody chemii analitycznej – zagadnienia maturalne w teorii i zadaniach”, stworzone z myślą o uczniach przygotowujących się do egzaminu maturalnego z chemii, ze szczególnym uwzględnieniem metod instrumentalnych. Ta książka to nie tylko zbiór wiedzy – to praktyczne kompendium, które łączy teorię z bogatym zestawem zadań obliczeniowych i jakościowych. Opracowanie to, bazując na rzeczywistych danych pomiarowych, prowadzi czytelnika krok po kroku przez tok rozumowania analityka. Uczy, jak świadomie interpretować widma i krzywe pomiarowe, dobierać odpowiednie wzory, oszacować niepewność oraz weryfikować uzyskane wyniki. Dzięki temu nauka chemii analitycznej staje się pasjonującą podróżą w świat danych, w której każdy pomiar i wynik odświeżają uporządkowany tok myślenia i naukową dokładność.

Repetytorium obejmuje pięć technik analitycznych: spektroskopię UV-Vis, IR i NMR, termogravimetrię (TGA) oraz konduktometrię. Każdy rozdział zaczyna się krótkim wprowadzeniem teoretycznym, skoncentrowanym na najważniejszych aspektach potrzebnych na starcie – fizycznych podstawach zjawiska, kluczowych definicjach i zależnościach – a następnie przechodzi do rozwiązywanych przykładów ilustrujących tok rozumowania. Dalsza część zawiera zestaw zadań do samodzielnego rozwiązania wraz z odpowiedziami, umożliwiającymi bieżącą ocenę postępów i korektę ewentualnych błędów. Całość uzupełniają zwięzła literatura wskazująca kierunki dalszego pogłębiania wiedzy.

Publikacja powstała w ramach projektu „Laboratorium Tajemnic”, realizowanego wspólnie przez Fundację Politechniki Łódzkiej i Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej. To program edukacyjny dla szkół, który łączy nowoczesną infrastrukturę Alchemium z dydaktyką opartą na doświadczeniu i rozwiązywaniu problemów. W jego ramach odbywają się: warsztaty „AL-Chemika” dla klas VI–VIII szkoły podstawowej, podczas których uczniowie przez trzy godziny eksperymentują w małych zespołach; gra terenowa „*Chemical Express*” dla szkół średnich, która zamienia naukę w zdrową rywalizację; konferencja dla nauczycieli, zaplanowana na 18 listopada 2025 roku, poświęcona nowoczesnym metodom kształcenia i pracy z technikami analitycznymi. Repetytorium, które oddajemy w Państwa ręce, stanowi integralny element programu – jego logiczne dopełnienie, zaprojektowane tak, by harmonijnie wspierać proces uczenia i pogłębiania wiedzy.

Zależy nam, aby książka pełniła rolę wszechstronnego narzędzia dydaktycznego — wspierała codzienne lekcje, pracę w kołach naukowych, zajęciach wyrównawczych, przygotowaniach do olimpiad oraz samodzielnej nauce ucznia. Zadania zostały starannie opracowane tak, by kształcić umiejętność interpretacji danych eksperymentalnych, pogłębiać rozumienie zjawisk chemicznych, rozwijać kompetencje obliczeniowe oraz wzmacniać inżynierski sposób myślenia — od świadomego stosowania wzorów, przez ocenę jakości

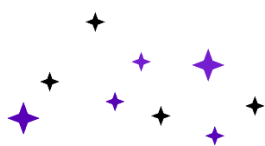


wyników, aż po kryteria ich poprawności. Wierzymy, że kontakt z metodami instrumentalnymi, nawet w podstawowym zakresie, pozwala zbudować spójne i praktyczne wyobrażenie o chemii jako nauki ilościowej, precyzyjnej i bliskiej rzeczywistości laboratoryjnej, a nauczycielom daje narzędzie do prowadzenia rozmów o nowoczesnej analityce w kontekście wymagań maturalnych.

Repetytorium stanowi kompleksowe wsparcie zarówno dla ucznia, który chce zrozumieć i opanować metody chemii analitycznej przygotowując się do egzaminu maturalnego, jak i dla nauczyciela, który szuka skutecznego narzędzia dydaktycznego bazującego na realnych danych i logicznym podejściu.

Powstanie repetytorium było możliwe dzięki dofinansowaniu Ministerstwa Edukacji Narodowej w ramach programu „Odkrywcy”, za co składamy serdeczne podziękowania.

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska-Jóźwik

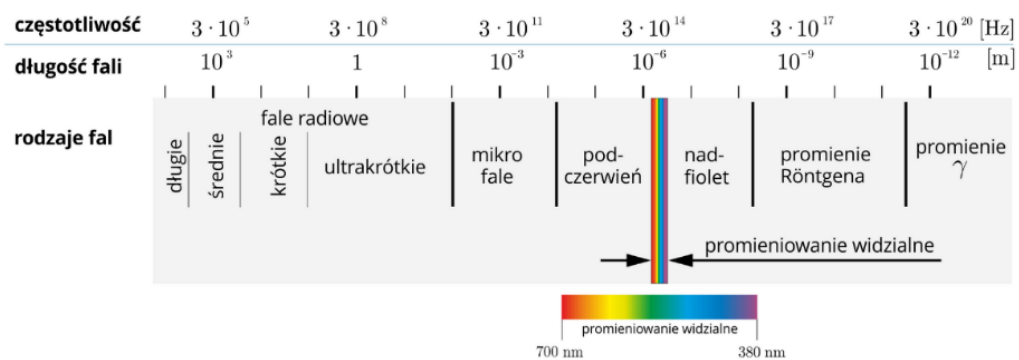


Podstawy fizyczne spektroskopii UV-Vis



Spektroskopia bada oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią. Oddziaływanie to może polegać na absorpcji (pochłanianiu energii promieniowania przez materię) oraz emisji (oddawaniu energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego). Promieniowanie elektromagnetyczne jest formą energii rozchodzącą się w przestrzeni w postaci fal elektromagnetycznych. Składa się z oscylujących, prostopadłych pól elektrycznego i magnetycznego, rozchodzących się z prędkością światła $c = 3,00 \times 10^8$ m/s.

Promieniowanie to obejmuje szeroką skalę długości fal – od bardzo krótkofalowego promieniowania gamma, aż po długofalowe fale radiowe (Rys. 1.1). W zależności od długości fali, promieniowanie elektromagnetyczne ma różne właściwości fizyczne i oddziałuje w różny sposób z materią.



Rysunek 1.1. Widmo elektromagnetyczne

W zakresie spektroskopii UV-Vis największe znaczenie mają drgania elektromagnetyczne o następujących długościach fal: 200–400 nm (ultrafiolet – UV), 400–800 nm (światło widzialne – Vis). Podczas pochłaniania światła przez atom lub cząsteczkę dochodzi do przejścia elektronów z poziomu energetycznego podstawowego E_0 do poziomu wzbudzonego E_1 . W wyniku tego energia wewnętrzna układu zwiększa się o wartość:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

gdzie: ΔE – różnica energii między poziomami (energia fotonu) [J],

h – stała Plancka ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s),

ν – częstość drgań elektromagnetycznych (s^{-1} lub Hz).

Oznacza to, że energia fotonu jest proporcjonalna do częstości fali świetlnej – im większa częstość, tym większa energia. Ponieważ promieniowanie elektromagnetyczne można opisać zarówno poprzez częstość ν , jak i długość fali λ , obie te wielkości łączy równanie:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

gdzie: ν – częstość drgań elektromagnetycznych (s^{-1} lub Hz),

c – prędkość światła ($3,00 \times 10^8$ m/s),

λ – długość fali (m).



Łącząc oba wzory, otrzymujemy:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Powyższe równanie pokazuje, że energia fotonu jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali. Promieniowanie o krótszej długości fali (np. w zakresie UV) niesie większą energię, a promieniowanie o dłuższej długości fali (np. w zakresie czerwonym) – mniejszą energię. W spektroskopii UV-Vis długość fali jest najczęściej wyrażana w nanometrach ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).



1.1. Widma absorcyjne w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego

Widmo UV-Vis to wykres przedstawiający, jak dana substancja pochłania promieniowanie elektromagnetyczne o różnych długościach fal w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego, co odzwierciedla elektroniczne właściwości tej substancji. Widmo UV-Vis dostarcza informacji na temat struktury elektronowej cząsteczki (przejścia elektronowe), obecności grup chromoforowych (części cząsteczki odpowiedzialnych za absorpcję światła), stężenia substancji (wg prawa Lamberta-Beera).

Widmo UV-Vis pokazuje, jak zmienia się absorbancja (A) lub transmitancja (T) w funkcji długości fali (λ). Gdy światło przechodzi przez próbkę lub jest od niej odbijane, ilość pochłoniętego światła jest różnicą między promieniowaniem padającym (I_0) a promieniowaniem przepuszczonym (I). Ilość pochłoniętego światła jest wyrażana jako transmitancja lub absorbancja.

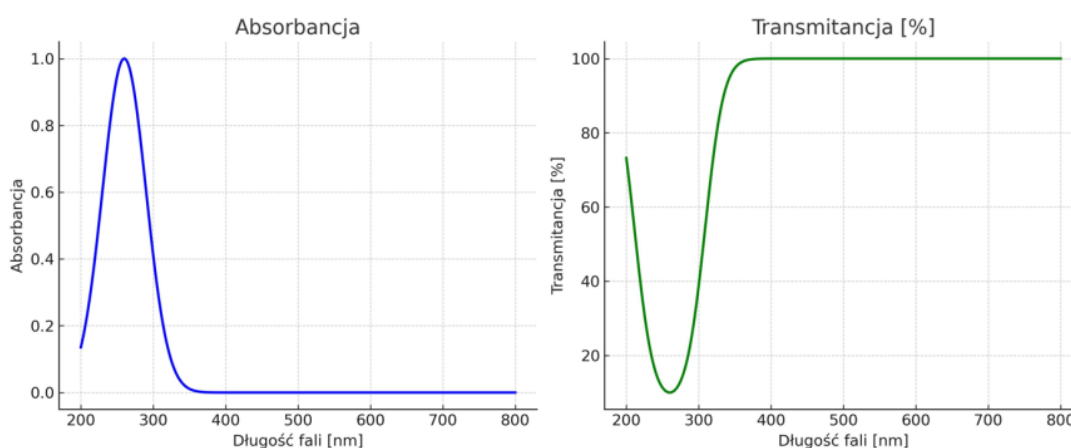
Transmitancja, czyli światło przechodzące przez próbkę, jest zwykle podawana w procentach i jest definiowana w następujący sposób:

$$T = I / I_0 \quad \text{lub} \quad \%T = I / I_0 \times 100$$

Absorbancja definiowana jest logarytmicznie:

$$A = -\log T$$

W większości zastosowań stosuje się wartości absorbancji, ponieważ zależność między absorbancją a stężeniem i długością drogi jest zazwyczaj liniowa (zgodnie z prawem Lamberta-Beera). Wykresy przedstawiające zależność absorbancji lub transmitancji od długości fali światła (Rys. 1.2) umożliwiają identyfikację pasm absorpcyjnych i stanowią podstawę interpretacji danych spektroskopowych.



Rysunek 1.2. Zależność absorbancji lub transmitancji od długości fali

Typowy wykres absorbancji zawiera jedno lub więcej maksimumów absorpcyjnych (λ_{\max}) – czyli długości fal, przy których pochłanianie światła przez próbkę jest największe. W tych samych miejscach transmitancja osiąga minimum.





1.1.1. Prawo Lamberta-Beera

W spektroskopii UV-Vis, prawo absorpcji znane jako prawo Lamberta-Beera opisuje zależność między ilością światła pochłanianego przez substancję a jej stężeniem w roztworze. Na podstawie tego prawa możliwe jest oznaczanie stężeń substancji absorbujących światło. Prawo Lamberta-Beera wyraża się równaniem:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

gdzie:

A – absorbancja (wymiar bez jednostki),

ε – molowy współczynnik absorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

c – stężenie roztworu (mol/dm^3),

l – długość drogi optycznej (cm), czyli szerokość kuwety, przez którą przechodzi światło.

Prawo Lamberta-Beera obowiązuje jedynie w określonych warunkach. Badany roztwór musi być jednorodny i przezroczysty, aby promieniowanie mogło swobodnie przechodzić przez próbkę bez rozpraszania na cząstkach stałych czy pęcherzykach gazu. Istotny jest również brak oddziaływań pomiędzy cząsteczkami absorbującymi, takich jak asocjacja, dysocjacja czy reakcje chemiczne, które mogłyby zmieniać stężenie formy pochłaniającej promieniowanie. Prawo to spełnione jest tylko w ograniczonym zakresie stężeń, ponieważ przy wyższych stężeniach pojawiają się odchylenia od liniowości spowodowane m.in. oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, zmianami współczynnika załamania światła oraz ograniczeniami aparatury pomiarowej.

1.1.2. Rodzaje przejść elektronowych

W cząsteczkach elektrony zajmują określone poziomy energetyczne zwane orbitalami molekularnymi, które powstają w wyniku nakładania się orbitali atomowych atomów tworzących cząsteczkę. Orbitale molekularne różnią się energią i funkcją w cząsteczce, a ich podstawowe rodzaje to: orbitale wiążące (σ , π), które odpowiadają za stabilizację cząsteczki i charakteryzują się najniższą energią (orbitale σ powstają z nakładania się orbitali wzdłuż osi wiązania np. w wiązaniach pojedynczych, a orbitale π tworzą się poprzez boczne nakładanie orbitali w wiązaniach wielokrotnych). Orbitale niewiążące (n) związane są z wolnymi parami elektronowymi obecnymi na heteroatomach, takich jak O, N, S; mają energię wyższą niż orbitale wiążące, ale niższą niż antywiążące. Orbitale antywiążące (σ^* , π^*) mają najwyższą energię spośród wszystkich orbitali molekularnych. Obsadzenie ich przez elektrony prowadzi do osłabienia lub destabilizacji wiązania chemicznego. Wzbudzenie elektronu w spektroskopii UV-Vis polega na przeniesieniu go z orbitalu o niższej energii (wiążącego σ , π lub niewiążącego n) na orbital antywiążący (σ^* , π^*). Rodzaj przejścia elektronowego zależy od typu wiązań chemicznych w cząsteczce i determinuje charakterystyczne pasma absorpcji obserwowane w widmach.



Tabela 1.1. Typy przejść elektronowych

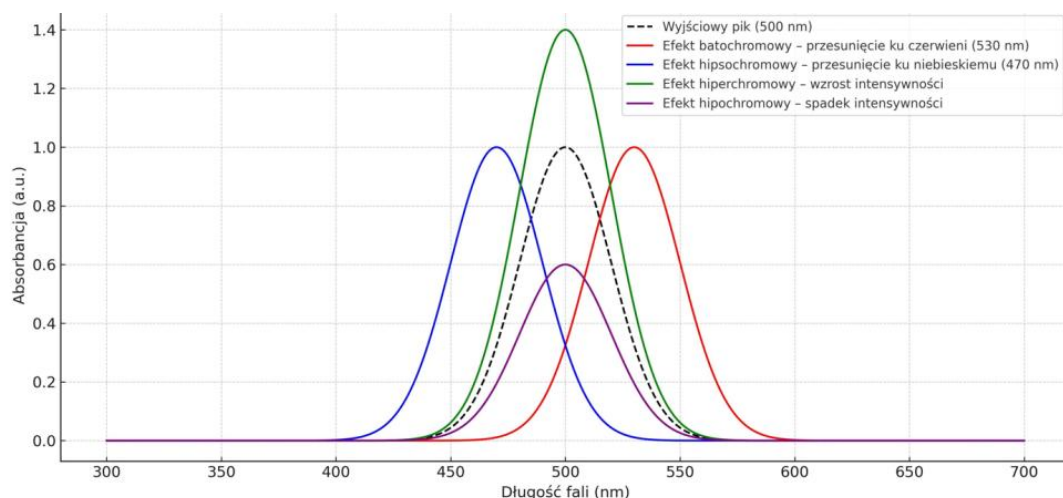
| Typ przejścia | Opis | Przykłady związków | Intensywność |
|-------------------------------|---|---|---------------------------------|
| $\pi \rightarrow \pi^*$ | przejście elektronu z orbitalu wiążącego π na antywiązący π^* | Związki aromatyczne, związki nienasycone–alkeny | Wysoka (180-400 nm) |
| $n \rightarrow \pi^*$ | przejście z niewiążącego orbitalu (np. z wolnej pary elektronowej tlenu lub azotu) na orbital antywiązący π^* | Aldehydy, ketony, estry, aminy | Średnia (250-350 nm) |
| $n \rightarrow \sigma^*$ | przejście z niewiążącego orbitalu na orbital antywiązący σ^* | Halogenki, aminy | Niska (<200 nm) |
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | przejście z orbitalu wiążącego σ na orbital antywiązący σ^* | Związki nasycone–alkany, alkohole | Zwykle w głębokim UV (< 180 nm) |

Najłatwiej wzbudzić elektrony znajdujące się na orbitalach π oraz niewiążących (n), ponieważ posiadają one stosunkowo wysoką energię w stanie podstawowym. Oznacza to, że do ich przeniesienia na orbital antywiązący (π^* lub σ^*) potrzebna jest mniejsza energia niż w przypadku elektronów wiążących σ . Z tego powodu związki organiczne zawierające sprzężone wiązania podwójne (np. dieny, związki aromatyczne) oraz heteroatomy z wolnymi parami elektronowymi (O, N, S) charakteryzują się silną absorpcją promieniowania w zakresie UV-Vis.

1.1.3. Chromofory i auksochromy

Chromofory czyli nośniki barwy (z greck. – *chroma* – barwa, *foreo* - noszę) to ugrupowania cząsteczek odpowiedzialne za absorpcję światła, które zwykle zawierają sprzężone wiązania wielokrotne (np. układy wiązań podwójnych $-C=C-C=C-$), atomy z wolnymi parami elektronowymi (np. tlen, azot) lub pierścienie aromatyczne. Obecność chromoforu powoduje charakterystyczne pasmo absorpcji przy pewnej długości fali λ_{max} . Chromofory ze względu na różny charakter przejść elektronowych dzieli się na dwie grupy: ugrupowania zawierające wiązania wielokrotne węgiel-węgiel (przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$) np. alkenowe, acetylenowe oraz ugrupowania zawierające wiązania wielokrotne węgiel-heteroatom mający wolną parę elektronową (przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) np. azowe, karbonylowe, karboksylowe. Inne rodzaje chromoforów to kompleksy metali przejściowych i ich jony. Cząsteczki pozbawione chromoforów (np. woda, eter, alkohole) nie absorbują promieniowania powyżej 160 nm, dlatego mogą służyć jako rozpuszczalniki w spektroskopii UV-Vis.

Auksochromy czyli wzmacniacze barwy (z greck. *aukso* – pomagam, zwiększam) to grupy funkcyjne, które nie absorbują światła same, ale zmieniają gęstość elektronową w chromoforze, przez co modyfikują jego właściwości absorpcyjne. Zmiana ta wpływa na energię przejść elektronowych, a co za tym idzie – na barwę. Wprowadzanie auksochromów do cząsteczki powoduje następujące zmiany w widmie UV-Vis (Rys. 1.3): zwiększenie intensywność absorpcji (efekt hiperchromowy), zmniejszenie intensywność absorpcji (efekt hipochromowy), przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku większych długości fali (efekt batochromowy), przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku krótszych długości fal (efekt hipsochromowy). Do typowych auksochromów zaliczamy: $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-Cl$, $-NO_2$, $-NO$, $-SH$.



Rysunek 1.3. Zmiany absorbancji w funkcji długości fali

Każdy chromofor charakteryzuje się typowym zakresem długości fal, w którym obserwuje się maksimum absorpcji (λ_{\max}). Obecność pasma absorpcji przy danej długości fali może więc stanowić wskaźnik obecności określonej grupy funkcyjnej w badanej cząsteczce. Należy jednak pamiętać, że położenie maksimum absorpcji nie jest wartością stałą. Zależy ono od środowiska molekularnego chromoforu, rozpuszczalnika, w którym próbka jest rozpuszczona, pH roztworu (jonizacja grup funkcyjnych zmienia charakter przejść elektronowych). Dlatego interpretując widmo należy zawsze uwzględniać warunki pomiaru. W tabeli poniżej przedstawiono przykładowe chromofory oraz odpowiadające im zakresy długości fal ich maksimum absorpcji.

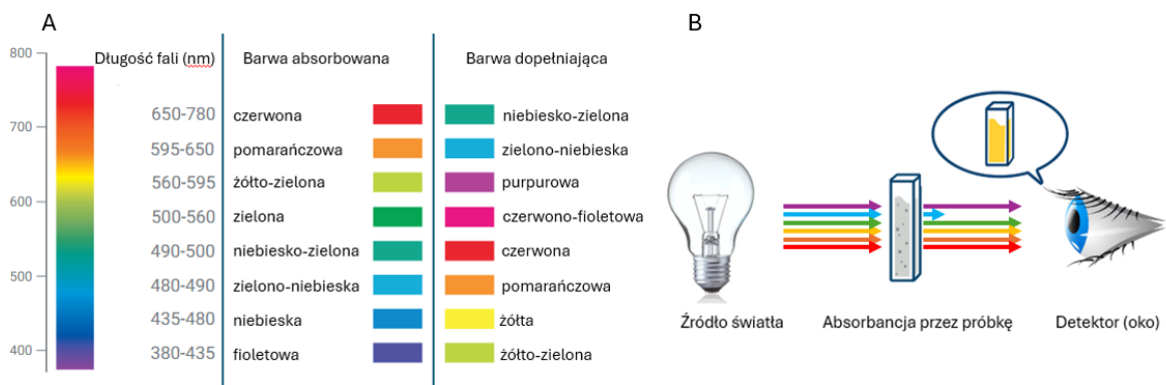
Tabela 1.2. Przykładowe chromofory oraz odpowiadające im zakresy długości fal

| Chromofor | Typ przejścia | Zakres λ_{\max} (nm) | Intensywność pasm | Formuła | Przykład | λ_{\max} (nm) |
|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|
| Karbonyłowy (keton) | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 195-210 | silne | $RR'C=O$ | aceton | 271 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 270-280 | słabe | | | |
| Karbonyłowy (aldehyd) | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 190-200 | silne | $RHC=O$ | aldehyd octowy | 293 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 280-290 | słabe | | | |
| Karboksyłowy | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 200-210 | silne | $RCOOH$ | kw酸 octowy | 204 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 280-290 | słabe-średnie | | | |
| Amid | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 200-220 | silne | $RCONH_2$ | acetamid | 208 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 250-280 | słabe, zależne od pH | | | |
| Etylen | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180-190 | słabe | $RCH=CHR$ | etylen | 193 |
| Acetylen | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180-190 | słabe | $RC \equiv CR$ | acetylen | 173 |
| Nitryl | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180-190 | bardzo słabe | $RC=N$ | acetonitryl | <160 |
| Nitro | $n \rightarrow \pi^*$ | 270-320; | silne, przesunięcia bathochromowe | RNO_2 | nitrometan | 271 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 350-370 | | | | |



1.2. Barwa i częstotliwość pochłanianego światła

Charakterystyczną cechą ludzkiego wzroku jest zdolność do odbierania wrażeń barwnych w wyniku działania promieni świetlnych o różnych długościach fal. Światło białe (bezbabarwne) powstaje w wyniku jednoczesnego oddziaływania promieni w zakresie ok. 380–780 nm. Natomiast światło monochromatyczne, obejmujące wąski zakres długości fal, wywołuje wrażenie barwy, której rodzaj jest ściśle zależny od długości fali promieniowania. Przybliżone granice długości fal światła widzialnego i odpowiadające im wrażenia barw przedstawiono na Rys. 1.4A. Zdolność ludzkiego oka do odbioru barw ogranicza się do zakresu 380–780 nm widma elektromagnetycznego. Oko ludzkie jest w stanie rozróżnić nawet do 10 milionów barw w zakresie światła widzialnego. Gdy promieniowanie świetlne przechodzi przez ośrodek materialny, ulega pochłanianiu selektywnemu – różne długości fal są absorbowane w różnym stopniu. Absorpcja to zdolność materii do pochłaniania promieniowania o określonej długości fali, a jej charakter wybiórczy decyduje o zabarwieniu ciał. Barwa przedmiotu postrzegana przez ludzkie oko jest wynikiem pochłonięcia określonych długości fal oraz sumy promieni odbitych lub przepuszczonych. Jeżeli przezroczysty roztwór pochłania określone długości fal, to obserwowana barwa jest barwą dopełniającą w stosunku do pochłanianego światła. Przykładowo, próbka widziana jako żółta absorbuje (pochłania) głównie niebieskie promieniowanie, a do obserwatora dociera światło pozbawione tych składowych (Rys. 1.4B).



Rysunek 1.4. (A) Zależność pomiędzy długością fali promieniowania świetlnego a barwą absorbującą i odpowiadającą jej barwą dopełniającą widoczną dla ludzkiego oka (B) Schemat powstawania wrażenia barwy



1.3. Przykłady do rozwiązania

Przykład 1.

Dwa bezbarwne związki organiczne mają podobną masę molową, ale różne wartości λ_{\max} . Związek A: $\lambda_{\max} = 200$ nm, związek B: $\lambda_{\max} = 254$ nm. Który jest alkenem, a który to benzen? Wyjaśnij różnicę w λ_{\max} ?

Rozwiązanie:

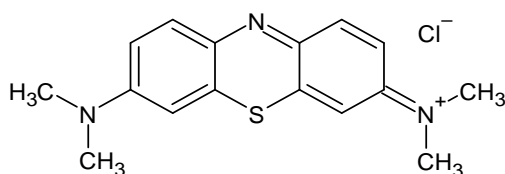
Alkeny pochłaniają promieniowanie w zakresie dalekiego UV, $\sim 180\text{--}200$ nm (przejście $\pi \rightarrow \pi^*$ dla wiązania C=C). Brak dłuższego układu sprzężonego wiąże się z brakiem absorpcji w zakresie >220 nm. Dlatego widma alkenów są przesunięte w stronę krótszych fal (większa energia).

Benzen (aromatyczny układ π) posiada rozbudowany układ sprzężonych wiązań π , co zmniejsza różnicę energetyczną między stanem podstawowym a wzbudzonym. W efekcie pochłania promieniowanie o dłuższej fali. Podstawowe przejście $\pi \rightarrow \pi^*$ pojawia się przy 254 nm (charakterystyczne maksimum benzenu).

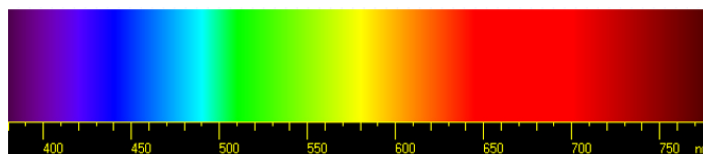
Związek A (200 nm) to alken, związek B (254 nm) to benzen.

Przykład 2.

W wodnym roztworze błękitu metylenowego (Rys. 1) maksimum absorpcji przypada na $\lambda = 660$ nm. Wyjaśnij, dlaczego roztwór ma barwę niebieską, korzystając z widma światła widzialnego (Rys. 2) oraz koła barw (Rys. 3). Oblicz energię jednego fotonu promieniowania o tej długości fali. Stała Plancka: $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J·s, prędkość światła $c = 3,0 \times 10^8$ m/s.



Rysunek 1. Struktura chemiczna błękitu metylenowego



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego



Rysunek 3. Koło barw



Rozwiązanie:

Z widma światła widzialnego: maksimum absorpcji przy $\lambda = 660 \text{ nm}$ leży w czerwonej części widma. Roztwór pochłania światło pomarańczowo-czerwone, więc do oka dociera światło dopełniające. Zgodnie z kołem barw: barwą dopełniającą do czerwono-pomarańczowej jest barwa niebieska.

Obliczenie energii jednego fotonu:

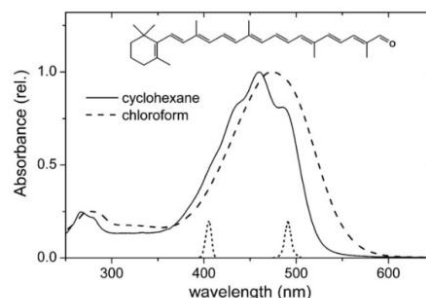
$$660 \text{ nm} = 660 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \frac{\text{J}}{\text{s}})(3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})}{660 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3,01 \times 10^{-19} \text{ J}$$

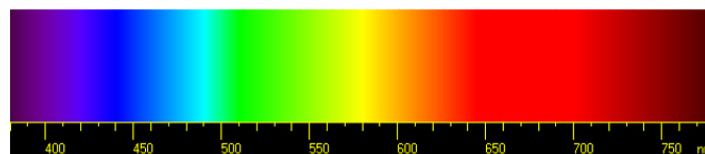
Absorbowana barwa: pomarańczowo-czerwona, barwa roztworu: niebieska. Energia jednego fotonu promieniowania dla $\lambda = 660 \text{ nm}$ wynosi $E = 3,01 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Przykład 3.

Karoten to barwnik o kolorze pomarańczowym. β -karoten stanowi przeciętnie 80% wszystkich karotenów roślin wyższych i pochłania światło w zakresie 400–500 nm. W widmie UV-Vis roztworu β -karotenu w cykloheksanie odnotowano maksimum absorpcji przy 451 i 477 nm (Rys. 1). Określ, korzystając z widma światła białego (Rys. 2) oraz koła barw (Rys. 3), jaka barwa światła jest absorbowana przez roztwór. Wyjaśnij, dlaczego roztwór β -karotenu ma intensywną barwę pomarańczową. Oblicz częstotliwość promieniowania odpowiadającego absorpcji przy $\lambda = 451$ i 477 nm.



Rysunek 1. Widmo absorpcyjne β -karotenu Physical Chemistry Chemical Physics, 2010 12(25):6782-8



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego



Rysunek 3. Koło barw



Rozwiązanie:

Jaka barwa światła jest absorbowana przez roztwór?

Z widma światła widzialnego: zakres absorpcji 400–500 nm odpowiada fioletowo-niebieskiemu i niebiesko-zielonemu światłu:

$$\lambda = 451 \text{ nm} \rightarrow \text{niebieskie}$$

$$\lambda = 477 \text{ nm} \rightarrow \text{niebiesko-zielone}$$

Dlaczego roztwór β -karotenu jest pomarańczowy?

Kolor, który widzimy, to światło nieabsorbowane, czyli dopełniające absorbowanemu.

Z kąta barw wynika, że dopełniającą barwą wobec barwy niebieskiej i niebiesko-zielonej jest barwa żółta i pomarańczowa.

Obliczenie częstotliwości:

$$451 \text{ nm} = 451 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{451 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6,65 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$477 \text{ nm} = 477 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{477 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6,29 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Absorbowana barwa światła: fioletowo-niebieska i niebieska, barwa roztworu: pomarańczowa. Częstotliwości odpowiadające absorpcji dla $\lambda = 451 \text{ nm}$ wynosi $6,65 \times 10^{14} \text{ Hz}$, dla $\lambda = 477 \text{ nm}$ wynosi $6,29 \times 10^{14} \text{ Hz}$.

Przykład 4.

Prawo Lamberta–Beera opisuje zależność pomiędzy absorbancją roztworu a jego stężeniem. Zgodnie z tym prawem: $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

gdzie: A – absorbancja (wielkość bezwymiarowa),

ε – molowy współczynnik absorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l – długość drogi optycznej, czyli grubość warstwy roztworu w kuwecie (cm),

c – stężenie molowe roztworu (mol/dm^3).

Roztwór X o nieznanym stężeniu wykazuje absorbancję $A = 0,65$ przy długości fali 510 nm. Kuweta ma długość 1,0 cm, a molowy współczynnik absorpcji $\varepsilon = 13\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Oblicz stężenie molowe roztworu X.

Rozwiązanie:

Obliczanie stężenia molowego roztworu X

Z prawa Lamberta-Beera przekształcamy wzór $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

$$c = A / \varepsilon \cdot l$$

Podstawiamy znane dane $A = 0,65$; $l = 1 \text{ cm}$; $\varepsilon = 13\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$c = \frac{0,65}{13\,000 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$$

Stężenie molowe badanej próbki o absorbancji 0,65 wynosi $c = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$



Przykład 5.

Prawo Lamberta–Beera opisuje zależność pomiędzy absorbancją roztworu a jego stężeniem. Zgodnie z tym prawem: $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

gdzie: A – absorbancja (wielkość bezwymiarowa),

ε – molowy współczynnik absorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l – długość drogi optycznej, czyli grubość warstwy roztworu w kuwecie (cm),

c – stężenie molowe roztworu (mol/dm^3).

Przy długości fali $\lambda = 420 \text{ nm}$ przeprowadzono kalibrację spektrofotometru w kuwecie o długości drogi optycznej $l = 1,00 \text{ cm}$.

Otrzymano następujące pary stężeń i absorbancji:

| L.p. | c (mol/dm^3) | A |
|------|----------------------------------|------|
| 1 | $1,0 \times 10^{-5}$ | 0,15 |
| 2 | $2,0 \times 10^{-5}$ | 0,30 |
| 3 | $3,0 \times 10^{-5}$ | 0,45 |
| 4 | $4,0 \times 10^{-5}$ | 0,60 |
| 5 | $5,0 \times 10^{-5}$ | 0,75 |

Na podstawie powyższych wyników wyznacz empiryczną wartość molowego współczynnika absorpcji ε dla tej długości fali. Dla nieznannej próbki zmierzono absorbancję $A = 0,52$. Oblicz stężenie molowe tej próbki. Oblicz procentową transmitancję T (w %) odpowiadającą $A = 0,52$. (Przypomnienie: $A = -\log T$)

Rozwiązanie:

Wyznaczanie empirycznej wartości molowego współczynnika absorpcji ε dla długości fali przy 420 nm.

Dla linii kalibracyjnej mamy prostą zależność $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$. Ponieważ $l = 1,00 \text{ cm}$, nachylenie prostej A vs. c równa się ε .

Z tablicy widzimy, że przy wzroście stężenia o $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ absorbancja wzrasta o 0,15.

Zatem:

$$\varepsilon = \frac{\Delta A}{\Delta c \cdot l} = \frac{0,15}{1,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 1 \text{ cm}} = 1,5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 15\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Empiryczna wartość molowego współczynnika absorpcji wynosi $15\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Obliczanie stężenia molowego próbki dla której absorbancja wynosi 0,52.

Z prawa Lamberta-Beera przekształcamy wzór $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

$$c = A / \varepsilon \cdot l$$

Podstawiamy znane dane $A = 0,52$; $l = 1 \text{ cm}$; $\varepsilon = 15\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$c = \frac{0,52}{15\,000 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}} = 3,47 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$$

Stężenie molowe badanej próbki o absorbancji 0,52 wynosi $3,47 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$.



Obliczenie procentowej transmitancji T

Z definicji $A = -\log T$ $T = 10^{-A}$

Dla $A = 0,52$

$$T = 10^{-0,52} = 0,301995$$

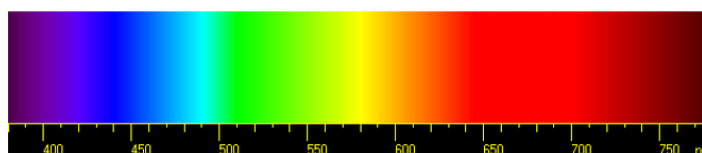
$$T(\%) = 0,301995 \times 100\% = 30,20\%$$

Transmitancja wynosi 30,20%.

1.4. Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1.

Wodny roztwór jonów chromu(III), Cr^{3+} , ma barwę zieloną. Korzystając z widma światła białego (Rys. 1) oraz koła barw (Rys. 2), określ barwę pochłanianą przez roztwór oraz podaj częstotliwość pochłanianego światła. Prędkość światła wynosi 3×10^8 m/s.



Rysunek 1. Widmo światła widzialnego

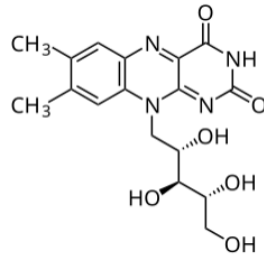


Rysunek 2. Koło barw

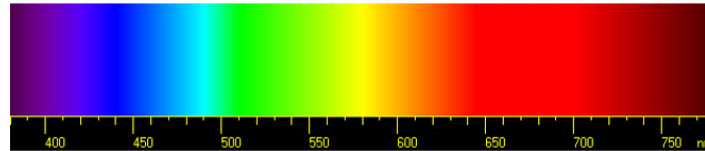
Rozwiązanie: Barwa, którą widzimy, to światło niepochłonięte (przepuszczone/rozproszone). Jeśli roztwór wygląda na zielony, to pochłania barwę dopełniającą wobec zieleni. Z koła barw wynika, że dopełniającą barwą wobec zieleni jest barwa czerwona. Światło czerwone leży mniej więcej przy 650 nm, a częstotliwość wynosi $\nu = 4,62 \times 10^{14}$ Hz.

Zadanie 2.

Ryboflawina znana również jako witamina B2 (Rys. 1) pochłania światło w zakresie 370-450 nm. Zmierzono widmo UV-Vis dla przygotowanego roztworu ryboflawiny w wodzie. Maksimum absorpcji odnotowano przy 447 nm. Wyjaśnij, korzystając z widma światła białego (Rys. 2) oraz koła barw (Rys. 3), dlaczego roztwór ryboflawiny ma barwę żółtą. Na podstawie λ_{max} 447 nm określ jakie światło jest absorbowane przez ryboflawinę.



Rysunek 1. Struktura ryboflawiny (witaminy B2)



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego

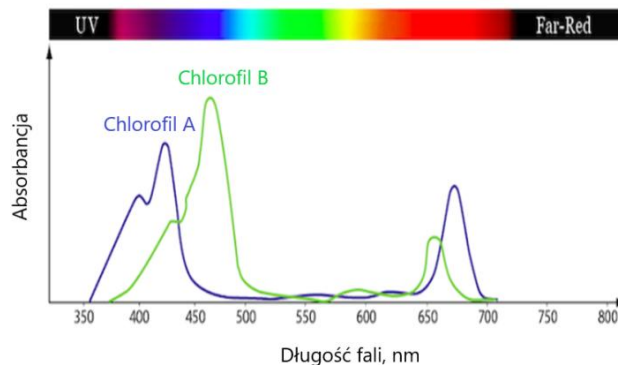


Rysunek 3. Koło barw

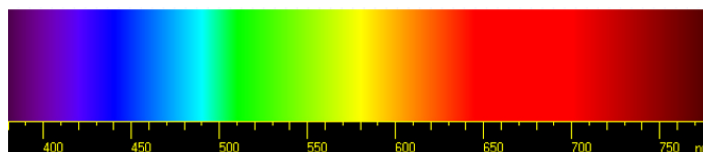
Rozwiązanie: Roztwór ryboflawiny jest żółty, bo pochłania niebieskie światło ($\lambda \approx 447 \text{ nm}$).

Zadanie 3.

W roślinach, chlorofil *a* i chlorofil *b* są głównymi barwnikami fotosyntetycznymi. Cząsteczki chlorofilu pochłaniają światło w zakresie 400–450 nm oraz 650–700 nm (Rys. 1). W widmie UV-Vis roztworu chlorofilu *a* w etanolu odnotowano maksimum absorpcji przy $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ oraz $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. Określ, korzystając z widma światła białego (Rys. 2) oraz koła barw (Rys. 3), jakie barwy światła są absorbowane przez roztwór. Wyjaśnij, dlaczego roztwór chlorofilu *a* ma zieloną barwę. Oblicz częstotliwość promieniowania odpowiadającego absorpcji przy $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$.



Rysunek 1. Widmo absorpcyjne chlorofilu *a* i chlorofilu *b*



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego

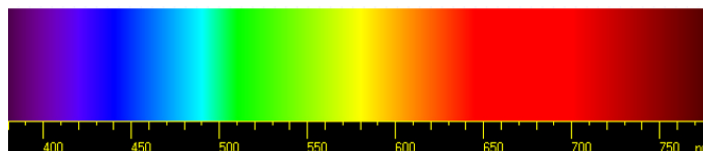


Rysunek 3. Koło barw

Rozwiązanie: Absorbowane barwy przez roztwór to barwa fioletowo-niebieska i czerwona. Kolor, który widzimy, to światło nieabsorbowane, czyli odbite lub przepuszczone przez roztwór. Z koła barw wynika, że dopełniającą barwą wobec fioletowo-niebieskiej i czerwonej jest barwa żółto-zielona oraz zielona. Częstotliwość odpowiadająca absorpcji: dla $\lambda = 430 \text{ nm}$, $\nu = 6,98 \times 10^{14} \text{ Hz}$.

Zadanie 4.

Roztwór barwnika pochłania światło o długości fali $\lambda = 520 \text{ nm}$. Określ barwę pochłanianą, korzystając z widma światła widzialnego (Rys. 1). Podaj barwę obserwowaną roztworu, korzystając z koła barw (Rys. 2). Oblicz częstotliwość tego promieniowania. Prędkość światła wynosi $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego



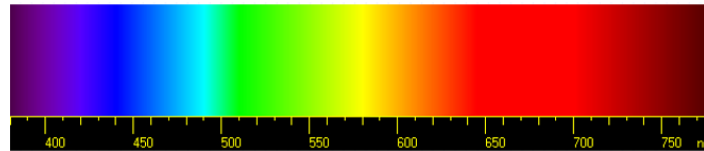
Rysunek 3. Koło barw

Rozwiązanie: Absorbowana barwa: zielona, barwa roztworu: purpurowo-różowa. Częstotliwość odpowiadająca absorpcji: dla $\lambda = 520 \text{ nm}$ wynosi $\nu = 5,77 \times 10^{14} \text{ Hz}$.



Zadanie 5.

Wykonano widma absorpcji dwóch barwników: X i Y. Barwnik X pochłania promieniowanie w zakresie 400–480 nm. Barwnik Y pochłania promieniowanie w zakresie 580–620 nm. Określ, który z barwników będzie miał barwę zbliżoną do żółtej. Wyjaśnij swoją odpowiedź, odwołując się do barwy światła pochłanianego (Rys. 1) oraz koła barw (Rys. 2).



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego

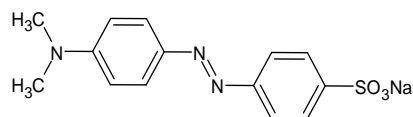


Rysunek 3. Koło barw

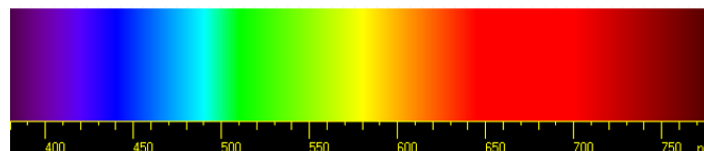
Rozwiązanie: Barwnik, który pochłania fioletowo-niebieskie światło (400–480 nm), będzie wyglądał na żółty, ponieważ barwa obserwowana to barwa dopełniająca do pochłanianej.

Zadanie 6.

Barwnik wskaźnikowy oranż metylowy (Rys. 1) w środowisku kwaśnym ma $\lambda_{\max} = 520$ nm, natomiast w środowisku zasadowym $\lambda_{\max} = 440$ nm. Jak zmienia się barwa roztworu barwnika w zależności od pH. Korzystając z widma światła białego (Rys. 2) oraz koła barw (Rys. 3), określ jakie barwy światła są absorbowane przez roztwór w różnym pH oraz podaj częstotliwości pochłanianego światła.



Rysunek 1. Struktura chemiczna oranżu metylowego



Rysunek 2. Widmo światła widzialnego



Rysunek 3. Koło barw

Rozwiązanie: W środowisku kwaśnym oranż metylowy pochłania światło zielone ($\lambda = 520 \text{ nm}$, $\nu = 5,77 \times 10^{14} \text{ Hz}$), a roztwór ma barwę czerwono-pomarańczową. W środowisku zasadowym pochłania światło niebiesko-fioletowe ($\lambda = 440 \text{ nm}$, $\nu = 6,82 \times 10^{14} \text{ Hz}$), a roztwór ma barwę żółtą.

Zadanie 7.

Prawo Lamberta–Beera opisuje zależność pomiędzy absorbancją roztworu a jego stężeniem. Zgodnie z tym prawem: $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

gdzie: A – absorbancja (wielkość bezwymiarowa),

ε – molowy współczynnik absorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l – długość drogi optycznej, czyli grubość warstwy roztworu w kuwecie (cm),

c – stężenie molowe roztworu (mol/dm^3).

Związek chemiczny X ma molowy współczynnik absorpcji $15\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ przy długości fali 500 nm . W spektrofotometrze w kuwecie o długości optycznej $l = 1 \text{ cm}$ zmierzono absorbancję roztworu i uzyskano wartość $A=0,75$. Oblicz stężenie molowe roztworu X.

Rozwiązanie: Stężenie molowe badanej próbki o absorbancji $0,52$ wynosi $c = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$

Zadanie 8.

Prawo Lamberta–Beera opisuje zależność pomiędzy absorbancją roztworu a jego stężeniem. Zgodnie z tym prawem: $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

gdzie: A – absorbancja (wielkość bezwymiarowa),

ε – molowy współczynnik absorpcji ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l – długość drogi optycznej, czyli grubość warstwy roztworu w kuwecie (cm),

c – stężenie molowe roztworu (mol/dm^3).

Molowy współczynnik absorpcji pewnego barwnika przy długości fali 500 nm wynosi $\varepsilon = 12\,000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. W kuwecie o długości 1 cm zmierzono absorbancję $A = 0,36$. Oblicz stężenie roztworu barwnika. Oblicz transmitancję T tego roztworu w procentach. (Wzór: $A = -\log T$).

Rozwiązanie: Stężenie molowe roztworu barwnika wynosi $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$. Transmitancja wynosi $43,6\%$.



Zadanie 9.

W tabeli przedstawiono fragment widma UV-Vis pewnego związku chemicznego.

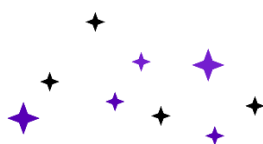
| Długość fali (nm) | A |
|-------------------|------|
| 400 | 0,1 |
| 450 | 0,3 |
| 470 | 0,55 |
| 490 | 0,75 |
| 510 | 0,92 |
| 530 | 1,0 |
| 550 | 0,96 |
| 570 | 0,80 |
| 590 | 0,60 |
| 610 | 0,40 |

Podaj wartość λ_{\max} (λ_{\max} to długość fali, którą barwnik najsilniej pochłania dla analizowanego związku). Na podstawie barwy absorbowanej, określ barwę przypuszczalną analizowanego roztworu.

Rozwiązanie: Wartość λ_{\max} wynosi 530 nm i leży w zielonej części widma (około 500–570 nm). Barwę widzianą roztworu stanowi dopełnienie barwy najsilniej pochłanianej. Z koła barw: dopełnieniem zieleni jest purpura (czerwonofioletowa).

1.5. Literatura

1. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006
2. R. Mazurkiewicz, A. Rajca, E. Salwińska, A. Skibiński, J. Suwiński, W. Zieliński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995, 2000.
3. *The Basics of UV-Vis Spectrophotometry*, Agilent Technologies, 2021.
4. J. Gronowska, *Podstawy fizykochemii barwników*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 1997.



Promieniowanie podczerwone – IR



Spektroskopia to nauka zajmująca się badaniem interakcji pomiędzy promieniowaniem elektromagnetycznym a materią, która jest zbiorem atomów i cząsteczek o masie spoczynkowej różnej od zera. Rezultat tego oddziaływania zależy od właściwości materii, która znajduje się na drodze promieniowania jak również od energii przenoszonej przez kwanty tego promieniowania i leży u podstaw różnych metod spektroskopowych.

Strumień promieniowania elektromagnetycznego może być opisany w dwojaki sposób: jako fala (natura falowa) oraz jako strumień fotonów (natura korpuskularna). Jako fala jest to drganie pola elektrycznego, któremu towarzyszy drganie pola magnetycznego rozchodzące się w przestrzeni oraz w czasie. Wielkościami charakteryzującymi promieniowanie elektromagnetyczne w ujęciu falowym są długość fali (λ) oraz częstość drgania (ν). Wielkości te są ze sobą związane zależnością:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

gdzie: λ to długość fali [cm], ν to częstość-liczba cykli na sekundę [Hz], c to prędkość rozchodzenia się światła w próżni: $3.00 \cdot 10^{10}$ [cm*s⁻¹]

Częstość drgań może być także wyrażona jako liczba drgań pola przypadająca na 1 cm drogi, którą przebyło promieniowanie. Jeżeli liczba drgań w 1 sekundzie wynosi ν , a promieniowanie przebiegnie w ciągu jednej sekundy drogę c centymetrów, to na 1 cm drogi przypadnie: $\tilde{\nu} = \nu/c$ drgań pola. Z zależności powyżej wynika, że $\nu/c = 1/\lambda$, tak więc:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

gdzie: $\tilde{\nu}$ to liczba falowa [cm⁻¹]

Promieniowanie elektromagnetyczne można opisać także jako strumień fotonów. W takim ujęciu promieniowanie elektromagnetyczne to zbiór porcji energii (kwantów energii), które biegają w kierunku rozchodzenia się promieniowania. Energia fotonu wyrażona jest za pomocą zależności Plancka:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = h\tilde{\nu}c$$

gdzie: E to energia promieniowania, h to stała Plancka= $6,626 \cdot 10^{-34}$ [kg*m²*s⁻¹]

Zależność ta łączy naturę falową oraz korpuskularną promieniowania elektromagnetycznego poprzez określenie cechy korpuskularnej, którą jest energia fotonu, przy pomocy cechy falowej, którą jest częstość (ν), liczba falowa ($\tilde{\nu}$) oraz długość fali (λ).

Omówione powyżej wielkości długości fali, częstości drgań na sekundę i liczby falowej należą do cech jakościowych promieniowania elektromagnetycznego. Cechy ilościowe promieniowania elektromagnetycznego określa natomiast intensywność oraz gęstość promieniowania. Intensywność promieniowania (I) należy rozumieć jako energię przechodzącą w ciągu 1 sekundy przez 1 cm² powierzchni prostopadłej do kierunku biegu promieniowania. Gęstość promieniowania natomiast to energia w 1 cm³ napromieniowanego układu.



Podstawową zasadą spełnioną w oddziaływaniu promieniowania z materią jest zasada zachowania energii. Oznacza to, że dana molekula może oddać otoczeniu lub pochłonąć od otoczenia energię tylko w postaci charakterystycznych porcji, zwanych kwantami. Zmiana energii atomu lub cząsteczki (ΔE) równa jest energii absorbowanego lub emitowanego kwantu promieniowania $h\nu$.

$$\Delta E = h\nu$$

Zatem atomy lub cząsteczki przyjmują tylko określone wartości energii nazywane poziomami energetycznymi. Tak więc, przejścia energetyczne cząsteczek odbywają się tylko pomiędzy tymi dozwolonymi poziomami. Cząsteczka absorbuje lub emituje tylko takie kwanty energii, których energia odpowiada ściśle różnicom energii dozwolonych poziomów energetycznych.

Znanych jest kilka kryteriów podziału spektroskopii. Pierwszym kryterium jest emisja lub pochłanianie fotonów przez substancję, która oddziałuje z promieniowaniem. Oddziaływanie pomiędzy promieniowaniem elektromagnetycznym a materią polega na pochłanianiu części fotonów promieniowania elektromagnetycznego (zjawisko absorpcji) lub na oddaniu przez materię części energii promieniowania elektromagnetycznego (zjawisko emisji). Drugie kryterium opiera się na formie energii w cząsteczce. Podział ten określa rodzaj przejść energetycznych zachodzących w cząsteczkach lub atomach w wyniku emisji/absorpcji fotonu. Wyróżnia się więc przejścia elektronowe, wibracyjne, rotacyjne lub jądrowe. Trzecie kryterium określa wielkość energii, czyli zakres widma promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywanego przez technikę spektroskopową.

Cząsteczki składające się z jąder i elektronów posiadają pewien zasób energii, która przejawia się w różnych postaciach ruchu, tj. ruch translacyjny, ruch rotacyjny, ruch oscylacyjny, energia elektronów, energia wewnątrzjądrowa. Ruch w dowolnym kierunku należy rozłożyć wektorowo na składowe wzdłuż trzech osi x, y, z, które są do siebie wzajemnie prostopadłe i uznaje się je za 3 stopnie swobody. Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje zmiany w energii rotacyjnej oraz oscylacyjnej molekuly. Jednak decydujący wpływ na postać widm (zwłaszcza ciał stałych i cieczy) mają wzbudzenia oscylacyjne, ponieważ ich energia jest większa od energii wzbudzeń rotacyjnych. Energia rotacyjna związana jest z rotowaniem molekuly wokół własnej osi. Ruch taki przypomina wirowanie bąka i można przypisać mu 3 stopnie swobody. Jeżeli jednak molekula ma wszystkie atomy położone wzdłuż jednej linii prostej, to rotację taką należy zaniedbać ze względu na małą energię. Molekula liniowa ma więc dwa stopnie swobody. Energia oscylacyjna rozpatrywana jest poprzez połączenie atomów w molekule za pomocą wiązań utworzonych przez elektrony walencyjne. Wiązania te można porównać do sprężyny, nie są one sztywne i umożliwiają oscylacje wokół położenia równowagi. Ponieważ atomy w molekule są związane, na ruch całej molekuly przypadają trzy stopnie swobody. Należy również pamiętać, że molekula rotuje, tak więc przypadają na nią 3 stopnie swobody (cząsteczki nieliniowe) lub 2 stopnie swobody (molekuly liniowe). Tak więc liczba stopni swobody oscylacji wynosi:

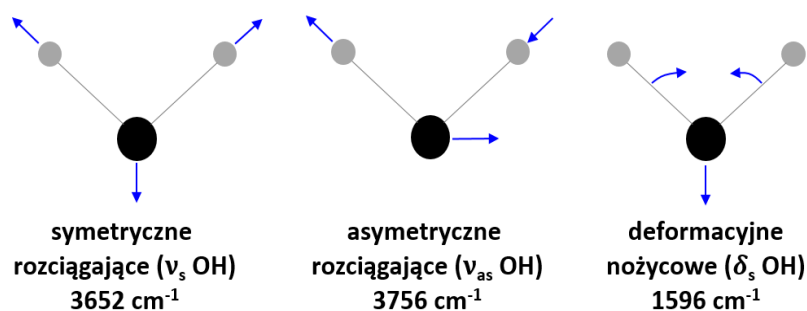
$$3n-3-3=3n-6 \text{ w molekułach nieliniowych}$$

$$3n-3-2=3n-5 \text{ w molekułach liniowych}$$



gdzie: n to liczba atomów budujących daną cząsteczkę

Ruchy cząsteczki można rozłożyć na $3n-6$ lub $3n-5$ drgań normalnych, które odpowiadają poszczególnym oscylacjom. Wyróżnia się kilka rodzajów klasyfikacji drgań normalnych. Drgania mogą powodować zmianę długości wiązania (drżania rozciągające) lub zmianę wartości kąta między wiązaniami (drżania zginające). Według kolejnego kryterium podziału wyróżnia się drżania cząsteczki lub grupy atomów w płaszczyźnie oraz drżania poza płaszczyznę. Ważna jest również symetria drgań. W zależności od tego kryterium znane są drżania symetryczne oraz asymetryczne względem elementów symetrii cząsteczki. Stosując powyższy wzór rozważmy drżania występujące w cząsteczce wody. Trójatomowa cząsteczka wody nie jest molekułą liniową, dlatego też wykazuje trzy drżania normalne [$3 \cdot 3 - 6 = 3$]. Drgania występujące w cząsteczce wody zostały przedstawione na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1. Drgania normalne występujące w cząsteczce wody

Spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia IR (ang. *infrared spectroscopy*) to metoda wykorzystująca absorpcję promieniowania podczerwonego przez oscylujące cząsteczki. Spektroskopia IR obejmuje obszar widma elektromagnetycznego o liczbie falowej od ok. 12500 do 20 cm^{-1} i znajduje się między obszarem widzialnym a mikrofalowym. Promieniowanie podczerwone ze względu na szeroki przedział liczby falowej podzielone zostało na trzy zakresy. Wyróżnia się bliską podczerwień (ang. *near infrared-NIR*) obejmującą zakres $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$, podstawową podczerwień (ang. *mid infrared-MIR*) obejmującą zakres $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ oraz daleką podczerwień (ang. *far infrared-FIR*) obejmującą zakres $400-20 \text{ cm}^{-1}$. Widmo IR przedstawia zależność przepuszczalności (transmitancji) lub absorpcji promieniowania przez próbkę od liczby falowej [cm^{-1}]. W technice transmisyjnej mierzona jest intensywność promieniowania, które przechodzi przez próbkę w stosunku do intensywności promieniowania, które pada na próbkę. W technice absorpcyjnej mierzona jest ilość promieniowania elektromagnetycznego pochłanianego przez badaną substancję. Tak więc, miarą absorpcji promieniowania w funkcji liczby falowej, która świadczy o wzbudzeniu stanów oscylacyjnych grup funkcyjnych jest transmitancja (T) lub absorpcja (A). Transmitancję definiujemy jako stosunek intensywności promieniowania monochromatycznego po przejściu przez badaną próbkę I do intensywności początkowej I_0 . Wielkość ta definiowana jest w procentach. Wielkości te są ze sobą powiązane. Absorbancja jest bowiem definiowana jako logarytm z odwrotności transmitancji.



$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log(T) = \log \frac{I_0}{I}$$

gdzie: I to natężenie światła przepuszczonego, a I_0 to natężenie światła padającego

Absorbancja jest wielkością wprost proporcjonalną do liczby cząsteczek absorbujących znajdujących się na drodze promieniowania i łatwo ją powiązać z chemicznym sposobem wyrażania liczby cząsteczek, w szczególności w roztworach (stężenie molowe). Prawo to nosi nazwę prawa Lamberta-Beera i w odniesieniu do roztworów badanej substancji sformułowane jest następująco: Absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia c i grubości warstwy roztworu l :

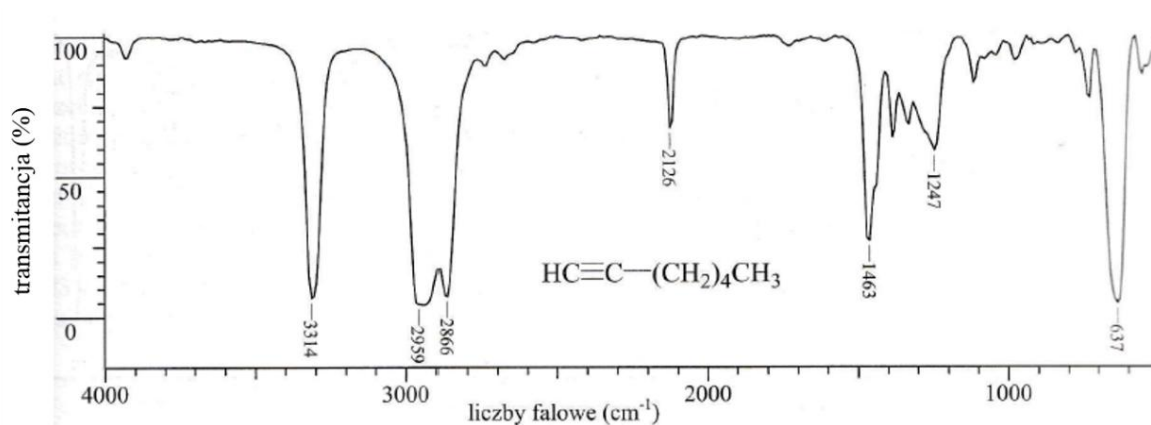
$$A = \epsilon c l$$

gdzie: c to stężenie badanej substancji podane w $[\text{mol}/\text{dm}^3]$, l to długość drogi optycznej w warstwie roztworu w $[\text{cm}]$, ϵ to współczynnik absorpcji lub współczynnik ekstynkcji $[\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}]$

Współczynnik absorpcji jest wielkością charakterystyczną dla danego związku i zależną od długości fali promieniowania oraz stosowanego rozpuszczalnika.

Powyżej opisano, że warunkiem zajścia absorpcji promieniowania jest, aby energia padającego promieniowania odpowiadała różnicy energii poziomów energetycznych danej cząsteczki. Ponadto, aby cząsteczka oddziaływała z promieniowaniem podczerwonym musi nastąpić zmiana momentu dipolowego cząsteczki w czasie wykonywanego drgania. Drganie musi polegać na periodycznej zmianie długości wiązania (odległości między atomami), wartości kąta lub/i rotacji cząsteczki wokół osi prostopadłej do wiązania. Zmiana momentu dipolowego w cząsteczce następuje, gdy zachodzi zmiana położenia środka ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych wskutek ruchu atomów. Dopiero spełnienie tych warunków, tzn. reguł wyboru powoduje powstanie pasma absorpcji na widmie.

Aparaturą wykorzystywaną do rejestracji promieniowania podczerwonego są spektrofotometry w podczerwieni. Efektem wykonanego eksperymentu jest zarejestrowane widmo. Analiza widma IR umożliwia identyfikację grup funkcyjnych występujących w analizowanej próbce, ponieważ grupy funkcyjne poszczególnych związków charakteryzują się ściśle określonym zakresem absorpcji promieniowania podczerwonego. Częstotliwość, przy której dana grupa funkcyjna absorbuje promieniowanie IR, nazywa się częstotliwością grupową, a takie drganie danej grupy funkcyjnej – drganiem charakterystycznym. Zatem uzyskane widmo IR można traktować jako molekularny odcisk palca badanej próbki umożliwia bowiem ustalenie struktury analizowanego związku chemicznego. Otrzymane widmo dostarcza nie tylko informację jakościową, ale również ilościową. Przykładowe widmo IR dla hept-1-ynu wraz z interpretacją przedstawiono na rysunku 2.2.



Rysunek 2.2. Widmo IR hept-1-ynu. Drgania rozciągające $\equiv\text{C-H}$: 3314 cm^{-1} . Drgania rozciągające C-H : $1450\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$, $2960\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$. Drgania rozciągające $\text{C}\equiv\text{C}$: 2126 cm^{-1} . Drgania zginające C-H : 1463 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, 1450 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$. Nadton drgań zginających $\equiv\text{C-H}$, 1247 cm^{-1} . Ton podstawowy drgania zginającego $\equiv\text{C-H}$, 637 cm^{-1} , zaczerpnięte z [7]

Technika spektroskopii w podczerwieni ze względu na nieniszczący charakter, możliwość analizy próbek w każdym stanie skupienia oraz szybki czas analizy jest nieocenionym narzędziem stosowanym w laboratoriach analitycznych i badawczych. Znajduje szerokie zastosowanie w chemii analitycznej, szczególnie w identyfikacji związków organicznych. Pozwala także monitorować przebieg reakcji chemicznych, poprzez obserwację charakterystycznych pasm w widmie. Wykorzystywana jest również w laboratoriach chemicznych, w przemyśle farmaceutycznym, a także w kontroli jakości i czystości substancji. Znajduje także zastosowanie w biologii, medycynie (przede wszystkim do analizy tkanek, białek i lipidów), w kryminalistyce (identyfikacja materiałów śladowych), w przemyśle tworzyw sztucznych (analiza polimerów i kontrola ich składu), w badaniach środowiskowych (wykrywanie zanieczyszczeń gazowych w atmosferze czy mikroplastików w wodzie).



2.1. Informacja do wszystkich poniższych zadań

W tabeli poniżej przedstawiono położenie pasm absorpcji w podczerwieni dla drgań i wiązań występujących w cząsteczkach. [6,7]

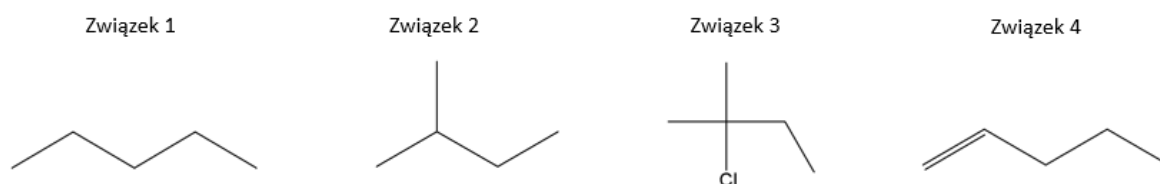
| wiązanie | typ drgania | zakres absorpcji [cm ⁻¹] |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| O-H alkohole i fenole | rozciągające | 3584-3700 |
| O-H alkohole, fenole (OH tworząca wiązanie wodorowe) | rozciągające | 3000-3550 |
| O-H alkohole i fenole | zginające | 1330-1420 |
| C-O alkohole i fenole | rozciągające | 1000-1260 |
| C-O etery | rozciągające | 1085-1150 |
| C=O estry | rozciągające | 1735-1750 |
| C-O estry | rozciągające | 1000-1300 |
| C=O ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe, estry karboksylowe, amidy | rozciągające | 1540-1870 |
| C-C(=O)-C ketony | rozciągające i zginające | 1100-1300 |
| C=O aldehydy | rozciągające | 1720-1740 |
| C-H aldehydy | rozciągające | 2695-2830 |
| O-H kwasy karboksylowe (tworząca wiązanie wodorowe) | rozciągające | 3520 |
| C=O kwasy karboksylowe | rozciągające | 1660-1870 |
| C-O i O-H kwasy karboksylowe | rozciągające C-O i zginające O-H | 1210-1320 1395-1440 |
| C≡C alkiny | rozciągające | 2100-2260 |
| C-H alkiny | rozciągające | 3267-3333 |
| C-H alkiny | zginające | 610-700 |
| C-H alkeny | rozciągające | powyżej 3000 |
| C-H alkeny | zginające | 600-1000 |
| C=C alkeny | rozciągające | 1640-1667 |
| C=C aromatyczne | rozciągające | 1500-1610 |
| grupy metylowe alkany rozgałęziona łańcuch | zginające | 1500 |
| grupy metylenowe alkany | zginające | 1465 nożycowe |
| grupy metylenowe alkany | skręcające i wachlarzowe | 1150-1350 |
| C-C alkany | rozciągające | 800-1200 |
| grupy metylowe alkany | zginające | 1375 sym 1450 as |
| grupy metylenowe alkany | wahadłowe | 720 |
| C-H cykloalkany | rozciągające | 2990-3100 |



| | | |
|-------------------------|--------------|---------------------|
| grupy metylowe alkany | rozciągające | 2962 as 2872 sym |
| grupy metylenowe alkany | rozciągające | 2926 as 2853 sym |
| N-H amidy | rozciągające | 3300-3500 |
| C=O amidy | rozciągające | 1640-1700 |
| N-H amidy | zginające | 1500-1600 |
| N-H aminy | rozciągające | 3250-3600 |
| N-H aminy | zginające | 1580-1650 |
| C-N aminy | rozciągające | 1020-1250 |
| C≡N nityle | rozciągające | 2200-2400 |
| C-Cl | rozciągające | 600-800 |

Informacja do zadań 1 i 2.

Poniżej przedstawiono wzory półstrukturalne związków organicznych:

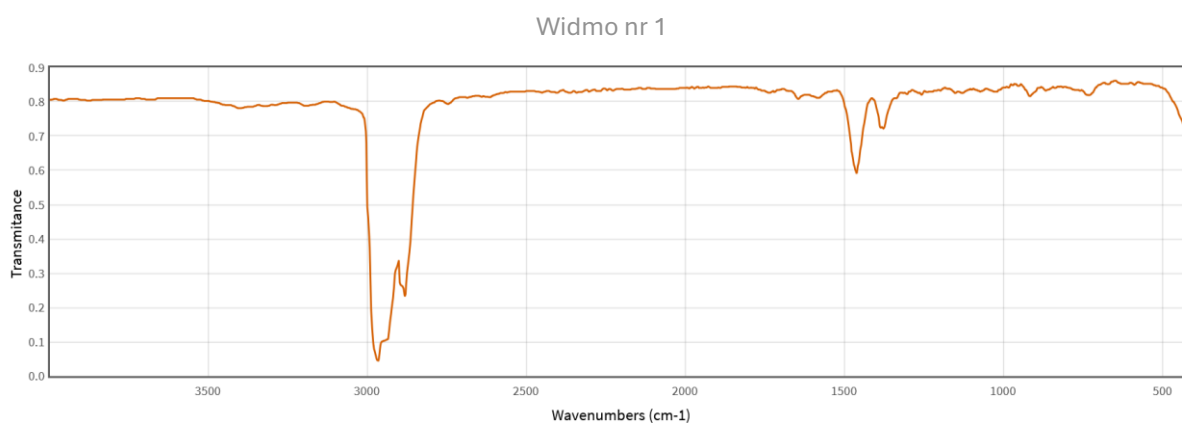


2.2. Przykłady do rozwiązania

Przykład 1.

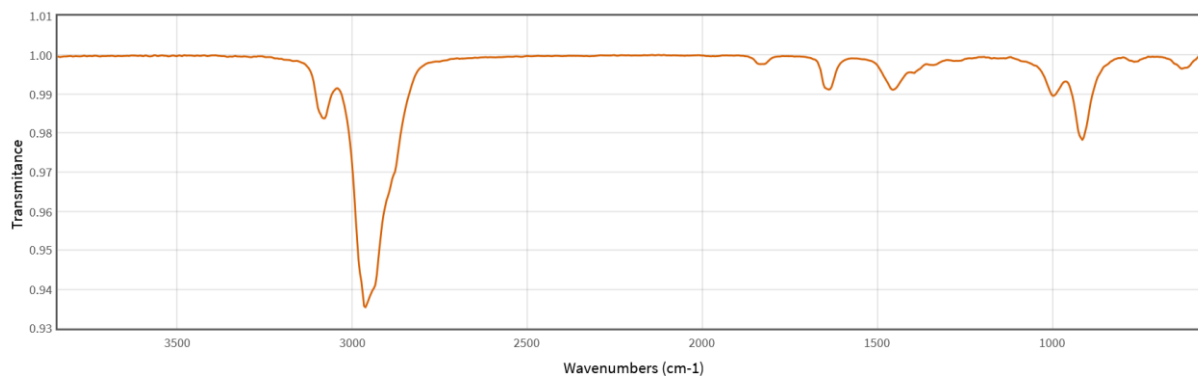
Napisz za pomocą wzorów półstrukturalnych równania reakcji przemiany:

- związku 4 w związek 1
- nazwij substraty oraz produkt reakcji
- wskaż, które z załączonych widm IR jest widmem związku 4, uzasadnij swoją odpowiedź





Widmo nr 2



Rozwiązanie:

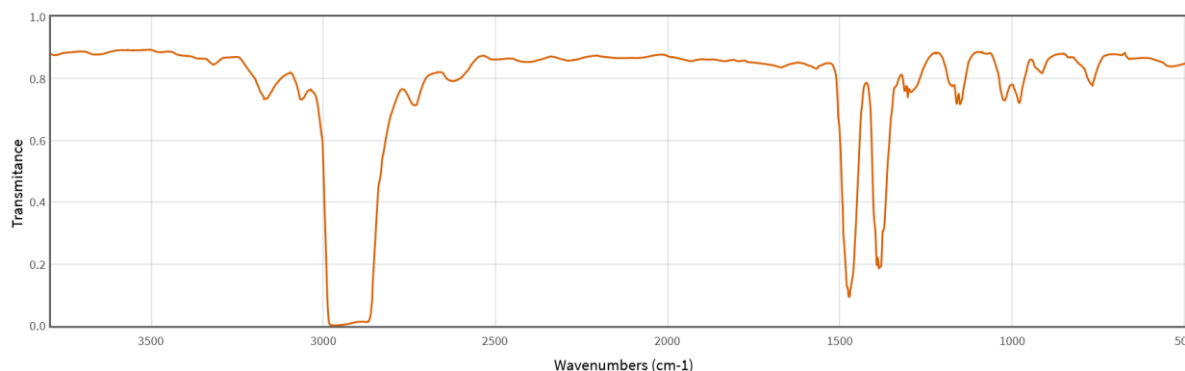
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- substraty: pent-1-en oraz wodór, produkt: pentan
- widmo nr 2 jest widmem IR związku 4. Na widmie nr 2 występuje pasmo w zakresie $1640-1667 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym C=C charakterystyczne dla alkenów. Ponadto widoczne jest drganie w zakresie $600-1000 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom zginającym C-H. Widoczne jest również pasmo powyżej 3000 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym C-H.

Przykład 2.

Napisz za pomocą wzorów półstrukturalnych równania reakcji przemiany:

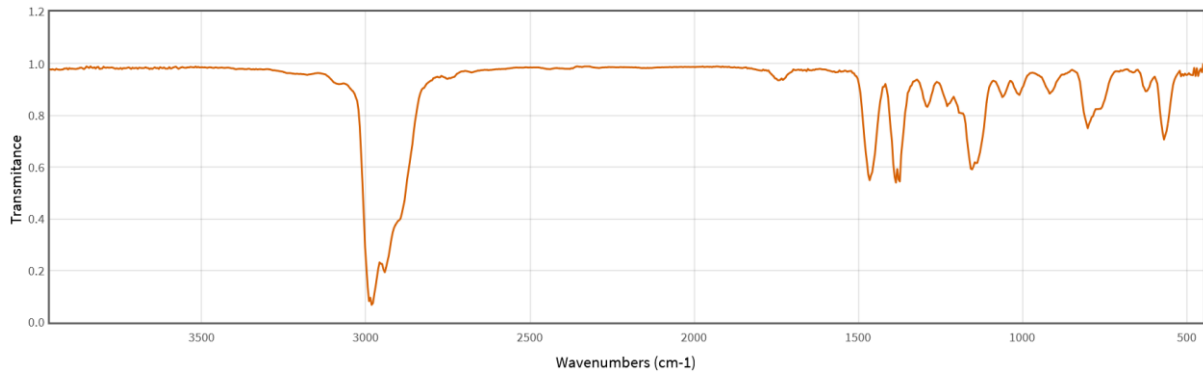
- związku 2 w związek 3
- nazwij substraty oraz produkt reakcji
- wskaż, które z załączonych widm IR jest widmem związku 3 i uzasadnij swoją odpowiedź

Widmo nr 1





Widmo nr 2



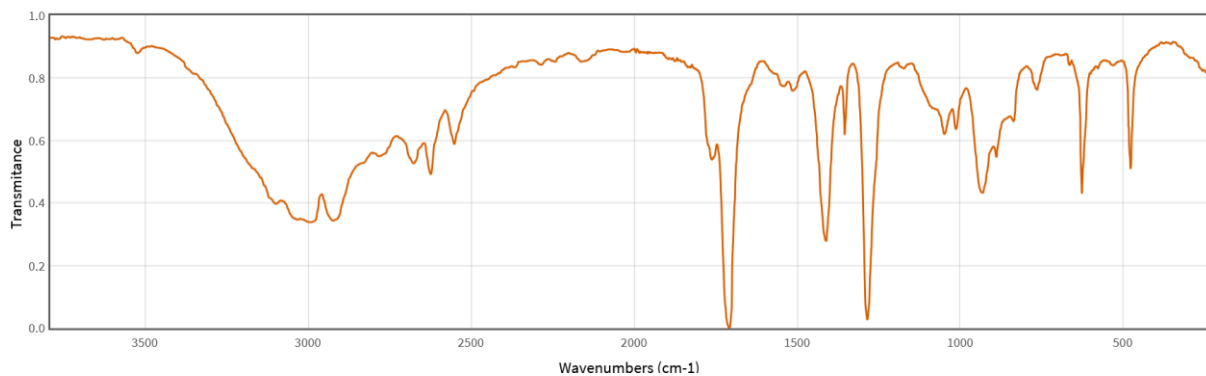
Rozwiązanie:

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- b) substraty: 2-metylobutan oraz chlor, produkt: 2-chloro-2-metylobutan
- c) widmo nr 2 jest widmem IR związku 3. Widoczne jest pasmo w okolicach $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających C-Cl.

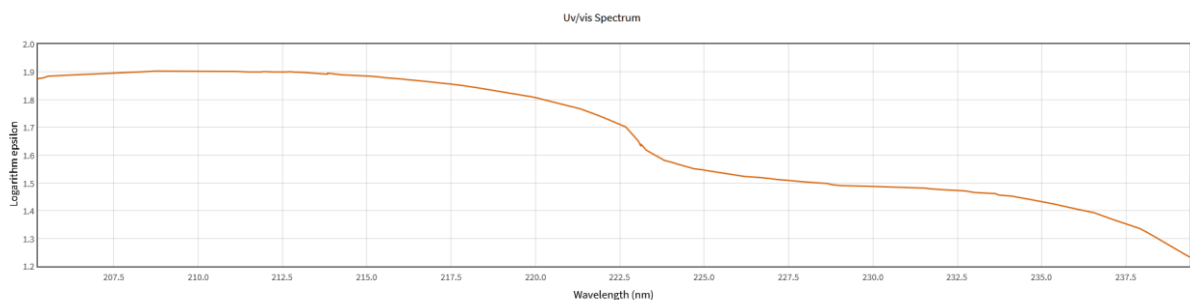
Przykład 3.

Dane są dwa związki A i B. Jeden z nich jest alkoholem (związek A) a drugi kwasem karboksylowym (związek B).

- a) wskaż którego ze związków widmo IR zaprezentowano poniżej? Uzasadnij odpowiedź.



- b) wskaż którego ze związków widmo UV-Vis zaprezentowano poniżej? Uzasadnij odpowiedź.





Rozwiązanie:

a) zaprezentowano widmo IR związku B-kwasu karboksylowego.

Na widmie widoczne jest silne pasmo w zakresie $1660\text{--}1870\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O. Widoczne jest również pasmo w zakresie $1210\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym C-O. Ponadto widoczne jest pasmo w zakresie $1395\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom zginającym O-H.

b) zaprezentowano widmo UV-Vis związku B-kwasu karboksylowego.

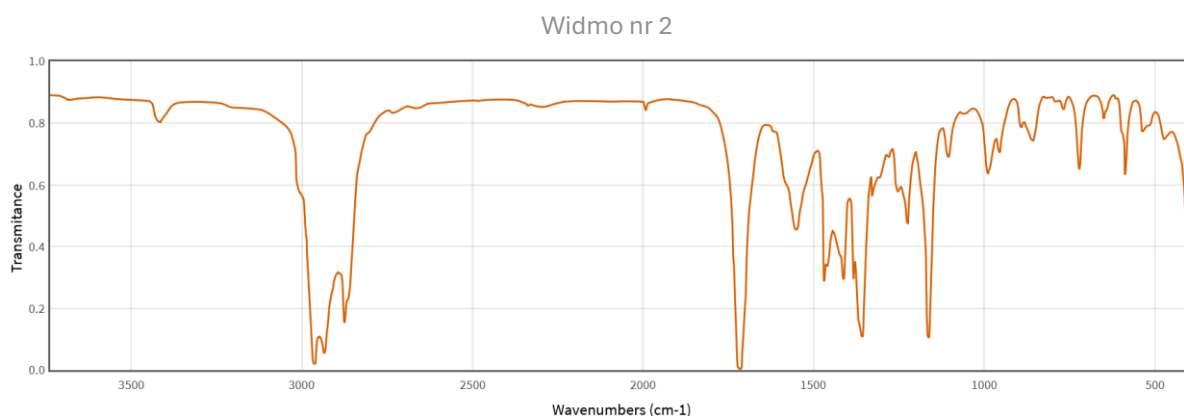
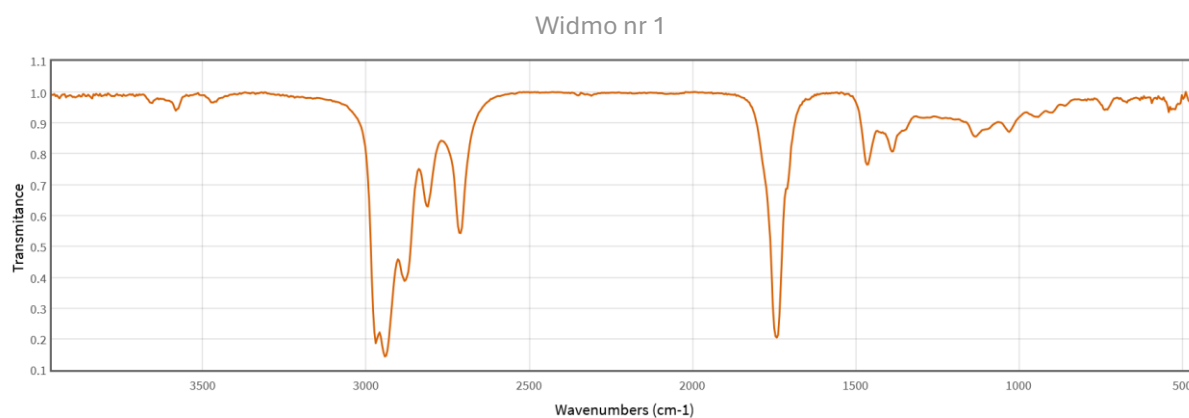
Na widmie widoczne jest pasmo z maksimum przy $\lambda_{\text{max}} \approx 210\text{ nm}$ oraz dodatkowe, słabsze pasmo przy $\lambda \approx 230\text{ nm}$. Alkohole mają tylko słabe przejścia $n \rightarrow \sigma^*$, obserwowane poniżej 200 nm (ok. $185\text{--}195\text{ nm}$), poza typowym zakresem pomiarowym. Kwasy karboksylowe posiadają widoczne intensywne pasmo $\pi \rightarrow \pi^*$ pochodzące od karbonylu C=O w okolicy $200\text{--}210\text{ nm}$ oraz słabsze pasmo $n \rightarrow \pi^*$ przy $230\text{--}290\text{ nm}$.

Przykład 4.

W trzech probówkach umieszczono wodne roztwory: heksanal, 2-heksanonu oraz kwasu heksanowego.

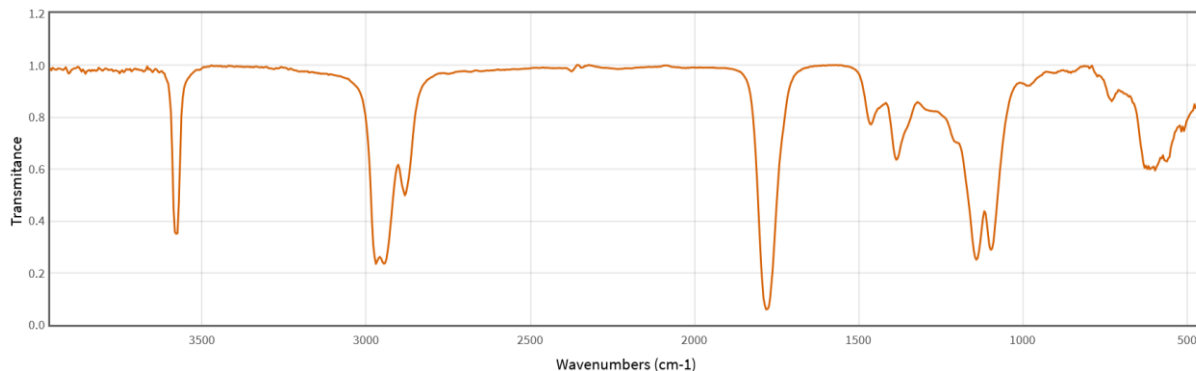
a) zaproponuj metodę ich rozróżnienia,

b) przyporządkuj zamieszczone widma IR do nazw substancji.





Widmo nr 3

**Rozwiązanie:**

- za pomocą papierka lakmusowego, który zabarwi się na czerwono zidentyfikuję próbkę z kwasem heksanowym. Dla pozostałych dwóch próbek stosuję próbę Trommera lub Tollensa. W próbówce w której wynik będzie pozytywny znajduje się aldehyd-heksanal.
- widmo nr 1 pochodzi od heksanal, widmo nr 2 pochodzi od 2-heksanonu, widmo nr 3 pochodzi od kwasu heksanowego.

Na widmie nr 1 widoczne jest pasmo w zakresie $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym grupy $\text{C}=\text{O}$. Ponadto widoczne jest pasmo w zakresie $2695-2830\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym $\text{C}-\text{H}$. Są to pasma charakterystyczne dla aldehydów. Widmo 1 pochodzi od heksanal.

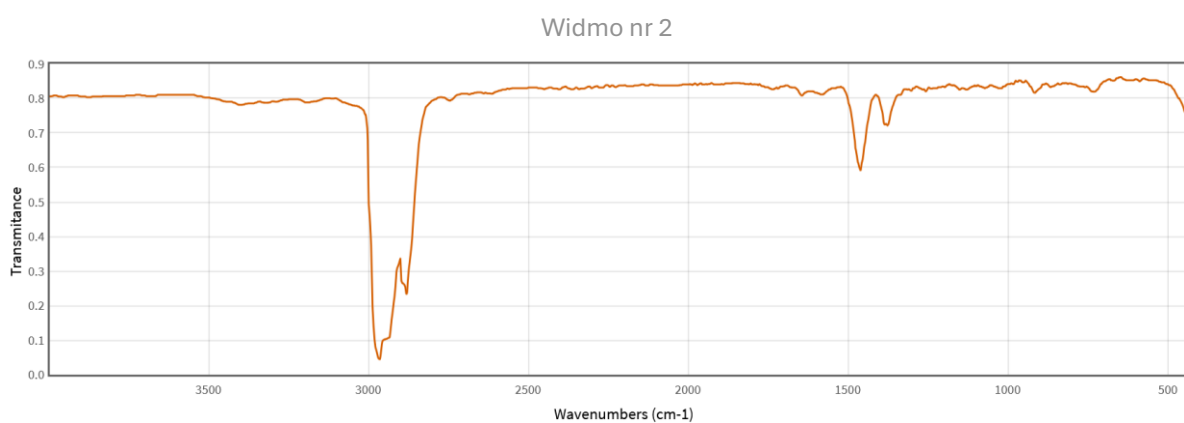
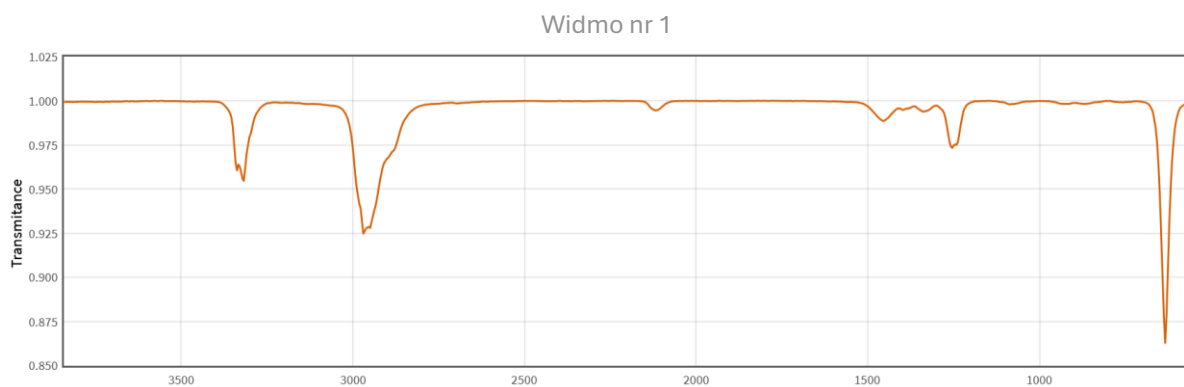
Na widmie nr 2 widoczne jest pasmo w zakresie $1540-1870\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$. Ponadto widoczne jest pasmo w zakresie $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym i zginającym grupy $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$. Są to pasma charakterystyczne dla ketonów. Widmo 2 pochodzi od 2-heksanonu.

Na widmie nr 3 widoczne jest pasmo w zakresie 3520 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy $\text{O}-\text{H}$. Ponadto widoczne jest pasmo w zakresie $1660-1870\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy $\text{C}=\text{O}$. Widoczne są również pasma w zakresie $1210-1320\text{ cm}^{-1}$ (drganie rozciągające $\text{C}-\text{O}$) oraz $1395-1440\text{ cm}^{-1}$ (drganie zginające $\text{O}-\text{H}$). Są to pasma charakterystyczne dla kwasów. Widmo 3 pochodzi od kwasu heksanowego.

Przykład 5.

Masa cząsteczkowa pewnego alkinu wynosi 68 g/mol .

- wykorzystując wzór ogólny tej grupy węglowodorów, wyznacz wzór sumaryczny tego związku.
- zidentyfikuj, które spośród podanych widm IR jest dla niego charakterystyczne. Odpowiedź uzasadnij.



Rozwiązanie:



Gdzie: n to ilość atomów węgla

$$12n+2n-2=68$$

$$14n=70$$

$$n=5$$

Alkin ma 5 atomów węgla

Wzór przyjmuje więc postać: C_5H_8 jest to pentyn

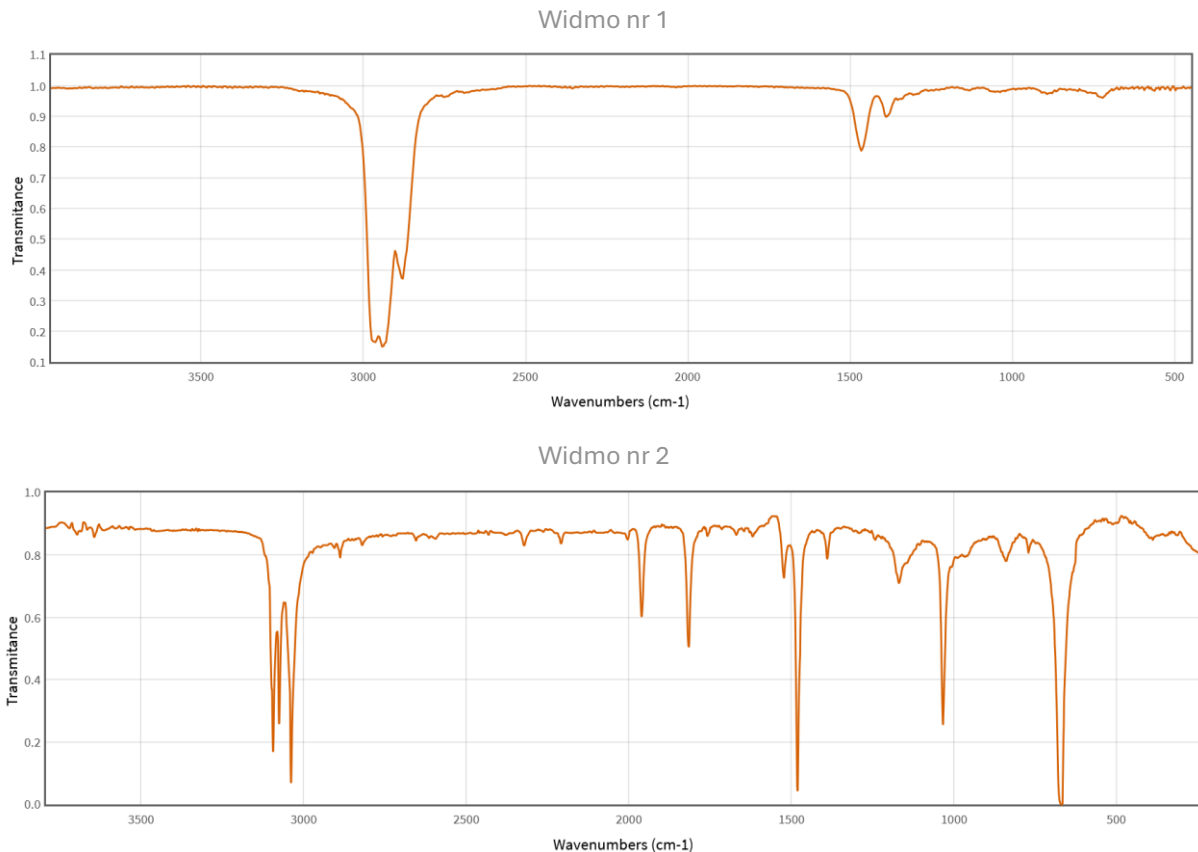
- b) widmo związku nr 1 to widmo IR charakterystyczne dla pentynu. W zakresie $2100-2260\text{ cm}^{-1}$, widoczne jest pasmo absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grupy $C\equiv C$. Ponadto widoczne jest pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających $C-H$ ($3267-3333\text{ cm}^{-1}$). W zakresie daktyloskopowym widoczne jest pasmo drgań zginających $C-H$ ($610-700\text{ cm}^{-1}$).



2.3. Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1.

Które z poniższych widm IR jest charakterystyczne dla benzenu? Uzasadnij odpowiedź.



Rozwiązanie:

Widmo nr 2 jest widmem IR dla benzenu. Świadczą o tym pasma drgań rozciągających C-H w zakresie powyżej 3000 cm^{-1} . Ponadto na widmie widoczne jest pasmo w zakresie $1500\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C=C. Pasma drgań deformacyjnych C-H widoczne są w zakresie poniżej 900 cm^{-1} .

Zadanie 2.

Wykorzystując prawo Lamberta-Beera oraz poniższe dane oblicz długość drogi optycznej w warstwie roztworu.

$$A=0,6 [-]$$

$$c=0,003 [\text{mol}/\text{dm}^3]$$

$$\varepsilon=200 [\text{dm}^3/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$$

Rozwiązanie:

Postać ogólna prawa Lamberta-Beera

$$A=\varepsilon cl$$



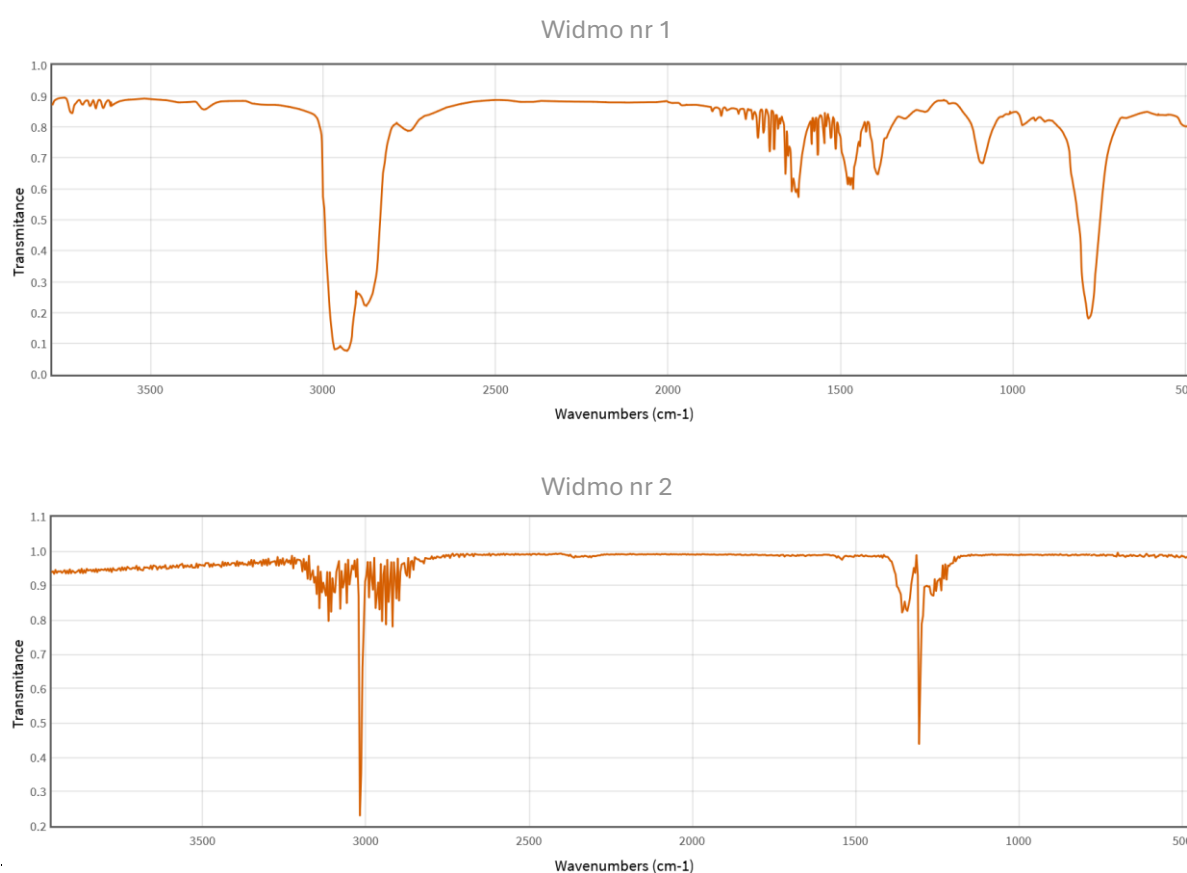
Wzór po przekształceniu:

$$l = \frac{A}{\epsilon c} = \frac{0,6}{200 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} * \text{cm}} * 0,003 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 1 \text{ cm}$$

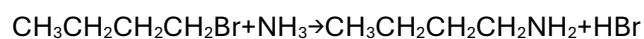
Długość drogi optycznej w warstwie roztworu wynosi 1 cm.

Zadanie 3.

Zaproponuj reakcję powstawania 1-butyloaminy. Spośród dwóch dostępnych widm IR, wskaż które z nich należy do tego związku. Odpowiedź uzasadnij.



Rozwiązanie:



Widmo nr 1 jest widmem 1-butyloaminy. Charakterystyczne pasmo związane z drganiami rozciągającymi N-H widoczne jest w zakresie 3250-3600 cm^{-1} . Drugim charakterystycznym pasmem jest pasmo w zakresie 1580-1650 cm^{-1} odpowiadające drganiom zginającym grupy N-H. Widoczne jest również pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających C-N w zakresie 1020-1250 cm^{-1} .



Zadanie 4.

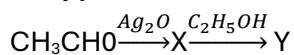
Dwa węglowodory mają taki sam skład atomowy. Na widmie IR związku A widoczne jest pasmo w zakresie 1640-1667 cm^{-1} oraz powyżej 3000 cm^{-1} . Na widmie IR związku B widoczne jest pasmo w zakresie 2800-3000 cm^{-1} i brak innych wyraźnych pasm. Który ze związków jest nienasycony?

Rozwiązanie:

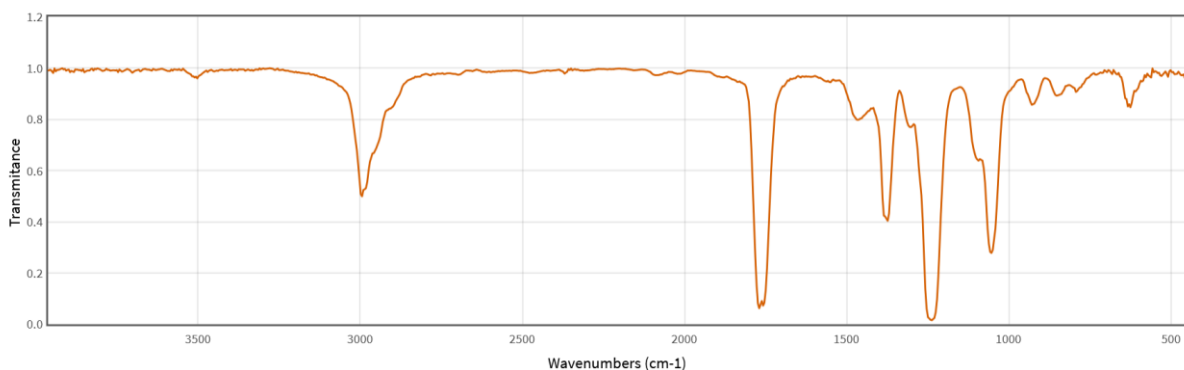
Związkiem nienasyconym jest związek A, ponieważ zawiera drganie charakterystyczne dla grupy C=C widoczne w postaci pasma w zakresie 1640-1667 cm^{-1} oraz wiązanie C-H widoczne w postaci pasma w zakresie powyżej 3000 cm^{-1} . Związek B to alkan, ponieważ zawiera pasmo w zakresie 2800-3000 cm^{-1} odpowiadające drganiom C-H.

Zadanie 5.

Dany jest schemat:



- napisz równania reakcji, które zostały przedstawione na schemacie
- nazwij związek Y
- oznacz i opisz pasma charakterystyczne dla tej grupy związków występujące na widmie IR



Rozwiązanie:

- $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{Ag}$
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- octan etylu
- pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O w zakresie 1735-1750 cm^{-1}
pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających C-O w zakresie 1000-1300 cm^{-1}



Zadanie 6.

Dane są dwa związki o podobnym szkielecie węglowym. Związek A należy do grupy alkoholi, związek B należy do grupy eterów. Oba związki mają podobny szkielet węglowy.

- przedstaw wzory ogólne omawianych klas związków
- w jaki sposób można je odróżnić na podstawie widma IR?

Rozwiązanie:

- wzór ogólny alkoholi R-OH
wzór ogólny eterów R-O-R'
- na widmie IR charakterystycznym dla alkoholi będzie widoczne szerokie pasmo w zakresie 3584–3700 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających O-H. Na widmie IR charakterystycznym dla eterów brak tego pasma.

Zadanie 7.

Na widmie IR nieznanego związku widoczne jest silne pasmo w zakresie 2200-2400 cm^{-1} . Nie są widoczne pasma pochodzące od grup C=O oraz O-H.

Zidentyfikuj możliwą grupę funkcyjną występującą w tym związku i zaproponuj jego wzór sumaryczny.

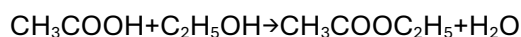
Rozwiązanie:

Pasmo w zakresie 2200-2400 cm^{-1} jest charakterystyczne dla grupy nitrylowej -C≡N. Przykładowym związkiem może być: acetonitryl (CH₃CN), wzór sumaryczny C₂H₃N.

Zadanie 8.

Napisz równanie reakcji estryfikacji kwasu etanowego z etanolem. Nazwij produkt reakcji. Opisz jakie zmiany na widmie IR wskażą, że reakcja zaszła.

Rozwiązanie:



Produktami reakcji są octan etylu oraz woda.

Na widmie IR zaobserwujemy zanik szerokiego pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy O-H w kwasach przy częstości 3520 cm^{-1} oraz przesunięcie pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających C=O do zakresu 1735-1750 cm^{-1} . Widoczne będzie również pasmo w zakresie 1000-1300 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających C-O.

Zadanie 9.

Dwa związki o wzorze sumarycznym C₂H₄O₂ mają różne widma IR. Na widmie IR dla związku A widoczne jest szerokie pasmo przy 3520 cm^{-1} oraz pasmo w zakresie 1660-1870 cm^{-1} . Na widmie IR dla związku B widoczne jest pasmo w zakresie 1735-1750 cm^{-1} , oraz brak szerokiego



pasma w zakresie $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$. Zidentyfikuj, który ze związków jest kwasem karboksylowym. Odpowiedź uzasadnij.

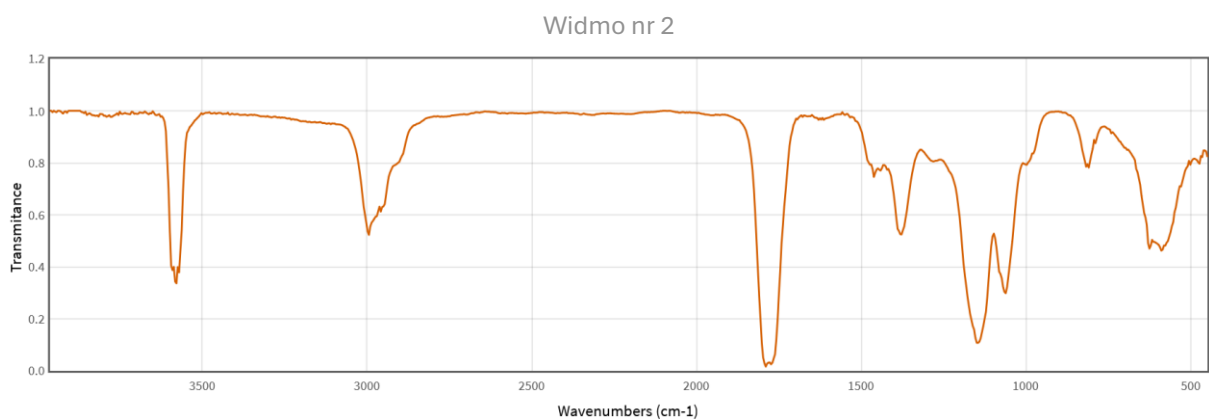
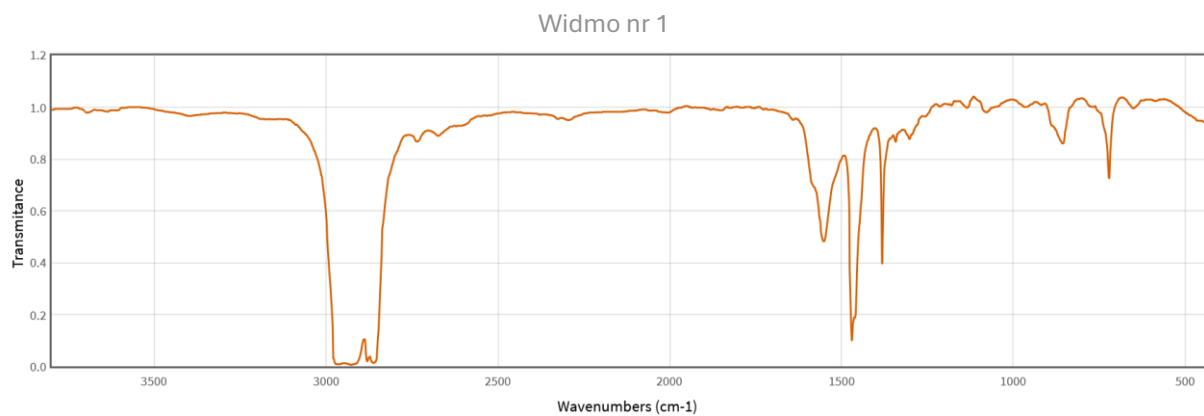
Rozwiązanie:

Związek A jest kwasem karboksylowym, ponieważ posiada pasmo przy 3520 cm^{-1} charakterystyczne drgań rozciągających O-H oraz w zakresie $1660\text{-}1870\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O. Związek B jest estrem posiada pasmo w zakresie $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań rozciągających C=O oraz brak pasma w zakresie $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

Zadanie 10.

Masa cząsteczkowa pewnego alkanu wynosi 128 g/mol .

- wykorzystując wzór ogólny tej grupy węglowodorów, wyznacz wzór sumaryczny tego związku
- zidentyfikuj, które spośród podanych widm IR jest dla niego charakterystyczne. Odpowiedź uzasadnij.





Rozwiązanie:

a) C_nH_{2n+2}

gdzie: n to ilość atomów węgla

$$12n+2n+2=128$$

$$14n=126$$

$$n=9$$

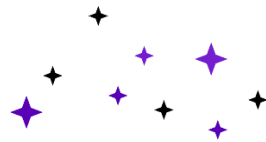
Alken ma 9 atomów węgla

Wzór przyjmuje więc postać: C_9H_{20} jest to nonan

b) widmo związku nr 1 to widmo IR charakterystyczne dla nonanu. Na widmie nr 1 widoczne są pasma w zakresie $2850-3000\text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C-H. Widoczne są również pasma w zakresie $1350-1500\text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają drganiom zginającym C-H. Na widmie występują także pasma w zakresie $800-1200\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym C-C.

2.4. Literatura:

1. Nelson L. Alpert, Wiliam E. Keiser, Herman A. Szymański, *Spektroskopia w podczerwieni. Teoria i praktyka*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974
2. Zbigniew Kęcki, *Podstawy Spektroskopii Molekularnej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1975
3. Wojciech Zieliński, Andrzej Rajca, Roman Mazurkiewicz, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa, 2000
4. Walenty Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012
5. Andrzej Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2009
6. Barbara Drożdż, Monika Tarsa, Marek Żylewski, *Spektroskopia IR–interpretacja widm*, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Farmaceutyczny Collegium Medicum, Katedra Chemii Organicznej, dostęp lipiec 2025
7. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008



Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)



3.1. Wstęp teoretyczny

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest jedną z najważniejszych metod fizykochemicznych stosowanych do badania struktury związków organicznych, mechanizmów i kinetyki reakcji, śledzenia wewnątrzcząsteczkowych procesów dynamicznych, a także do określania składu mieszanin chemicznych. W badaniach strukturalnych największe znaczenie ma protonowa (^1H) i węglowa (^{13}C) spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego.

Podstawową ideą spektroskopii NMR jest wykorzystanie oddziaływań promieniowania elektromagnetycznego o częstościach z zakresu radiowego (60 MHz – 1,2 GHz) z cząsteczkami związków chemicznych do uzyskania informacji na temat budowy molekuł i procesów w nich zachodzących. Podczas naświetlania próbki związku chemicznego promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu fal radiowych, które niesie niewielką porcję energii, następuje wzbudzenie przejść pomiędzy poziomami energetycznymi jąder atomów budujących cząsteczki chemiczne. Dzięki użyciu niskoenergetycznego promieniowania elektromagnetycznego nie dochodzi do uszkodzenia nawet najbardziej delikatnych próbek, dlatego też jest to metoda nie tylko służąca chemikom, ale również lekarzom do diagnozowania wielu chorób u ludzi.

Aby zaobserwować zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego, konieczne jest spełnienie kryteriów zwanych regułami wyboru, które określają warunki oddziaływań promieniowania z cząsteczkami. Jednym z takich kryteriów jest obecność niezerowego spinu jądrowego, dzięki któremu jądra charakteryzują się momentem magnetycznym μ . Wielkość spinu zależy od kwantowej liczby spinowej jądra I i może przyjmować wartości całkowite lub ułamkowe $I=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ itd. Kwantowa liczba spinowa jądra jest jego cechą charakterystyczną i zależy od jego budowy (tab 3.1.). Jądra atomowe o parzystej liczbie masowej i atomowej posiadają wartość $I=0$ w konsekwencji czego nie są aktywne w spektroskopii NMR, podczas gdy jądra z kwantową liczbą spinową $I \neq 0$ mogą być obserwowane.

Tabela 3.1. Wielkość kwantowej liczby spinowej w zależności od liczby masowej i atomowej jądra.

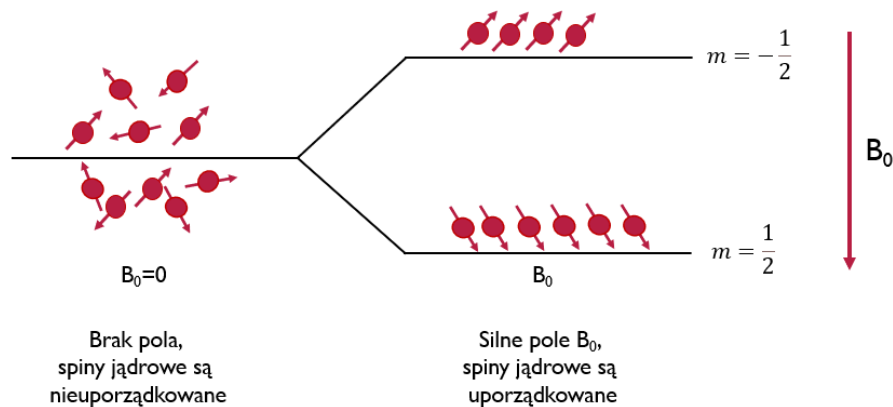
| Liczba masowa, A | Liczba atomowa, Z | Wielkość kwantowej liczby spinowej |
|------------------|-------------------|---|
| parzysta | parzysta | zero np. ^{12}C , ^{16}O ($I=0$) |
| parzysta | nieparzysta | liczba całkowita np. ^2D , ^{14}N ($I=1$) |
| nieparzysta | nieparzysta | liczba ułamkowa np. ^1H , ^{19}F , ^{15}N ($I=1/2$) |
| nieparzysta | parzysta | liczba ułamkowa np. ^{13}C ($I=1/2$) |

3.2. Do czego w spektroskopii NMR potrzebne jest pole magnetyczne?

Jądra atomowe obdarzone są ładunkiem dodatnim, który może być rozmieszczony w różny sposób w zależności od ilości i rodzaju nukleonów tworzących dane jądro. Ze względu na fakt, że jądra atomowe wirują wokół własnej osi, taki wirujący ładunek staje się źródłem pola



magnetycznego (dipolem magnetycznym) zorientowanego wzdłuż osi obrotu. Jeśli w badanym układzie nie występuje zewnętrzne pole magnetyczne, orientacja takiego dipola magnetycznego w przestrzeni jest dowolna i brak jest jakichkolwiek oddziaływań. Jeśli dipole magnetyczne zostaną umieszczone w silnym, zewnętrznym polu magnetycznym następuje uporządkowanie układu i ułożenie dipoli wzdłuż linii tego pola. Ilość orientacji wektora momentu magnetycznego jądra w zewnętrznym polu magnetycznym jest zależna od kwantowej liczby spinowej jądra (I) i wyrażona wzorem: $m = 2I + 1$, tym samym dla jąder o $I=1/2$ mamy tylko dwie orientacje: równoległą ($m=-1/2$) i antyrównoległą ($m=1/2$) względem pola magnetycznego (rys.3.1). Tym samym, aby zaobserwować rozszczepienie poziomów energetycznych próbkę należy umieścić w silnym polu magnetycznym. Jest to istotna różnica między spektroskopią spinową a optyczną, w której poziomy energetyczne są zdeterminowane przez strukturę cząsteczki.



Rysunek 3.1. Rozszczepienie poziomów energetycznych w polu magnetycznym.

Orientacja zgodna z kierunkiem pola jest korzystniejsza energetycznie, w związku z czym istnieje niewielka przewaga jąder w stanie o niższej energii, w rezultacie czego próbka uzyskuje makroskopowe własności magnetyczne. Naświetlając taką próbkę promieniowaniem elektromagnetycznym o energii odpowiadającej różnicy stanów energetycznych powodujemy wzbudzenie jąder ze stanu niższej energii do stanu wyższej energetycznego. Częstotliwość fali elektromagnetycznej (inaczej częstotliwość Larmora ν_L) zdolnej przeprowadzić jądro atomowe w stan o wyższej energii wyrażana jest wzorem:

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

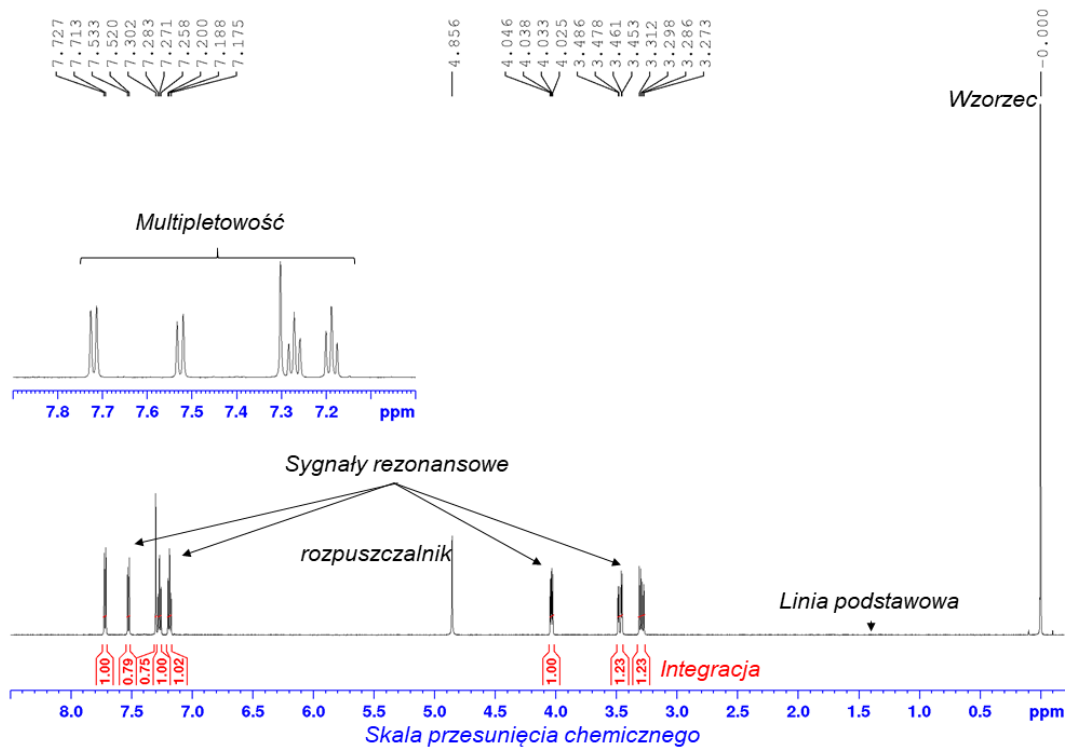
Częstotliwość ta zależy od:

- rodzaju jądra reprezentowanego we wzorze przez współczynnik magnetogiryczny γ – stały dla danego typu jądra,
- warunków pomiaru, czyli mocy spektrometru, reprezentowanej przez wartość indukcji pola magnetycznego B_0 ,
- otoczenia chemicznego jądra, czyli stałej ekranowania σ .



3.3. Elementy widma NMR i zawarte w nim informacje strukturalne

W wyniku pomiaru NMR uzyskujemy widmo, którego elementy dostarczają istotnych informacji strukturalnych (rys. 3.2).



Rysunek 3.2. Elementy widma ¹H NMR.

W skład widma NMR wchodzi:

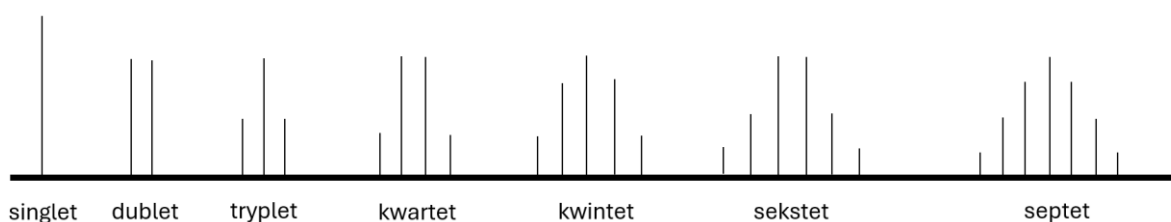
- **Sygnały rezonansowe** – ich ilość dostarcza informacji o liczbie jąder nierównocennych chemicznie, czyli leżących w różnym otoczeniu chemicznym. Wśród sygnałów rezonansowych znajdują się sygnały **wzorca** (substancja obojętna chemicznie, dająca jeden ostry sygnał, względem którego dokonuje się kalibracji widma) i **rozpuszczalnika** (w spektroskopii NMR stosuje się rozpuszczalniki deuterowane, sygnał deuteru używany jest do badania jednorodności pola magnetycznego).
- **Integracja sygnałów** – pole powierzchni pod sygnałem rezonansowym, dostarcza informacji o ilości jąder, które generują dany sygnał rezonansowy.
- **Multipletowość sygnału** – ilość linii tworzących sygnał rezonansowy, dostarcza informacji o liczbie jąder magnetycznych w otoczeniu analizowanego jądra. Multipletowość określana jest wzorem $M = 2n + 1$, gdzie n to liczba jąder o kwantowej liczbie spinowej I ($I = 1/2$ dla ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P, ¹⁵N). Multipletowość pozwala także wyznaczyć **stałą sprzężenia J**, informującą o wartości kąta dwuściennego pomiędzy sprzęgającymi się jądrami. Stała sprzężenia wyrażana jest w Hz i odczytywana jest jako odległość między sąsiednimi liniami w multiplocie. Multipty o jednakowej wartości stałej sprzężenia należą do jednego układu spinowego. Najczęściej sprzężenia obserwujemy do trzech



wiązań chemicznych, wyjątkiem są układy wiązań sprzężonych, gdzie istnieje możliwość obserwacji sprzężeń między jądrami, które dzieli pięć wiązań chemicznych.

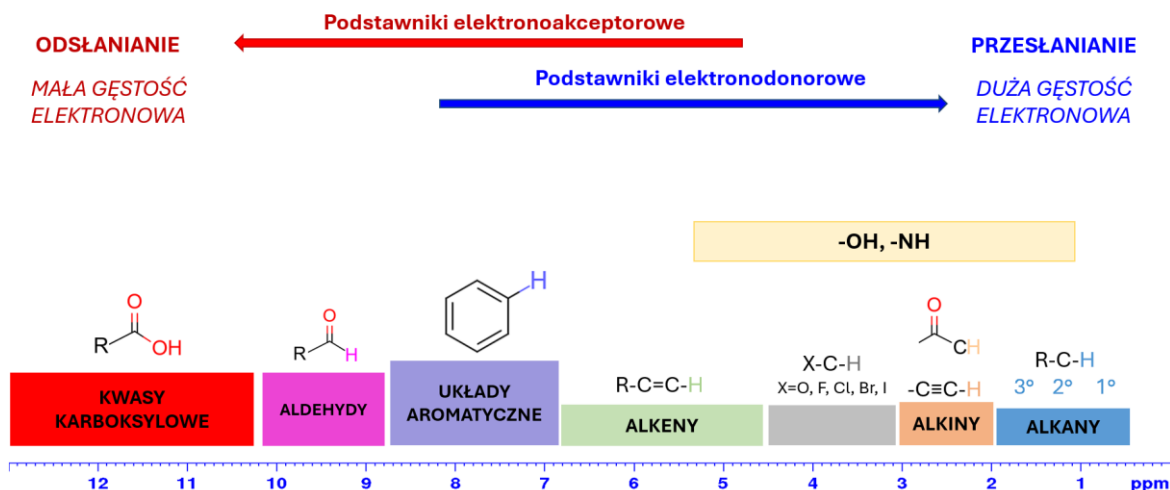
Tabela 3.2. Reguły wyznaczania multipletowości sygnału.

| liczba sąsiednich protonów | natężenie linii multipletu | sprzężenie z równocennymi protonami | nazwa multipletu, skrót | przykład |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--|
| $n = 0$ | 1 | brak sprzężeń | singlet, s | CH_3Br |
| $n = 1$ | 1 1 | z jednym | dublet, d | CH_3CHBr_2 |
| $n = 2$ | 1 2 1 | z dwoma | tryplet, t | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ |
| $n = 3$ | 1 3 3 1 | z trzema | kwartet, q | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ |
| $n = 4$ | 1 4 6 4 1 | z czterema | kwintet, qn | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}_2$ |
| $n = 5$ | 1 5 10 10 5 1 | z pięcioma | sekstet, sx | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ |
| $n = 6$ | 1 6 15 20 15 6 1 | z sześcioma | septet, sp | $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ |



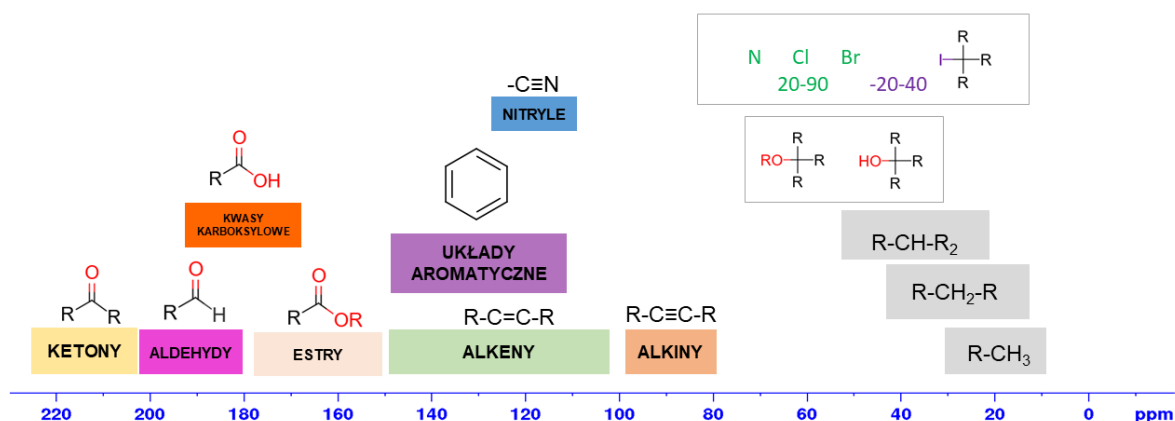
Rysunek 3.3. Intensywność linii w multiplecie.

- **Przesunięcie chemiczne** – pozycja środka sygnału rezonansowego na skali przesunięć chemicznych, wyrażona w [ppm]. Dostarcza informacji o otoczeniu chemicznym jądra dającego dany sygnał, a więc o wiązaniach chemicznych w jakich to jądro uczestniczy lub jakie znajdują się w jego pobliżu, o elektroujemności sąsiednich jąder, o występowaniu ładunku i wszelkich zmianach gęstości elektronowej wokół badanego jądra. Wpływ podstawników na przesunięcie chemiczne jest zebrany w licznych tablicach do spektroskopii NMR. Na ich podstawie można wysunąć ogólny wniosek, że podstawniki elektroakceptorowe zmniejszają gęstość elektronową wokół badanego jądra, powodując jego odstąpienie i sygnał rezonansowy pojawia się przy większych wartościach przesunięcia chemicznego, podczas gdy podstawniki elektrodonorowe zwiększają gęstość elektronową i sygnał rezonansowy pojawia się przy niższych wartościach przesunięcia chemicznego (jest to tzw. efekt przesłaniania). Czynnikiem silnie wpływającym na przesunięcia chemiczne jest również obecność wiązań wodorowych, zarówno wewnątrzcząsteczkowych jak i międzycząsteczkowych. Ma ona szczególne znaczenie w przypadku tzw. labilnych protonów w grupach -OH, -NH, czy też -SH. Wiązania wodorowe są przyczyną przesunięcia sygnałów protonów biorących w nich udział w kierunku większej wartości przesunięcia.



Rysunek 3.4. Wpływ grup funkcyjnych na wartość przesunięcia chemicznego dla ^1H NMR.

Standardowe widma ^{13}C NMR różnią się od widm ^1H NMR przede wszystkim zakresem spektralnym, który wynosi od 0 do 250 ppm, a także brakiem integracji oraz multipletowości sygnału. Utrata tych informacji strukturalnych wynika z zastosowania w trakcie pomiaru odsprężania protonów, dzięki któremu nie tylko wzmacniamy słabe sygnały ^{13}C (występowanie w przyrodzie - 1,1%), ale także uzyskujemy bardziej czytelne widmo.



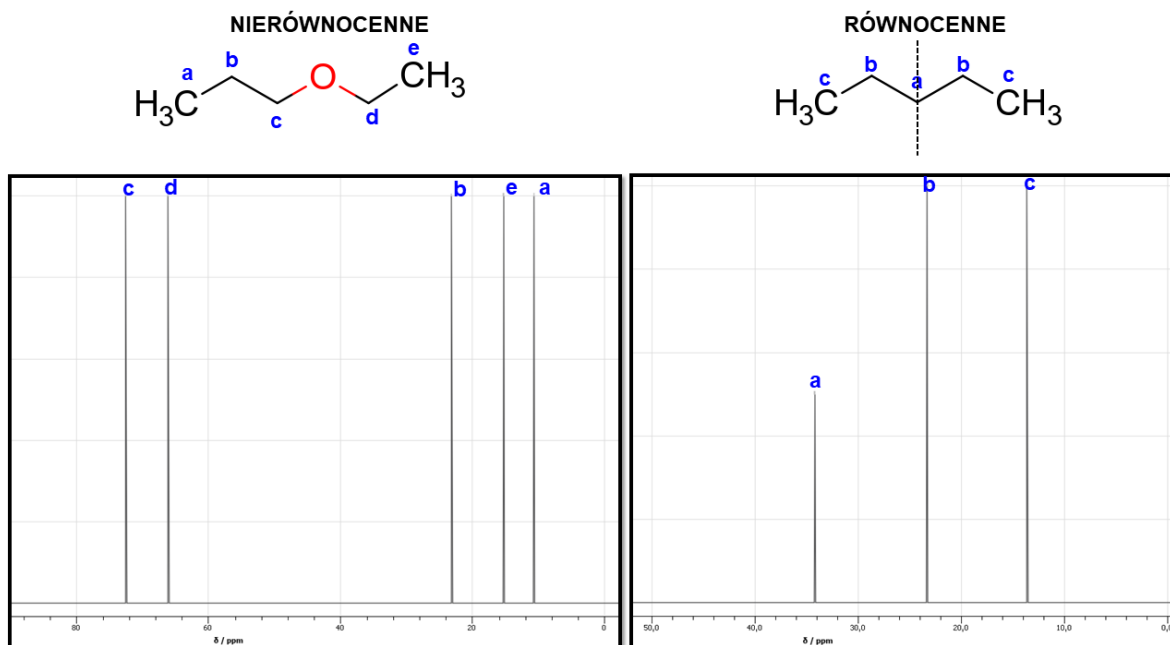
Rysunek 3.5. Wpływ grup funkcyjnych na wartość przesunięcia chemicznego dla ^{13}C NMR.

Konsekwencją odsprężania protonów w trakcie rejestracji widm ^{13}C NMR jest również zmiana intensywności sygnałów węglowych. Wzmocnieniu ulegają sygnały atomów węgla związanych bezpośrednio z atomami wodoru, z kolei sygnały węgla czwartorzędowych charakteryzują się niewielką intensywnością na widmie węglowym.

Liczba sygnałów węgla na widmie ^{13}C najczęściej odpowiada liczbie atomów węgla w cząsteczce, ale może być mniejsza lub większa. W cząsteczkach niesymetrycznych, w których atomy węgla znajdują się w różnych otoczeniach chemicznych, liczba sygnałów węglowych jest równa liczbie atomów węgla. Z kolei w cząsteczkach symetrycznych atomy



węgla znajdują się w podobnych otoczeniach chemicznych, stąd liczba sygnałów na widmie jest mniejsza od liczby atomów węgla w cząsteczce (rys.3.6). Większa liczba sygnałów na widmie ^{13}C NMR wynika z obecności w cząsteczce jąder takich jak ^{31}P , czy ^{19}F , które nie są odsprężane w trakcie pomiaru, a posiadając kwantową liczbę spinową $I=1/2$ mogą generować multiplety.



Rysunek 3.6. Wpływ elementów symetrii na ilość sygnałów na widmie NMR.

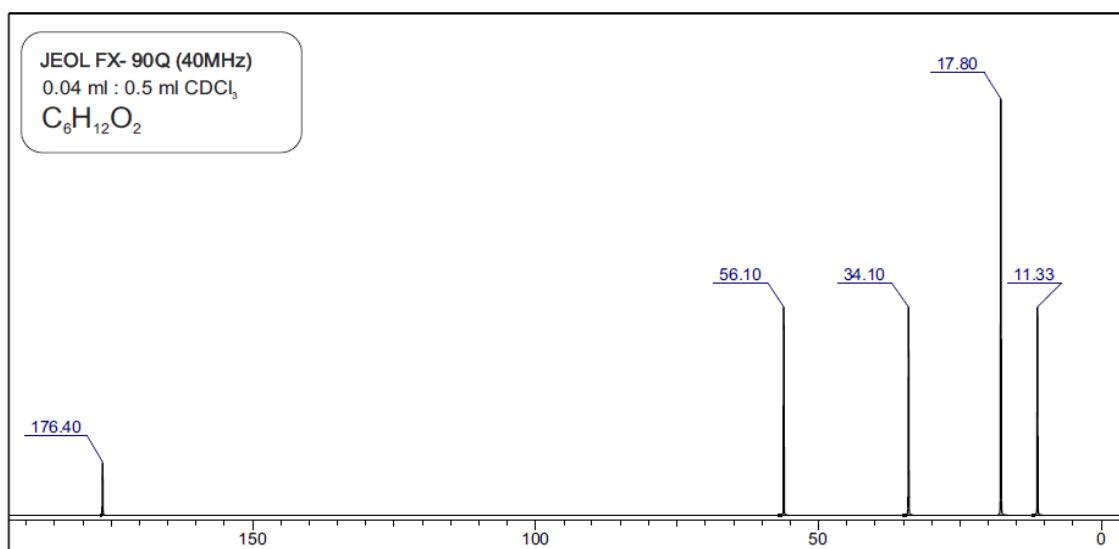
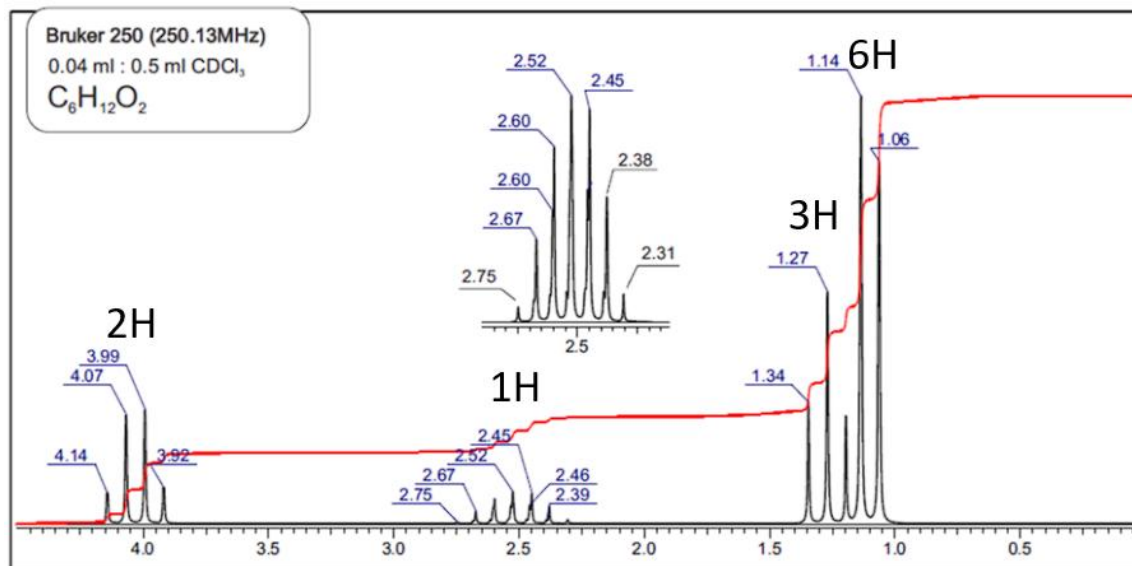
Jak można zauważyć na rysunku 3.6. sygnały rezonansowe od wszystkich atomów węgla w eterze mają taką samą intensywność, z kolei dla cząsteczki symetrycznej takiej jak pentan, sygnał oznaczony jako **a** ma o połowę mniejszą intensywność niż sygnały atomów węgla **b** i **c**. Podwojona intensywność tych sygnałów wynika z faktu, że w cząsteczce pentanu mamy dwie grupy metylowe i dwie grupy metylenowe znajdujące się w takim samym otoczeniu chemicznym. Z taką sytuacją mamy do czynienia nie tylko w cząsteczkach symetrycznych, ale również w grupie izopropylowej oraz *tert*-butylowej, gdzie odpowiednio pojawi się podwojony sygnał rezonansowy od dwóch grup metylowych oraz sygnał z potrójną intensywnością dla trzech grup metylowych.



3.4. Przykłady do rozwiązania

Przykład 1.

Na podstawie zamieszczonych widm ^1H NMR oraz ^{13}C NMR proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.



Rozwiązanie:

1. Analizę rozpoczynamy od obliczenia stopnia nienasycenia zgodnie ze wzorem:

$$S = \frac{2n_{\text{C}} - n_{\text{H}} - n_{\text{X}} + n_{\text{N}} + 2}{2}$$

gdzie: n oznacza liczbę atomów odpowiednio C - węgla, H - wodoru, X - fluorowców, N - azotu.



Przykłady obliczeń stopnia nienasycenia:

- $C_8H_{10}ClNO$:

$$S = \frac{2 \times 8 - 10 - 1 + 1 + 2}{2} = 4$$

- $C_7H_8N_4O$:

$$S = \frac{2 \times 7 - 8 + 4 + 2}{2} = 6$$

Wzór sumaryczny naszego związku to $C_6H_{12}O_2$, podstawiając do wzoru na stopień nienasycenia 6 atomów węgla oraz 12 atomów wodoru otrzymujemy $S=1$ zgodnie z poniższymi obliczeniami:

$$S = \frac{2 \times 6 - 12 + 2}{2} = 1$$

Oznacza to, że w poszukiwanej strukturze mamy jedno wiązanie podwójne (np. $C=C$, $C=O$) lub pierścień cykliczny. Przykładowe elementy struktury związane ze stopniem nienasycenia przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Wartość stopnia nienasycenia i powiązane z nim elementy struktury.

| Wartość stopnia nienasycenia | Elementy struktury |
|------------------------------|--|
| S=0 | brak miejsc nienasycenia, alkan |
| S=1 | wiązanie podwójne, pierścień cykliczny |
| S=2 | 2 wiązania podwójne, wiązanie potrójne, cykloalkeny |
| S=3 | 3 wiązania podwójne, wiązanie potrójne + wiązanie podwójne, cyklodieny |
| S=4 | układy aromatyczne, 4 wiązania podwójne, 2 wiązania potrójne |

2. Kolejnym etapem jest analiza przesunięć chemicznych. Zaczynając od widma 1H NMR możemy zaobserwować, że skala przesunięć chemicznych kończy się na wartości 4.14 ppm. Tym samym możemy wykluczyć obecność wiązania $C=C$, ponieważ atomy wodoru w alkenach występują w zakresie przesunięć chemicznych 4.5-6.5 ppm (patrz rys. 4 część teoretyczna).

Z kolei na widmie ^{13}C NMR skala przesunięć chemicznych kończy się sygnałem rezonansowym o przesunięciu 176.40 ppm. Niewielka intensywność tego sygnału wskazuje na atom węgla czwartorzędowego, natomiast jego przesunięcie chemiczne dostarcza informacji o tym, że może on pochodzić od grupy karbonylowej estru lub kwasu karboksylowego (patrz rys. 5 część teoretyczna). Gdyby jednak analizowany związek był kwasem karboksylowym na widmie 1H NMR obserwowalibyśmy sygnał protonu grupy OH w obszarze 10-13 ppm. Tym samym dochodzimy do wniosku, że analizowany związek należy do grupy estrów.



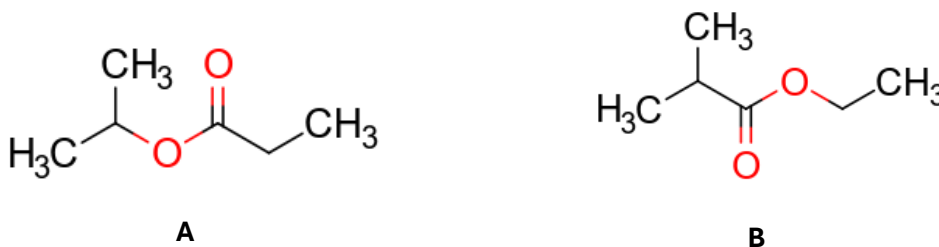
3. Następnie analizujemy multiplety i integracje sygnałów na widmie ^1H NMR. Jak możemy zauważyć istnieją 4 grupy sygnałów o multipletowościach odpowiednio:

- 1.10 ppm – dublet pochodzący od 6 protonów,
- 1.27 ppm – tryplet pochodzący od 3 protonów,
- 2.52 ppm – septet pochodzący od 1 protonu,
- 4.04 ppm – kwartet pochodzący od 2 protonów.

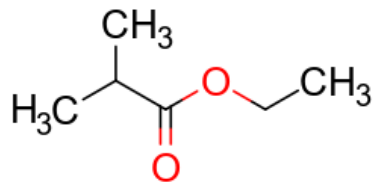
Multipletowość wynika z liczby sąsiadujących atomów wodoru wokół analizowanego atomu, tym samym, żeby sygnał na widmie pojawił się jako dublet musi mieć w swoim sąsiedztwie 1 proton. Integrację 1 posiada septet o przesunięciu 2.52 ppm, stąd dublet pochodzący od 6 protonów musi być bezpośrednio połączony z septetem pochodzącym od 1 protonu. Dublet o integracji 6H wskazuje również na 2 grupy CH_3 znajdujące się w tym samym otoczeniu. Septet powstaje tylko jeśli jądro ma w swoim otoczeniu 6 protonów, w związku z czym wiemy, że obok w łańcuchu nie może być już żadnych protonów, bo wtedy sygnał 2.52 ppm miałby inną multipletowość. Tym samym otrzymujemy fragment cząsteczki: $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$. Na grupę izopropylową wskazuje również podwojona intensywność sygnału 17.80 ppm znajdującego się w obszarze grup metylowych.

Na widmie ^1H NMR obserwujemy jeszcze tryplet o integracji 3 oraz kwartet o integracji 2, co wskazuje nam odpowiednio na grupę CH_3 oraz CH_2 . Grupa CH_3 może wystąpić na widmie jako tryplet tylko wtedy, gdy ma obok siebie 2 atomy wodoru, zatem musi być bezpośrednio połączona z grupą CH_2 . Tym samym otrzymujemy drugi fragment cząsteczki: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$.

4. Analizowana cząsteczka składała się z 6 atomów węgla, 12 atomów wodoru oraz 2 atomów tlenu, tak więc do dyspozycji został nam już tylko jeden atom węgla i 2 atomy wodoru, czyli wspomniana na początku grupa karbonylowa. Oba fragmenty możemy połączyć w następujący sposób:



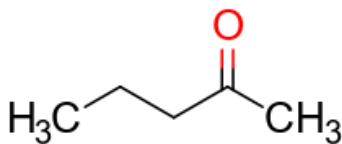
5. Aby ustalić, która struktura jest prawidłowa należy ponownie rozpatrzyć przesunięcia chemiczne dwóch sygnałów: septetu (2.52 ppm) i kwartetu (4.04 ppm), bo tylko te dwa sygnały mogą być bezpośrednio połączone z atomem tlenu. Zgodnie z rys. 4 w części teoretycznej, wzrost przesunięcia chemicznego następuje ze wzrostem elektroujemności atomu w bezpośrednim sąsiedztwie analizowanego sygnału. Wyższą wartością przesunięcia charakteryzuje się kwartet od grupy CH_2 , stąd grupa metylenowa musi być połączona z atomem tlenu, który ma większą elektroujemność niż atom węgla. Tym samym poszukiwaną strukturą jest:



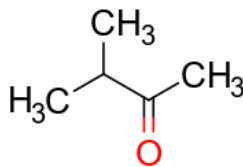
Uwaga! Obserwowana na widmie ^{13}C NMR ilość sygnałów węglowych mniejsza od liczby atomów węgla we wzorze sumarycznym wynika z takiego samego otoczenia grup CH_3 w części izopropylowej. Obie grupy mają w swoim otoczeniu grupę CH , stąd na widmie jeden dwukrotnie większy sygnał.

Przykład 2.

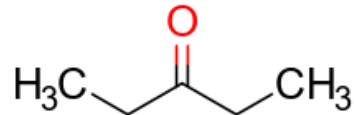
Poniżej przedstawione są wzory strukturalne trzech izomerycznych związków o wzorze $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.



1



2



3

Proszę przypisać strukturę do odpowiadającego jej opisu widma:

- ^1H NMR: 1.15 ppm (t, $J=7.1$ Hz, 6H), 2.41 ppm (q, $J=7.1$ Hz, 4H)
- ^1H NMR: 0.90 ppm (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.71 ppm (sx, $J=7.0$ Hz, 2H), 2.20 ppm (s, 3H), 2.42 ppm (t, $J=7.0$ Hz, 2H).
- ^1H NMR: 1.10 ppm (d, $J=7.0$ Hz, 6H), 2.25 ppm (s, 3H), 2.60 ppm (sp, $J=7.0$ Hz, 1H).

Rozwiązanie:

Każda z przedstawionych struktur będzie się charakteryzować różną liczbą sygnałów rezonansowych ze względu na swoje otoczenie chemiczne.

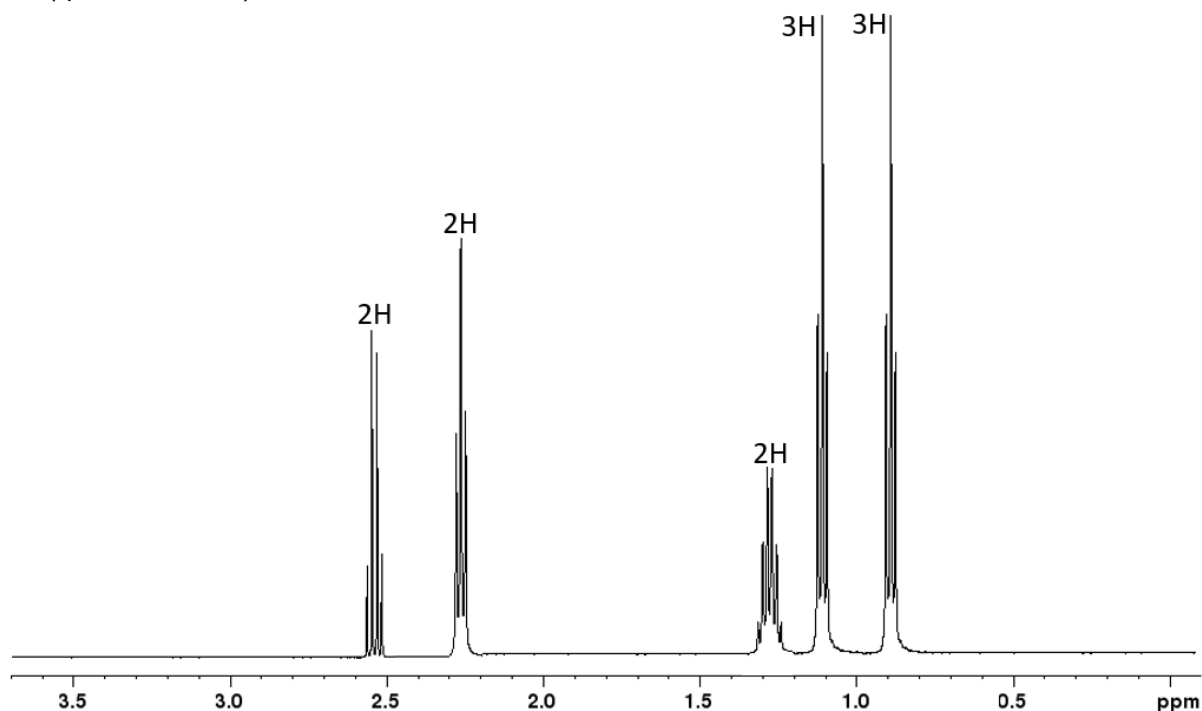
- Struktura **3** przedstawia cząsteczkę symetryczną, dlatego jej widmo powinno charakteryzować się zmniejszoną liczbą sygnałów. Taką sytuację mamy w opisie **a**, dla którego obserwujemy dwa multiplety: tryplet o integracji 6H wskazujący na 2x CH_3 oraz kwartet o integracji 4H wskazujący na 2x CH_2 .
- Struktura **2** zawiera grupę izopropylową, dla której powinien pojawić się charakterystyczny układ multipletów: dublet o integracji 6H oraz septet o integracji 1H. Ponadto mamy izolowaną grupę CH_3 , która powinna być singletem. Tym samym opis widma **c** odpowiada strukturze **2**.
- Struktura **1** ma cztery grupy sygnałów odpowiadające czterem grupom równocennych atomów wodoru. Tylko w tej strukturze może wystąpić układ multipletów tryplet-sekstet-tryplet ze względu na obecność łańcucha: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$. Zatem opis **b** należy do struktury **1**.



Przykład 3.

Proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $C_6H_{12}O$ dysponując następującymi informacjami:

- W widmie IR występuje intensywne pasmo przy 1716 cm^{-1}
- Widmo ^1H NMR zawiera cztery grupy sygnałów: 0.98 ppm (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.10 ppm (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 3H), 1.35 ppm (sx, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.35 ppm (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.52 ppm (q, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H).



Rozwiązanie:

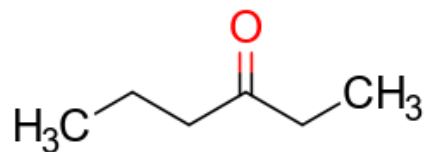
- Analizę rozpoczynamy od obliczenia stopnia nienasycenia, który w tym wypadku wynosi $S=1$.

$$S = \frac{2 \times 6 - 12 + 2}{2} = 1$$

- Obecność silnego pasma na widmie IR przy 1716 cm^{-1} świadczy o obecności grupy karbonylowej $C=O$ w ketonach.
- Analiza integracji z widma NMR wskazuje na obecność następujących grup:
 - 0.98 ppm – CH_3
 - 1.10 ppm – CH_3
 - 1.35 ppm – CH_2
 - 2.35 ppm – CH_2
 - 2.52 ppm – CH_2
- Analiza multipletów oraz takiej samej wartości stałej sprzężenia wskazuje, że sygnały 0.98 ppm , 1.35 ppm oraz 2.35 ppm są ze sobą połączone w następujący sposób: **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$** . Ze względu na fakt, że grupa CH_2 o przesunięciu 2.35 ppm jest trypletem w jej sąsiedztwie nie może być już innych protonów poza sąsiadującą z nią grupą CH_2 . Pozostałe dwa sygnały o przesunięciach 1.10 oraz 2.52 ppm łączy ta sama wartość stałej sprzężenia zatem muszą być w swoim sąsiedztwie: **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$** .

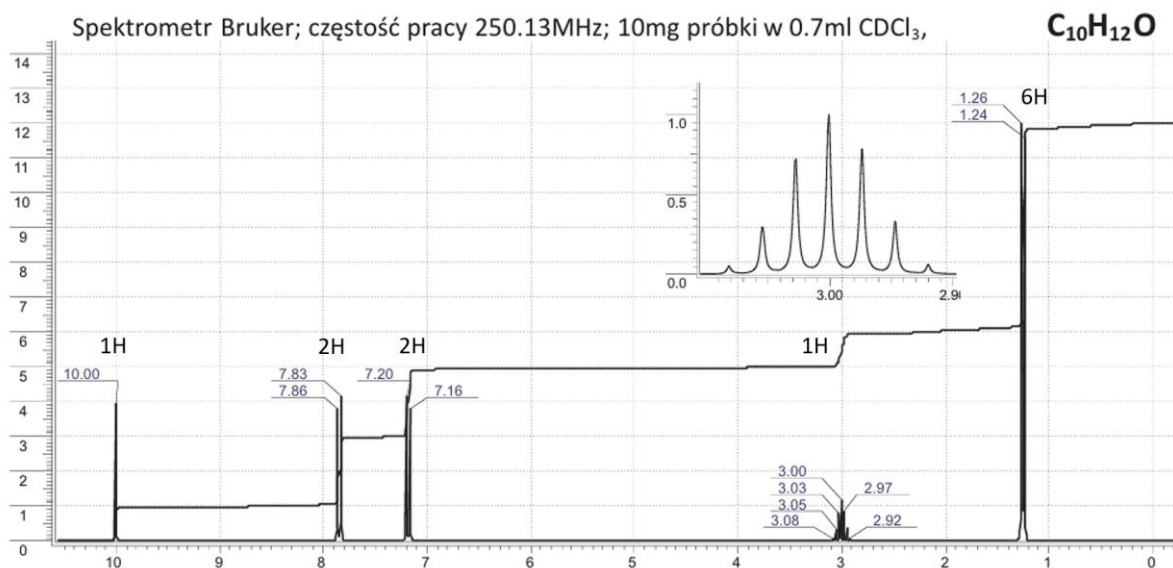


5. Do dyspozycji pozostał nam atom węgla grupy karbonylowej (C=O). Tym samym wzór strukturalny analizowanego związku wygląda następująco:



Przykład 4.

Na podstawie poniższego widma ^1H NMR proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.



Rozwiązanie:

1. Stopień nienasycenia $S=5$ wskazuje na obecność układu aromatycznego oraz jednego wiązania podwójnego (ewentualnie pierścienia cyklicznego).
2. Na widmie ^1H NMR obserwujemy 5 grup sygnałów rezonansowych w różnych zakresach przesunięć chemicznych:
 - Zakres do 3 ppm wskazuje na łańcuch alifatyczny – obserwujemy dwa sygnały: dublet o integracji 6H oraz septet o integracji 1H. Taki układ multipletów jest charakterystyczny dla grupy izopropylowej.
 - Zakres 7-8 ppm wskazujący na obecność protonów w układzie aromatycznym – obserwujemy dwa dublety, każdy o integracji 2.
 - Ostatni sygnał o przesunięciu 10 ppm i integracji 1H charakterystyczny jest dla protonów aldehydowych $\text{C}(\text{O})\text{H}$ (patrz rys. 4 część teoretyczna).
3. Obecność sygnału o przesunięciu 10 ppm zabiera nam 1 stopień nienasycenia, pozostałe 4 muszą zatem pochodzić od sześciocząłowego układu aromatycznego np.

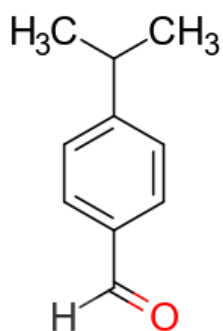


benzenu. Ilość sygnałów w układach aromatycznych zależy od elementów symetrii tym samym od jego podstawienia zgodnie z tabelą 2.

Tabela 2. Wpływ elementów symetrii na ilość sygnałów w pochodnych benzenu.

| | | | |
|-----------------|-------------------------------|--|------------------------|
| | | | |
| ^1H | 2 (dublet + tryplet) | 3 (singlet + dublet + tryplet) | 1 (dublet) |
| ^{13}C | 3 | 4 | 2 |
| | | | |
| ^1H | 4 (2x dublet + 2x tryplet) | 4 (singlet + dublet + tryplet + dublet) | 2 (dublet + dublet) |
| ^{13}C | 6 | 6 | 4 |

Analizowane widmo w obszarze protonów aromatycznych ma dwa sygnały, oba są dubletami. Oznacza to, że mamy do czynienia z pierścieniem aromatycznym podstawionym w pozycji *para* dwoma różnymi podstawnikami. Tym samym poszukiwaną strukturą jest:

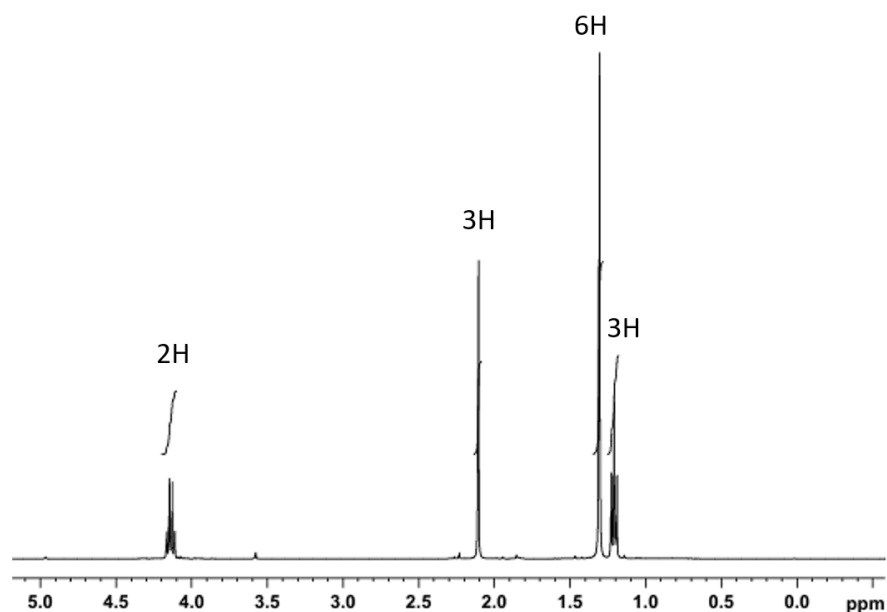




Przykład 5.

Proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $C_8H_{14}O_3$ dysponując następującymi informacjami:

- W widmie IR występują intensywne pasma przy 1716 cm^{-1} oraz 1740 cm^{-1}
- Widmo ^1H NMR zawiera cztery grupy sygnałów: 1.24 ppm (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.34 ppm (s, 6H), 2.14 ppm (s, 3H), 4.17 ppm (q, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H).
-



Rozwiązanie:

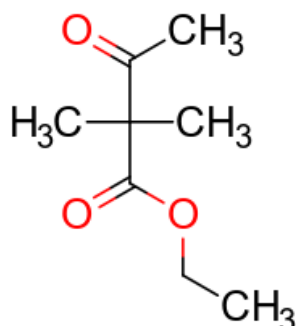
- Stopień nienasycenia $S=2$.

$$S = \frac{2 \times 8 - 14 + 2}{2}$$

- Silne pasma na widmie IR przy 1716 cm^{-1} oraz 1740 cm^{-1} świadczą o obecności grupy karbonylowej odpowiednio w ketonach i estrach.
- Analiza integracji z widma NMR wskazuje na obecność następujących grup:
 - 1.24 ppm – CH_3
 - 1.32 ppm – $2 \times \text{CH}_3$
 - 2.14 ppm – CH_3
 - 4.17 ppm – CH_2
- Wzór sumaryczny wskazywał na obecność 8 atomów węgla. Odliczając dwa atomy węgla karbonylowych oraz pięć atomów węgla z pkt 3 zostaje nam jeden atom węgla czwartorzędowego.
- Analiza multipletów wskazuje, że tylko dwie grupy są bezpośrednio połączone: grupa CH_3 (1.24 ppm) oraz grupa CH_2 (4.17 ppm) dając układ **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$** . Przesunięcie chemiczne sygnału 4.17 ppm wskazuje na sąsiedztwo elektroujemnego pierwiastka tym samym otrzymujemy fragment **$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$** .



6. Grupy CH_3 o przesunięciu 1.34 ppm dają jeden sygnał, co oznacza, że mają takie samo otoczenie chemiczne. Sygnał 2.14 ppm wskazuje na obecność izolowanej grupy CH_3 , w sąsiedztwie atomu węgla karbonylowego. Tym samym poszukiwaną strukturą jest:

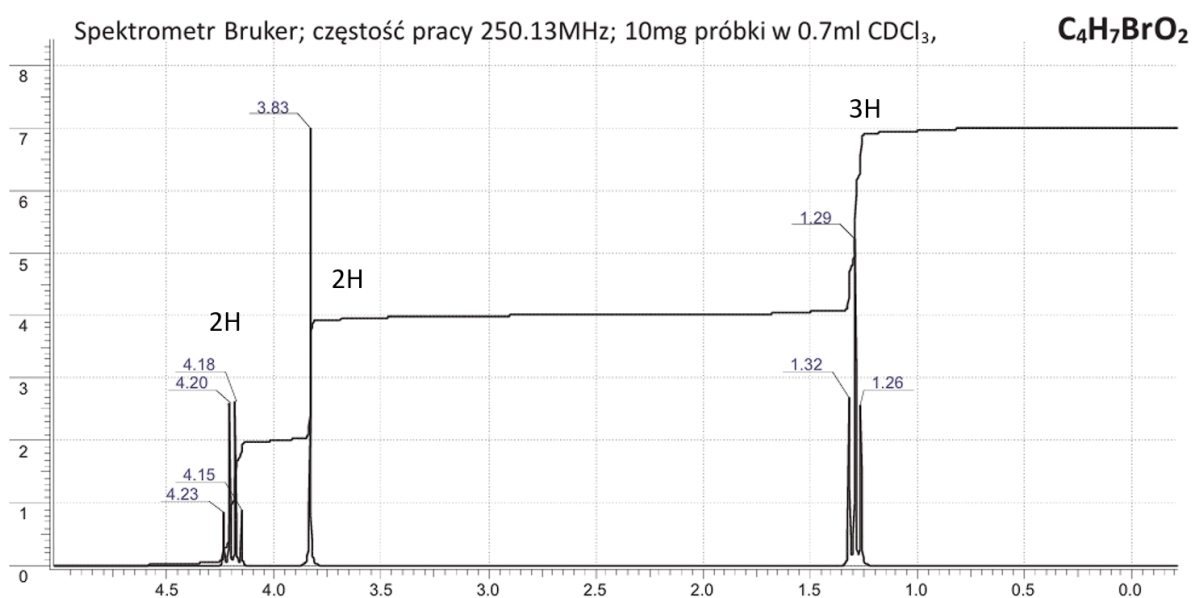


3.5. Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1.

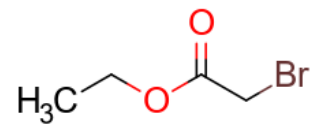
Na podstawie poniższego widma ^1H NMR oraz dodatkowych informacji proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$:

- a) W widmie IR występuje intensywne pasmo przy 1740 cm^{-1}





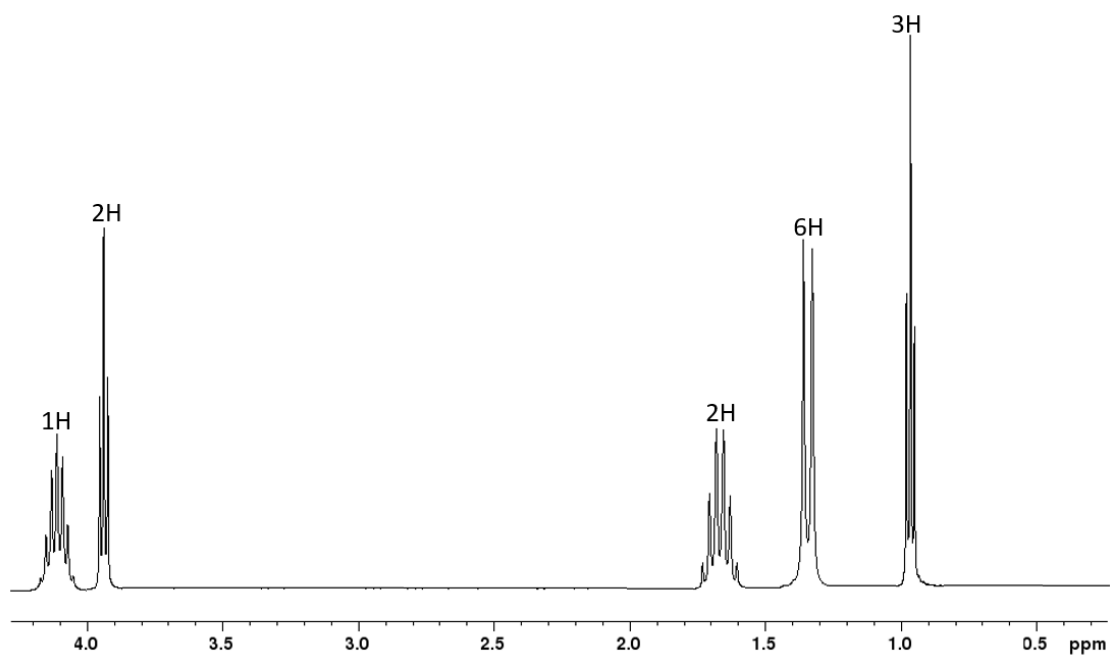
Rozwiązanie:



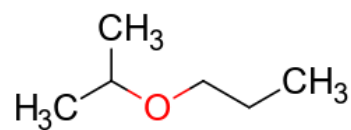
Zadanie 2.

Proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $C_6H_{14}O$ dysponując następującymi informacjami:

- a) Widmo 1H NMR zawiera pięć grup sygnałów: 0.98 ppm (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.37 ppm (d, $J=7.1$ Hz, 6H), 1.62 ppm (sx, $J=7.4$ Hz, 2H), 3.98 ppm (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 4.11 ppm (sp, $J=7.1$ Hz, 1H).



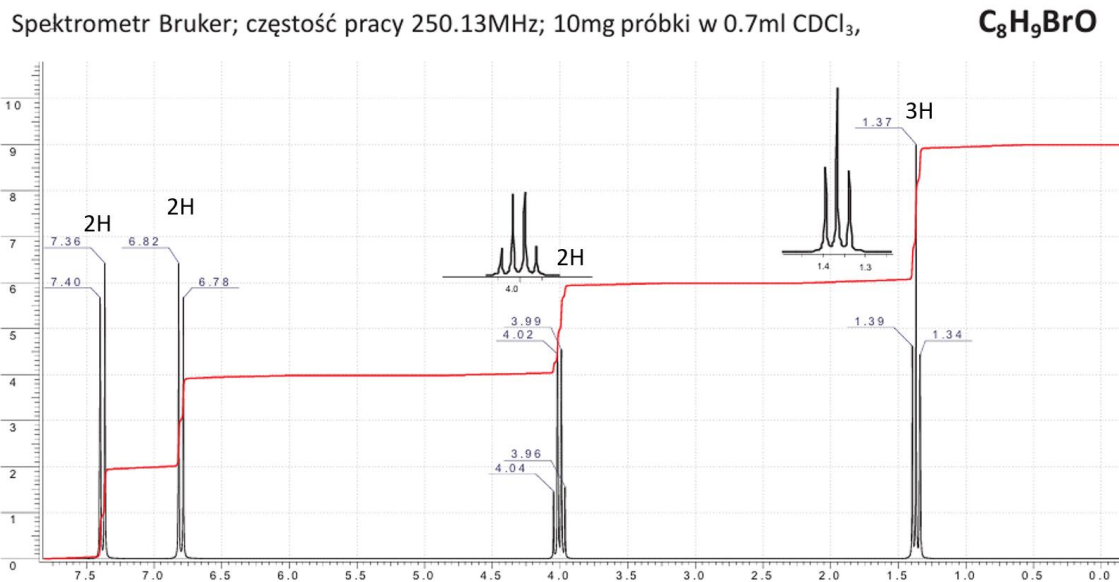
Rozwiązanie:



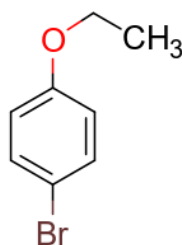


Zadanie 3.

Na podstawie poniższego widma ^1H NMR proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$:

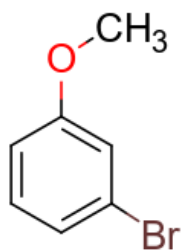


Rozwiązanie:

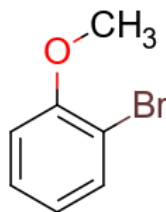


Zadanie 4.

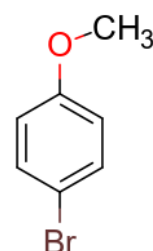
Poniżej przedstawione są wzory strukturalne trzech dipodstawionych pochodnych benzenu:



1



2



3



Proszę przypisać strukturę do odpowiadającego jej opisu widma:

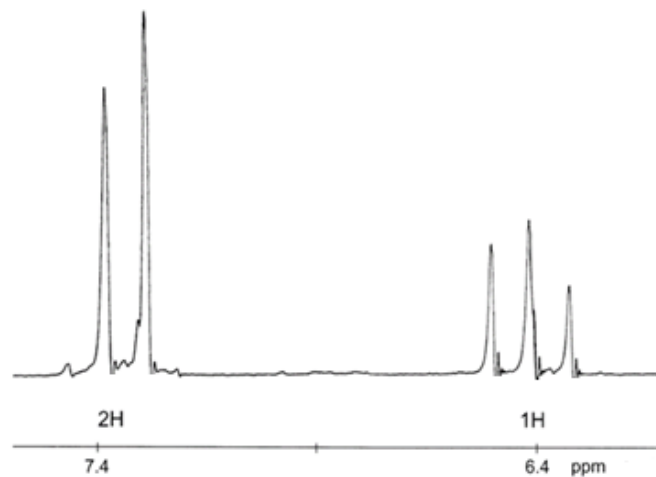
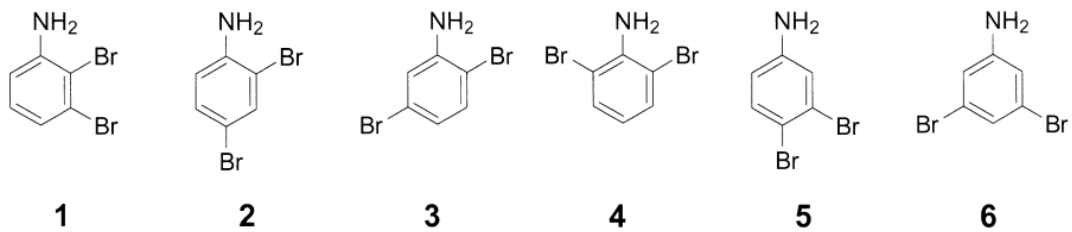
- a) ^1H NMR: 3.87 ppm (s, 3H), 6.81 ppm (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.92 ppm (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.22 ppm (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.49 ppm (d, $J=7.5$ Hz, 1H).
- b) ^1H NMR: 3.76 ppm (s, 3H), 6.86 ppm (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.35 ppm (d, $J=7.5$ Hz, 2H).
- c) ^1H NMR: 3.80 ppm (s, 3H), 6.98 ppm (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.09 ppm (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.11 ppm (s, 1H), 7.12 ppm (t, $J=7.4$ Hz, 1H).

Rozwiązanie:

1c, 2a, 3b

Zadanie 5.

Wskaż, do której z 6 izomerycznych dibromoanilin należy poniższe widmo:



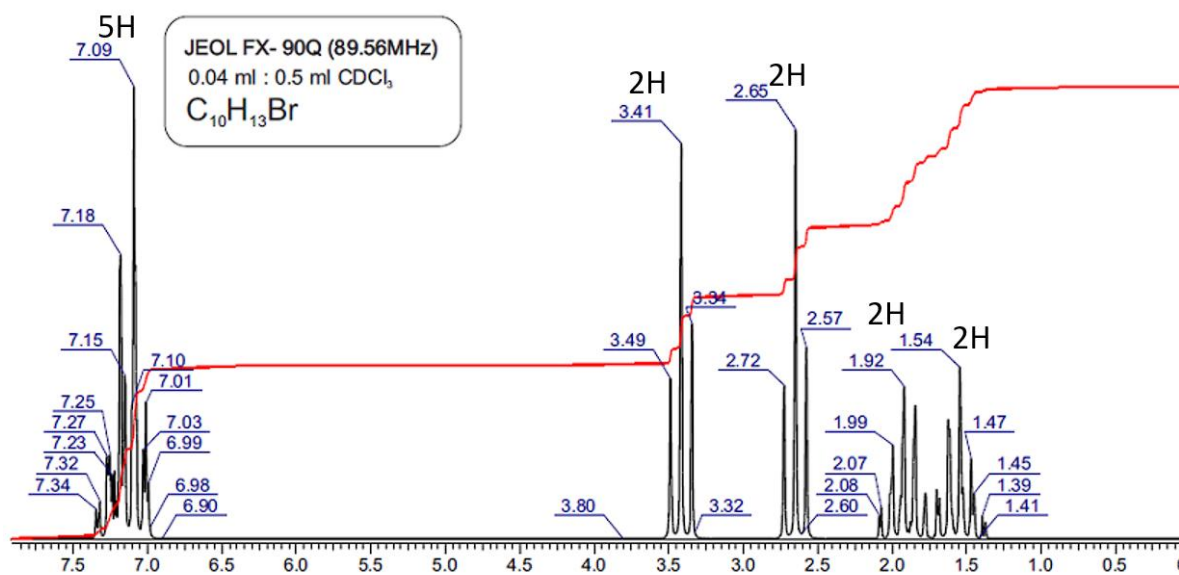
Rozwiązanie:

4



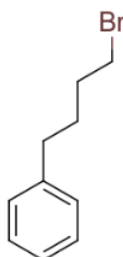
Zadanie 6.

Na podstawie poniższego widma ^1H NMR proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$:



Widmo ^1H NMR zawiera pięć grup sygnałów: 1.54 ppm (qn, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.92 ppm (qn, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.65 ppm (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.41 ppm (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.09 ppm (m, 5H).

Rozwiązanie:

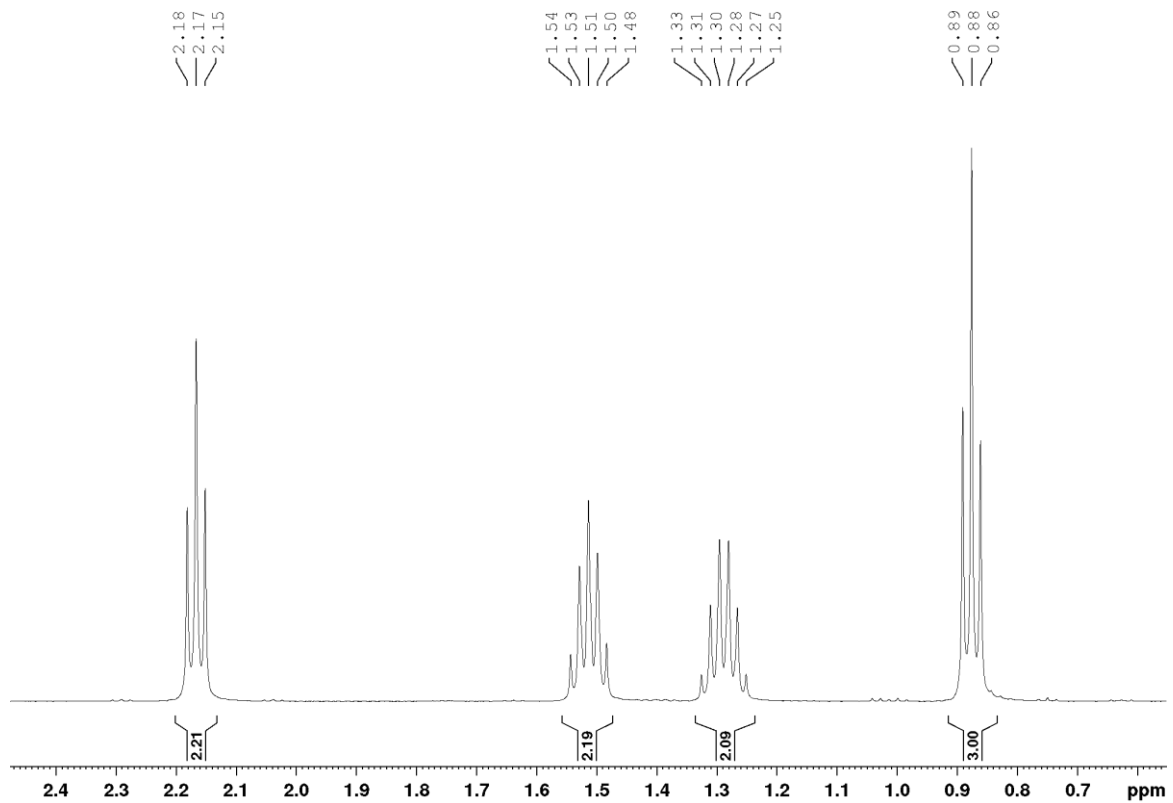




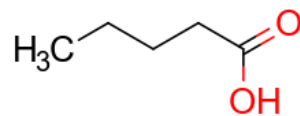
Zadanie 7.

Proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $C_5H_{10}O_2$ dysponując następującymi informacjami:

- W widmie IR widoczne są intensywne pasma przy 1680 cm^{-1} oraz 3500 cm^{-1}
- Widmo $^1\text{H NMR}$ zawiera cztery grupy sygnałów: 0.87 ppm (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.28 ppm (sx, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 1.51 ppm (qn, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.16 ppm (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H).



Rozwiązanie:

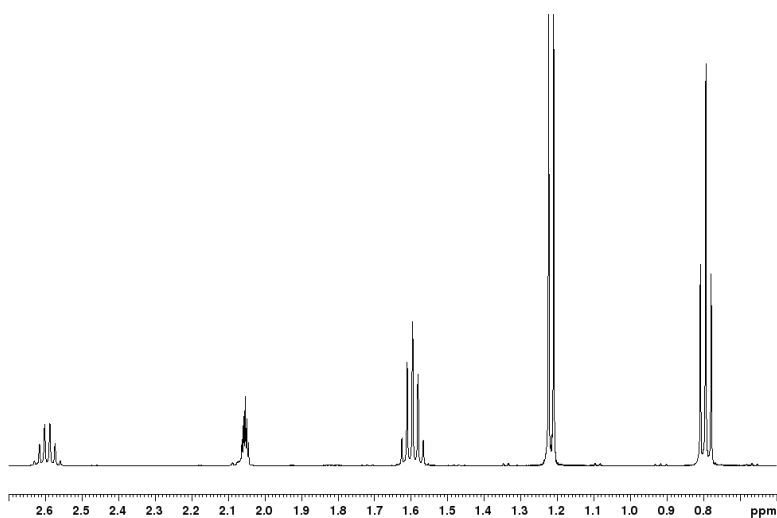
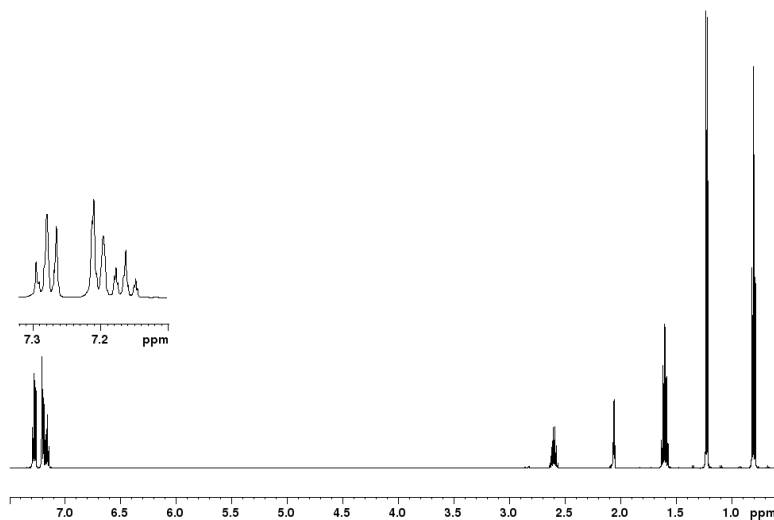




Zadanie 8.

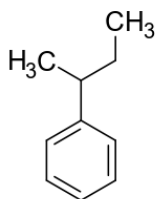
Proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{14}$ dysponując następującymi informacjami:

- a) Widmo 1H NMR zawiera siedem grup sygnałów: 0.79 ppm (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.21 ppm (d, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.59 ppm (qn, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.59 ppm (sx, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.16 ppm (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.20 ppm (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.28 ppm (t, $J=7.1$ Hz, 2H).



Rozciąg części alifatycznej. Sygnał 2.05 ppm pochodzi od rozpuszczalnika.

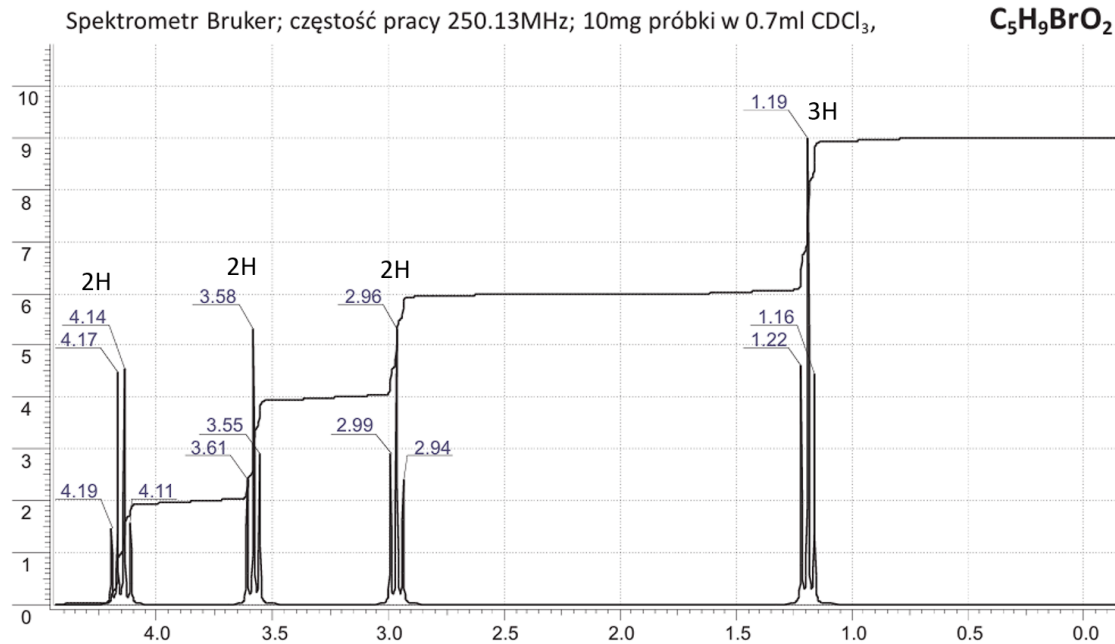
Rozwiązanie:



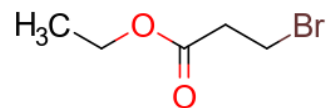


Zadanie 9.

Na podstawie poniższego widma ^1H NMR proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}_2$:



Rozwiązanie:

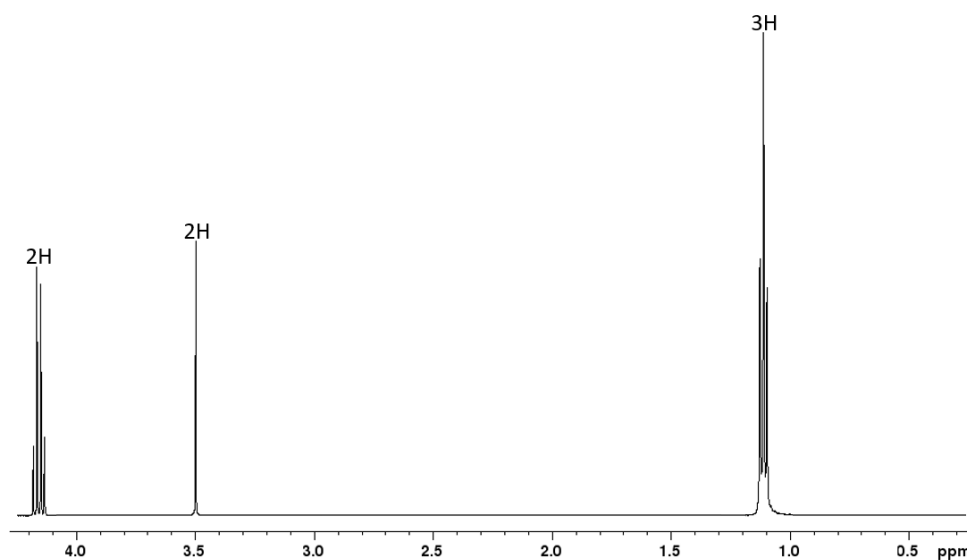




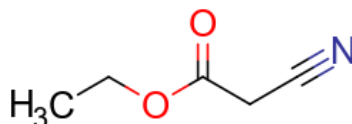
Zadanie 10.

Proszę ustalić wzór strukturalny dla związku o wzorze sumarycznym $C_5H_7NO_2$ dysponując następującymi informacjami:

- W widmie IR występują intensywne pasmo przy 1749 cm^{-1} oraz słabe pasmo przy 2266 cm^{-1}
- Widmo $^1\text{H NMR}$ zawiera trzy grupy sygnałów: 1.1 ppm (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H), 3.5 ppm (s, 2H), 4.17 ppm (q, $J=6.9\text{ Hz}$, 2H).

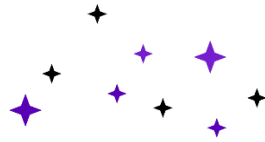


Rozwiązanie:



3.6. Literatura

- R.M.Silverstein, F.X.Webster, D.J.Kimle. *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. PWN 2007
- Stopień nienasycenia Twoim przyjacielem: https://olimpiadachemiczna.com/stopien-nienasycenia-twoim-przyjacielem/#Stopien_nienasycenia_Twoim_przyjacielem



Termograwimetria

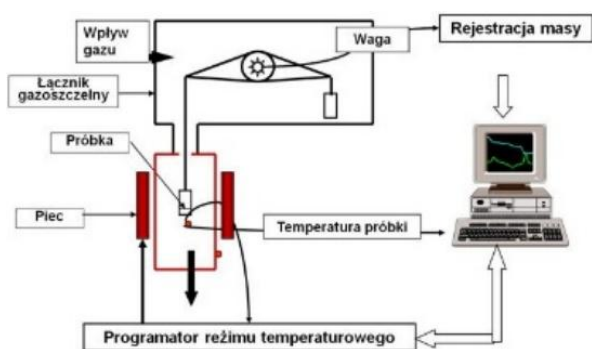


4.1. Wprowadzenie - Co to jest Termogravimetria (TGA)?

Termogravimetria (TGA, od ang. *Thermogravimetric Analysis*) to technika analityczna, która polega na monitorowaniu zmian masy próbki w funkcji temperatury lub czasu. Podczas pomiaru próbka jest umieszczona w piecu, a jej masa jest nieustannie mierzona przez precyzyjną wagę, podczas gdy temperatura jest stopniowo podnoszona zgodnie z zaprogramowanym profilem. TGA pozwala na badanie procesów, które wiążą się ze zmianą masy, takich jak: desorpcja/odparowanie (utrata lotnych składników, np. wody, rozpuszczalników; rozkład termiczny (rozpad substancji na prostsze związki np. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; reakcje w fazie stałej (reakcje z gazem otoczenia, np. utlenianie np. $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$; sublimacja (bezpośrednie przechodzenie ze stanu stałego w gazowy).

4.1.1. Aparatura – Termowaga

Podstawowym urządzeniem do prowadzenia pomiarów TGA jest termowaga. Składa się ona z kilku kluczowych elementów. Piec pozwala na kontrolowane podgrzewanie próbki od temperatury otoczenia do bardzo wysokich wartości, nawet ponad 1600 °C, zaś waga stanowi niezwykle czuły czujnik masy, zdolny rejestrować zmiany w masie próbki z dokładnością sięgającą mikrogramów. Naczynie pomiarowe, czyli tygiel — małe naczynie pomiarowe, którego materiał i geometria mają kluczowe znaczenie dla dokładności pomiaru — oraz system kontroli atmosfery gazowej, dzięki któremu możliwe jest prowadzenie eksperymentów w różnych warunkach (na przykład w atmosferze obojętnej typu azot lub argon albo w atmosferze utleniającej powietrza lub nadtlenowej). Całością steruje komputer z odpowiednim oprogramowaniem, który zarządza profilem temperaturowym, gromadzi dane pomiarowe i generuje wykres termogravimetryczny, przedstawiający zależność masy próbki od temperatury lub czasu.



Rysunek. 4.1. Schemat działania termowagi



Rysunek. 4.2. Analizator termogravimetryczny NETZSCH

4.1.2. Przygotowanie próbek do analizy TG

Aby zapewnić wiarygodność wyników eksperymentu, konieczne jest odpowiednie przygotowanie próbki badawczej, zgodnie z wymogami metody pomiarowej oraz specyfiką analizowanego materiału. Przede wszystkim próbka powinna charakteryzować się jednorodną masą oraz właściwymi wymiarami. Niejednorodność może prowadzić do nierównomiernego rozkładu temperatury w trakcie podgrzewania, co z kolei skutkuje zakłóceniami w interpretacji



wyników. Zbyt duże próbki mogą ulec miejscowemu przegrzaniu lub niewystarczającemu ogrzaniu w rdzeniu, natomiast zbyt małe próbki reagują zbyt szybko, co utrudnia kontrolę procesu i precyzyjne monitorowanie zmian. Rodzaj próbki również odgrywa istotną rolę. Może to być materiał organiczny, taki jak polimery, węgiel lub paliwa, bądź nieorganiczny, na przykład metale, minerały lub woda. W przypadku substancji chemicznych w stanie stałym, zwłaszcza higroskopijnych, istotne jest ich dokładne osuszenie przed pomiarem, gdyż obecność wody może zafałszować wyniki – szczególnie w analizach termogravimetrycznych, gdzie masa próbki ulega zmianie w odpowiedzi na wzrost temperatury. Odpowiednia masa próbki powinna być dobrana w zależności od czułości i charakterystyki stosowanego aparatu pomiarowego. W analizach termogravimetrycznych (TG) zaleca się stosowanie próbek o masie od kilku miligramów do kilku gramów, przy czym standardowo przyjmuje się masę w zakresie 10–20 mg. Taka wielkość próbki pozwala na uzyskanie reprezentatywnych i powtarzalnych wyników bez nadmiernego obciążenia czujników i bez ryzyka błędów wynikających z niewłaściwego przewodnictwa cieplnego lub efektów masowych.

4.2. Rodzaje tygli i ich właściwości

4.2.1. Rola tygla w analizie TGA

Tygiel w termogravimetrii to nie tylko naczynie na próbkę, ale kluczowy element, którego właściwości mogą znacząco oddziaływać na rzetelność i interpretację wyników pomiarowych. Materiał użyty do produkcji tygla musi być chemicznie obojętny — nie może wchodzić w reakcje ani z badaną substancją, ani z atmosferą panującą w piecu — gdyż wszelkie niezamierzone interakcje mogłyby prowadzić do zmian masy, zafałszowując krzywą TGA. Ponadto tygiel musi cechować się odpornością na wysoką temperaturę, aby bez deformacji lub degradacji wytrzymać maksymalne warunki pomiarowe. Kolejnym wymaganiem jest stabilność masowa — masa tygla musi pozostać stała w trakcie całego eksperymentu, co oznacza, że nie może on absorbować wilgoci, wchłaniać składników gazowych, utleniać się ani ulegać sublimacji lub innym przemianom — tylko wówczas zmiana masy rejestrowana przez urządzenie będzie rzeczywistą zmianą masy próbki.

4.2.2. Rodzaje tygli

Tygiel wykonany z tlenku glinu (korundowy) stanowi jedną z najczęściej stosowanych odmian tygli w analizach termogravimetrycznych, ponieważ materiał ten (Al_2O_3) charakteryzuje się niezwykle wysoką temperaturą topnienia (powyżej 2000 °C) oraz dużą odpornością chemiczną, co czyni go stabilnym wyborem w pomiarach w wysokich temperaturach; niemniej jednak jego przewodność cieplna pozostaje stosunkowo niska w porównaniu do materiałów metalicznych, co może powodować spowolniony transport ciepła i pewne opóźnienia temperaturowe w próbce. Tygiel platynowy, z kolei, ze względu na wyjątkowo wysoką przewodność cieplną i chemiczną obojętność, umożliwia prowadzenie bardzo precyzyjnych pomiarów bez ryzyka reakcji z większością badanego materiału, choć jego zastosowanie wiąże się z wysokimi kosztami oraz ograniczeniem, że w przypadku analizy metali zdolnych do tworzenia stopów z platyną może dochodzić do interferencji. Tygiel aluminiowy jest rozwiązaniem nisko kosztowym. Jest lekki, często traktowany jako cienkowarstwowy jednorazowy element pomiarowy, lecz jego zastosowanie ogranicza niska temperatura topnienia (około 660 °C),



co skutkuje zawężeniem zakresu pomiarowego wyłącznie do niskich temperatur. Natomiast tygiel kwarcowy, wykonany ze stopionego dwutlenku krzemu (SiO_2), cechuje się wysoką odpornością na szok termiczny oraz stosunkowo małą masą własną, co sprzyja szybszemu reagowaniu termicznemu, jednak jego zakres zastosowań bywa ograniczony ze względu na możliwość reakcji z niektórymi substancjami w warunkach wysokotemperaturowych oraz ograniczenia temperaturowe materiału.

4.3. Interpretacja krzywych TGA

4.3.1. Wynik Pomiaru - Krzywa TGA

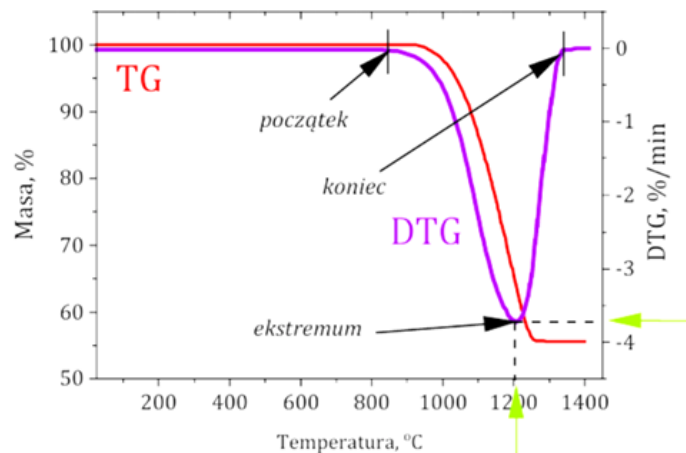
Wynikiem pomiaru TGA jest krzywa termogravimetryczna, czyli wykres zależności masy próbki (wyrażonej w procentach początkowej masy) od temperatury. W trakcie pomiaru masa próbki jest monitorowana w sposób ciągły i każda zmiana wagi (utrata lub przyrost masy) jest rejestrowana jako funkcja temperatury lub czasu, co pozwala zidentyfikować zjawiska fizyczne i chemiczne, takie jak odparowanie, odwodnienie, adsorpcję lub dekompozycję termiczną. Na krzywej TGA poziome fragmenty (plateau) wskazują zakresy stabilności masy oraz brak reakcji, spadki (stopnie) wskazują na zmniejszanie się masy próbki i zachodzący proces np. odparowanie lub rozkład, natomiast wzrost na krzywej jest związany z przyrostem masy, a co za tym idzie z reakcją z gazem z otoczenia np. utlenianiem. Często dodatkowo analizuje się krzywą pochodnej (DTG), która uwypukla momenty największego tempa zmian masy, co pozwala precyzyjniej określić temperatury reakcji związane z konkretnymi procesami rozkładu.

4.3.2. Substancja kalibrująca-monohydrat szczawianu wapnia $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

W analizie termicznej monohydrat szczawianu wapnia pełni rolę substancji referencyjnej służącej do oceny sprawności termowag. Wyróżnia się on wysoką stabilnością podczas przechowywania – nie ulega przemianom w czasie ani nie wykazuje skłonności do adsorpcji wilgoci z powietrza w warunkach laboratoryjnych. Dzięki tym właściwościom doskonale nadaje się do weryfikacji działania termobalansu w kontekście pomiarów temperaturowych.

4.3.3. Derywatywacja TG/DTG

Krzywa różniczkowa termogravimetryczna (DTG – derivative thermogravimetry) DTG powstaje w wyniku obliczenia pochodnej pierwszego rzędu krzywej TG (tj. zmian masy próbki względem temperatury: dm/dT). Dzięki temu możliwe jest wyraźne zobrazowanie etapów przemian zachodzących podczas ogrzewania, nawet gdy na klasycznym wykresie TG nakładają się one na siebie i trudno je jednoznacznie wskazać.



Rysunek. 4.3. Krzywe TG/DTG

Krzywa różniczkowa termogravimetryczna (DTG) stanowi cenne uzupełnienie klasycznej analizy TG, dostarczając informacji o kinetyce procesów termicznych zachodzących w badanej próbce. Jednym z kluczowych zastosowań krzywej DTG jest możliwość precyzyjnego określenia temperatury, w której szybkość ubytku (lub przyrostu) masy osiąga wartość maksymalną. Odczytuje się ją jako punkt ekstremum na wykresie DTG, co pozwala na identyfikację dominujących etapów rozkładu lub innych przemian fizykochemicznych. Dodatkowo, analiza krzywej DTG w połączeniu z krzywą TG umożliwi wyznaczenie zakresu temperatur, w których zachodzi dana przemiana. Początek i koniec danego efektu termicznego można określić na podstawie zmian w nachyleniu krzywej TG oraz odpowiadających im sygnałów na krzywej DTG. Pozwala to nie tylko na ustalenie przedziału temperatur charakterystycznych dla danej reakcji lub procesu fizycznego, lecz także na ilościową ocenę towarzyszącego jej ubytku masy. Taka interpretacja jest szczególnie przydatna w badaniach materiałów złożonych, w których poszczególne składniki ulegają przemianom w różnych zakresach temperaturowych, co może być trudne do jednoznacznego rozróżnienia na podstawie samej krzywej TG.

4.3.4. Prędkość podgrzewania próbki

Im szybciej podgrzewamy próbkę, tym mniej czasu materiał ma na wyrównanie temperatury wewnątrz — zjawisko to określa się jako efekt gradientu temperaturowego wobec czego wewnątrz cząstki może przez pewien czas pozostawać znacznie chłodniejsza niż jej powierzchnia, co skutkuje przesunięciem procesów rozkładu ku wyższym temperaturom. W literaturze często odnotowuje się, że przy zwiększonej prędkości podgrzewania zarówno krzywe TGA, jak i DTG “przesuwają się w prawo” (w kierunku wyższych temperatur) w porównaniu z pomiarami prowadzonymi przy wolniejszych prędkościach, co tłumaczy się m.in. ograniczeniami w szybkim dostarczaniu ciepła i opóźnieniami temperaturowymi.

W miarę wzrostu prędkości grzania obserwuje się także “rozmycie” punktów przejścia piki DTG stają się szersze, a rozdzielanie blisko leżących procesów rozkładu staje się utrudnione co wynika z nałożenia się ograniczeń transportu ciepła i masy na czysty przebieg kinetyczny. Zbyt szybkie tempo narastania temperatury może wywołać tzw. opóźnienie termiczne w praktyce reakcje w warstwach głębszych “doganiają” reakcje zachodzące bliżej powierzchni, co prowadzi do obserwowania utrat masy w temperaturach wyższych niż te, które miałyby miejsce w warunkach quasi-statycznych.



4.4. Zastosowania i połączenie z innymi technikami

4.4.1. Główne zastosowania TGA

Termogravimetria (TGA) jest techniką analityczną o szerokim spektrum zastosowań w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, co wynika z jej wysokiej czułości na zmiany masy próbki w funkcji temperatury lub czasu. Jednym z podstawowych zastosowań TGA jest oznaczanie zawartości wilgoci w materiałach, takich jak żywność czy polimery. Utrata masy obserwowana w niskim zakresie temperatur, zwykle poniżej 150°C, wskazuje na odparowanie wody, co pozwala na szybkie i precyzyjne określenie jej zawartości. TGA jest również nieocenionym narzędziem w ocenie stabilności termicznej materiałów, umożliwiając określenie temperatury, w której rozpoczyna się ich termiczny rozkład. Parametr ten ma kluczowe znaczenie szczególnie w przemyśle polimerowym, gdzie trwałość materiału w podwyższonych temperaturach wpływa na jego zastosowanie technologiczne. Kolejnym istotnym zastosowaniem tej techniki jest analiza składu materiałów wieloskładnikowych, takich jak kompozyty – na podstawie charakterystycznych etapów ubytku masy możliwe jest określenie zawartości poszczególnych komponentów, np. sadzy czy wypełniaczy mineralnych. Dodatkowo, TGA umożliwia przeprowadzenie analizy kinetycznej, pozwalającej na określenie szybkości reakcji rozkładu oraz mechanizmu przemian termicznych. Technika ta znajduje także zastosowanie w identyfikacji produktów rozkładu termicznego, a także w badaniach prowadzonych w atmosferze utleniającej lub redukującej, co umożliwia ocenę reaktywności chemicznej materiałów w różnych warunkach gazowych. Ponadto, TGA jest wykorzystywana w badaniach korozyjnych, ocenie wpływu procesów starzenia na właściwości materiałów, oznaczaniu zawartości popiołu po całkowitym rozkładzie substancji organicznych, a także do wyznaczania temperatury Curie w materiałach magnetycznych. Dzięki tak szerokiemu zakresowi możliwości, termogravimetria stanowi jedno z kluczowych narzędzi badawczych w chemii, fizyce materiałowej oraz inżynierii chemicznej.

4.4.2. Techniki łączone TG-MS, TG-DSC

W celu rozszerzenia zakresu informacji uzyskiwanych podczas analizy termicznej, technika termogravimetrii (TGA) jest często integrowana z innymi metodami pomiarowymi w ramach jednego układu aparaturowego. Przykładem takiego zaawansowanego połączenia jest sprzężenie TGA ze spektrometrią mas (TG-MS), które umożliwia jednoczesny pomiar zmian masy próbki w funkcji temperatury oraz identyfikację lotnych produktów wydzielających się podczas procesów termicznych. Dzięki zastosowaniu spektrometru masowego możliwe jest dokładne określenie składu chemicznego gazów powstających w wyniku rozkładu, utleniania, dehydratacji lub innych przemian, nawet w sytuacji, gdy nie towarzyszy im istotna zmiana masy próbki. Technika TG-MS znajduje szczególne zastosowanie w badaniach mechanizmów rozkładu złożonych materiałów organicznych i nieorganicznych, a także w identyfikacji produktów ubocznych procesów technologicznych. Innym powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest połączenie TGA z różnicową kalorymetrią skaningową (TGA-DSC). Takie zestawienie umożliwia równoczesny pomiar zmian masy oraz wymiany ciepła zachodzącej pomiędzy próbką a otoczeniem. W efekcie, oprócz analizy rozkładu termicznego, możliwa jest detekcja przemian fazowych (np. topnienia, krystalizacji) oraz reakcji chemicznych o charakterze egzo- lub endotermicznym, które niekoniecznie wiążą się z utratą masy. TGA-DSC jest szczególnie



użyteczna w kompleksowej charakterystyce materiałów polimerowych, farmaceutycznych, metalicznych i ceramicznych, dostarczając informacji zarówno o ich stabilności termicznej, jak i o energetyce towarzyszących przemian. Integracja tych technik znacząco zwiększa wartość poznawczą analizy termicznej, umożliwiając kompleksowe zrozumienie procesów zachodzących w badanym materiale.

4.5. Przykłady do rozwiązania

Przykład 1.

Próbkę zawierającą $5 \cdot 10^{-4}$ mola uwodnionego szczawianu wapnia(II), $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ogrzewano w atmosferze azotu od temperatury pokojowej do $900\text{ }^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że rozkład termiczny tej soli zachodzi w trzech wyraźnie oddzielonych etapach, a w każdym z nich wydzielą się inny produkt gazowy. Na podstawie uzyskanego termogramu odczytano następujące dane:

- Masa początkowa próbki: 73,1 mg
- Utrata masy w etapie I (Δ_{mI}): 9,0 mg
- Utrata masy w etapie II (Δ_{mII}): 14,0 mg
- Utrata masy w etapie III (Δ_{mIII}): 22,0 mg

Na podstawie obliczeń ustal wzór hydratu szczawianu wapnia(II) oraz napisz równania reakcji przebiegających w I, II i III etapie rozkładu.

Rozwiązanie:

Obliczenia mas molowych:

- $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{ g/mol}$
- $M_{\text{CO}} = 28\text{ g/mol}$
- $M_{\text{CO}_2} = 44\text{ g/mol}$
- $M_{\text{CaO}} = 56\text{ g/mol}$
- $M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 128\text{ g/mol}$

Etap I: Ustalenie wzoru hydratu (wartości x) Pierwszy etap rozkładu hydratów to zazwyczaj dehydratacja (utrata wody).

$$\text{Liczba moli utraconej wody: } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta m_I}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,009\text{ g}}{18\text{ g/mol}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$$

$$\text{Stosunek molowy hydratu do wody: } \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{hydratu}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}}{5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}} = 1$$

Zatem na 1 mol soli przypada 1 mol wody, czyli $x = 1$. Wzór hydratu to $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Etap II: Identyfikacja drugiego produktu gazowego. Po utracie wody pozostaje bezwodny szczawian wapnia, CaC_2O_4 . Liczba moli CaC_2O_4 w próbce: $5 \cdot 10^{-4}$ mol.



Masa molowa drugiego gazowego produktu: $M_{\text{gaz,II}} = \frac{\Delta m_{II}}{n_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \frac{0,014\text{g}}{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 28 \text{ g/mol} = \text{MCO}$

Etap III: Identyfikacja trzeciego produktu gazowego Po odłączeniu CO ze szczawianu powstaje węglan wapnia: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$. Liczba moli CaCO_3 w próbce: $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Masa molowa

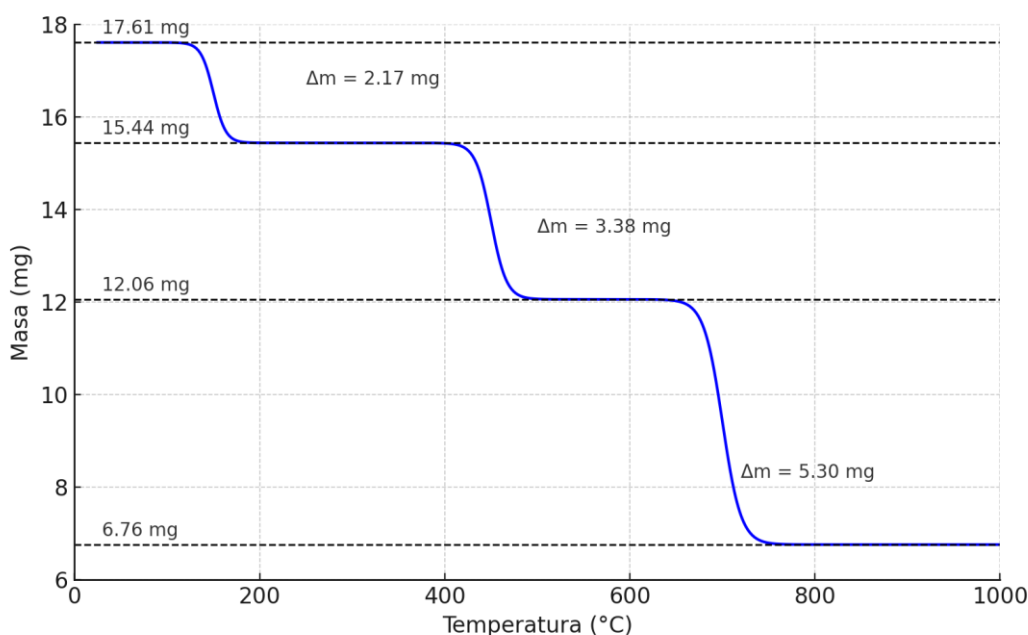
trzeciego gazowego produktu: $M_{\text{gaz,III}} = \frac{\Delta m_{III}}{n_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,022\text{g}}{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 44 \text{ g/mol} = \text{MCO}_2$

Równania reakcji:

- Etap I: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Etap II: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$
- Etap III: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Przykład 2.

Termogram przedstawiony na rysunku poniżej pokazuje masę próbki szczawianu wapnia, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w funkcji temperatury. Oryginalna próbka o masie 17,61 mg była podgrzewana od temperatury pokojowej do 1000°C w tempie 20°C na minutę. Zidentyfikuj wszystkie lotne i stałe produkty na każdym etapie termogramu.



Rozwiązanie:

I etap: $100\text{--}250^\circ\text{C}$

utrata masy: $17,61 \text{ mg} - 15,44 \text{ mg} = 2,17 \text{ mg}$

$$\frac{2,17 \text{ mg}}{17,61 \text{ mg}} \times 100\% = 12,3\%$$

Co stanowi utratę 12,3% masy początkowej

$0,123 \times 146,11 \text{ g/mol} = 18,0 \text{ g/mol} \rightarrow$ masa molowa oraz zakres temperatury, w której zachodzi rozkład wskazuje na utratę cząsteczki wody $\text{H}_2\text{O}(g)$.



II etap: 350–550°C

Na tym etapie obserwujemy ubytek masy równy 3.38 mg odpowiadający 19.2% początkowej masy

$$\frac{3.38 \text{ mg}}{17.61 \text{ mg}} \times 100\% = 19.2\%$$

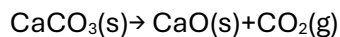
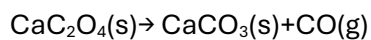
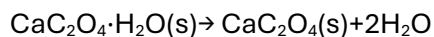
$0.192 \times 146.11 \text{ g/mol} = 28.1 \text{ g/mol}$ → co odpowiada utracie CO(g).

III etap: 600–800°C

Końcowy etap odpowiada utracie 5.30 mg co stanowi 30.1% masy początkowej

$$\frac{5.30 \text{ mg}}{17.61 \text{ mg}} \times 100\% = 30.1\%$$

$0.301 \times 146.11 \text{ g/mol} = 44.0 \text{ g/mol}$ → ta utrata masy molowej jest zgodna z uwolnieniem CO₂(g), pozostawiając końcowy produkt CaO.



Przykład 3.

Wodorowęglan sodu (NaHCO₃), popularnie nazywany sodą oczyszczoną, podczas ogrzewania ulega rozkładowi. Proces ten, zachodzący w temperaturze powyżej 100°C, można opisać równaniem:



Próbkę wodorowęglanu sodu o masie 10,00 g umieszczono w otwartym naczyniu i ogrzewano przez pewien czas. Proces przerwano, naczynie ostudzono i zważono. Masa stałej mieszaniny porealizyjnej, zawierającej nieprzereagowany wodorowęglan sodu oraz stały produkt reakcji – węglan sodu, wyniosła 7,78 g.

Oblicz w procentach masowych zawartość węglanu sodu (Na₂CO₃) w mieszaninie otrzymanej po prażeniu.

Rozwiązanie:

- MNaHCO₃ = 84 g/mol
- MNa₂CO₃ = 106 g/mol
- MH₂O = 18 g/mol
- MCO₂ = 44 g/mol

Rozwiązanie I (metoda oparta na utracie masy):

1. **Obliczenie ubytku masy:** Ubytek masy odpowiada masie uwolnionych produktów gazowych (H₂O i CO₂).
 $\Delta m = m_{\text{początkowa}} - m_{\text{końcowa}} = 10,00 \text{ g} - 7,78 \text{ g} = 2,22 \text{ g}$
2. **Ustalenie stechiometrii ubytku masy:** Zgodnie z równaniem reakcji, rozkład 2 moli NaHCO₃ (czyli 2 · 84 = 168 g) powoduje powstanie 1 mola H₂O (18 g) i 1 mola CO₂ (44 g). Całkowita masa gazów z rozkładu 168 g NaHCO₃ wynosi: 18 g + 44 g = 62 g.
3. **Obliczenie masy przereagowanego substratu i powstałego produktu:** Układamy proporcję, aby obliczyć, ile gramów Na₂CO₃ powstało, skoro ubytek masy wyniósł 2,22 g. Z reakcji 168 g NaHCO₃ powstaje 106 g Na₂CO₃ przy ubytku masy 62 g.



$$\begin{aligned}x \text{ g Na}_2\text{CO}_3 &- 2,22 \text{ g (ubytku masy)} \\106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 &- 62 \text{ g (ubytku masy)} \\x &\approx 3,80 \text{ g Na}_2\text{CO}_3\end{aligned}$$

4. Obliczenie zawartości procentowej:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{masa Na}_2\text{CO}_3}{\text{masa końcowa mieszaniny}} \cdot 100\% = \frac{3,80 \text{ g}}{7,78 \text{ g}} \cdot 100\% \approx 48,8\%$$

Rozwiązanie II (metoda algebraiczna):

Niech x będzie masą przereagowanego NaHCO_3 . Wtedy:

- Masa powstałego Na_2CO_3 : $(\frac{106}{2 \cdot 84}) \cdot x$
- Masa nieprzereagowanego NaHCO_3 : $10,00 - x$
- Masa końcowej mieszaniny: $(\frac{106}{2 \cdot 84}) \cdot x + (10,00 - x) = 7,78 \text{ g}$
$$10,00 - x + 0,631x = 7,78$$
$$10,00 - 0,369x = 7,78$$
$$0,369x = 2,22$$

$$x \approx 6,02 \text{ g (masa przereagowanego NaHCO}_3)$$

Masa powstałego Na_2CO_3 : $(\frac{106}{2 \cdot 84}) \cdot 6,02 \text{ g} \approx 3,80 \text{ g}$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{3,80 \text{ g}}{7,78 \text{ g}} \cdot 100\% \approx 48,8\%$$

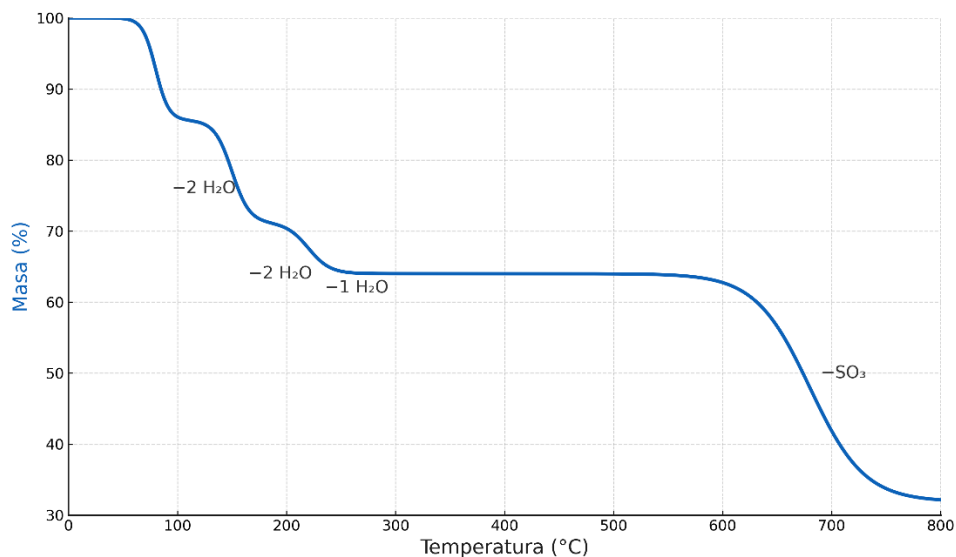
Przykład 4.

Próbkę niebieskiej soli uwodnionej zbadano metodą TGA w powietrzu przy stałej szybkości nagrzewania $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Masa początkowa próbki wynosi 100 mg . Na wykresie TG widać cztery etapy ubytku masy:

- trzy kolejne etapy odwodnienia ok. $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ i $220 \text{ }^\circ\text{C}$,
- wysokotemperaturową przemianę ok. $680 \text{ }^\circ\text{C}$ (rozkład anhydrytowej soli do tlenku metalu i gazowego produktu).

Korzystając z dołączonych danych/wykresu:

1. Wyznacz ubytek masy w każdym z trzech etapów odwodnienia oraz łączny ubytek związany z wodą krystalizacyjną.
2. Na podstawie łącznego ubytku wody oszacuj liczbę cząsteczek H_2O w soli typu $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (gdzie M – metal przejściowy).
3. Korzystając z ostatniego etapu (wysokotemperaturowy rozkład anhydrytu $\text{MSO}_4 \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_3$), oblicz procentowy ubytek masy w tym etapie oraz prognozowaną pozostałość przy $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (tlenek MO).
4. Porównaj obliczone wartości z danymi teoretycznymi dla soli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i oceń zgodność (czy badana sól może być pięciowodnym siarczanem miedzi? Krótko uzasadnij).



Rozwiązanie:

Z krzywej TG otrzymujemy następujące ubytki masy:

- I etap (ok. 80 °C): ~14,4% (odwodnienie: 2 H₂O)
- II etap (ok. 150 °C): ~14,4% (kolejne 2 H₂O)
- III etap (ok. 220 °C): ~7,2% (ostatnia 1 H₂O)

Łącznie dla wody: ~36,0%.

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.682 \text{ g/mol}$

Udział 5H₂O: $5 \cdot 18.015 / 249.682 \approx 36.08\%$

Wniosek z pkt 2:

Jeśli $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ traci ~36%, to $n \approx 5$ (dla $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ udział wody teoretycznie $\approx 36,08\%$).

Etap IV (ok. 680 °C): rozkład $\text{MSO}_4 \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_3$:

- ubytek masy $\approx 32,1\%$ (gazowy SO₃)
Udział SO₃ w masie hydratu: $80.063 / 249.682 \approx 32.07\%$ (ubytek)
- pozostałość (MO, tu CuO): ~31,9–32,0% masy początkowej.
 - Pozostałość CuO: $79.546 / 249.682 \approx 31.86\%$

Porównanie z teorią dla $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu}$):

- udział H₂O (5H₂O): 36,08% — zgodne z danymi z TG,
- rozkład anhydrytu do CuO + SO₃: ubytek ~32,07%, pozostałość ~31,86% — zgodne z obserwacją.
- Rozkład anhydrytu: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$

Przykład 5.

Szczawian żelaza(II) jest przykładem soli, której termiczny rozkład w atmosferze obojętnej (np. argonu) przebiega w dwóch wyraźnych etapach. Pierwszy etap to utrata wody krystalizacyjnej, a drugi to rozkład bezwodnej soli do tlenku metalu i produktów gazowych.

Próbkę hydratu szczawianu żelaza(II), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, o masie początkowej 35,98 mg poddano analizie TGA. Termogram z analizy wskazał następujące masy dla kolejnych trwałych termicznie substancji.



- Masa początkowa ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 35,98 mg
- Masa po I etapie (FeC_2O_4): 28,77 mg
- Masa końcowa (FeO): 14,37 mg

Przykład 5.1.

Na podstawie danych dotyczących pierwszego etapu rozkładu, oblicz wartość współczynnika hydratacji x .

Przykład 5.2.

Napisz równania reakcji dla obu etapów rozkładu termicznego szczawianu żelaza(II).

Rozwiązanie:

$M_{\text{FeC}_2\text{O}_4} = 143,8 \text{ g/mol}$

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0 \text{ g/mol}$

- Liczba moli bezwodnego FeC_2O_4 :

$$n_{\text{FeC}_2\text{O}_4} = \frac{0,02877 \text{ g}}{143,8 \text{ g}} = 0,0002 \text{ mol}$$

- Masa utraconej wody:

$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 35,98 \text{ mg} - 28,77 \text{ mg} = 7,21 \text{ mg}$$

- Liczba moli utraconej wody:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,00721 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} \approx 0,0004 \text{ mol}$$

- Stosunek molowy:

$$x = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{FeC}_2\text{O}_4}} = \frac{0,0004 \text{ mol}}{0,0002 \text{ mol}} = 2$$

Współczynnik x wynosi 2.

Etap I (dehydratacja): $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Etap II (dekompozycja): $\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2$

4.6. Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1.

Próbkę zawierającą $2,0 \cdot 10^{-4}$ mola uwodnionego szczawianu wapnia(II), $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ogrzewano w atmosferze azotu. Zarejestrowano zmiany masy próbki wraz z temperaturą w zakresie 25–900 °C. Stwierdzono, że rozkład zachodzi w trzech etapach, w każdym wydziela się tylko jeden rodzaj gazu.

Uzyskano następujące dane (patrz schemat termogramu poniżej):

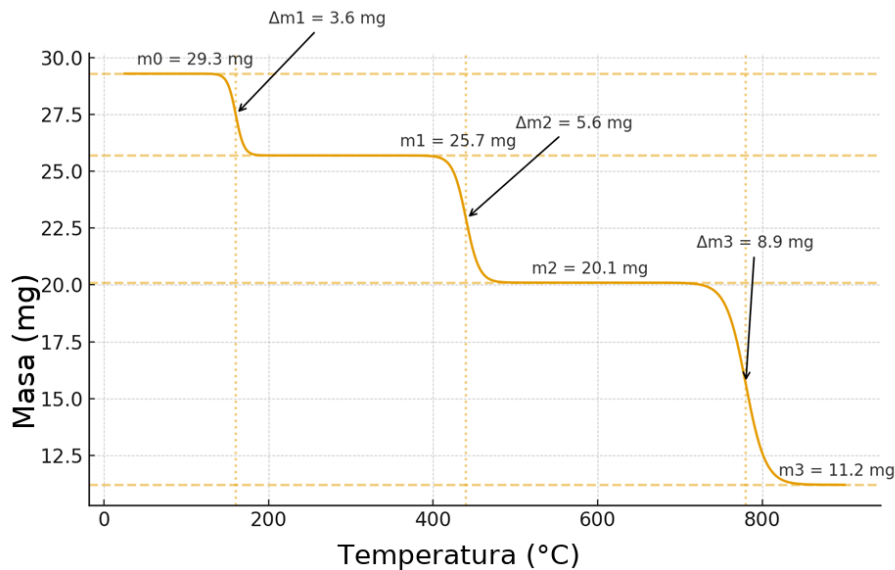
- masa początkowa próbki: $m_0 = 29,3 \text{ mg}$
- po I etapie: $m_1 = 25,7 \text{ mg}$
- po II etapie: $m_2 = 20,1 \text{ mg}$
- po III etapie: $m_3 = 11,2 \text{ mg}$

Oblicz względne ubytki masy w każdym etapie (w %).

1. Na podstawie obliczeń wskaż, jaki gaz wydziela się w każdym etapie oraz co pozostaje w stanie stałym.



2. Zapisz równania reakcji dla trzech etapów rozkładu termicznego



Rozwiązanie:

Etap I (100–200 °C): dehydratacja 12.33%; gaz = H₂O(g), faza stała po I etapie = CaC₂O₄(s);
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Etap II (ok. 350–500 °C): rozkład szczawianu do węglanu 19.16%; gaz = CO(g),
faza stała = CaCO₃(s); $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$

Etap III (650–900 °C): rozkład węglanu 30.11%; gaz = CO₂(g),
pozostałość stała końcowa = CaO(s); $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Zadanie 2.

Analizie termogravimetrycznej poddano próbkę hydratu siarczanu(VI) miedzi(II), CuSO₄·xH₂O, o masie początkowej 50,0 mg. Ogrzewanie prowadzono w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur 30-800 °C. Rozkład termiczny zachodził w dwóch głównych etapach, a w każdym z nich uwalniany był jeden produkt gazowy.

Termogram zarejestrowany podczas badania wskazał, że po zakończeniu pierwszego etapu (całkowitej dehydratacji) masa próbki ustabilizowała się na poziomie 32,0 mg. Po dalszym ogrzewaniu i zakończeniu drugiego etapu rozkładu, masa końcowej stałej pozostałości wynosiła 16,0 mg.

Na podstawie przedstawionych danych i niezbędnych obliczeń, ustal stechiometryczny wzór analizowanego hydratu (wartość x) oraz napisz równania reakcji dla obu etapów rozkładu.

Rozwiązanie:

CuSO₄·5H₂O; Etap I: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, Etap II: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$



Zadanie 3.

Termogravimetria jest techniką pozwalającą m.in. na rejestrację zmian masy próbki w trakcie jej rozkładu termicznego.

Próbkę zawierającą $3 \cdot 10^{-4}$ mola uwodnionego siarczanu(VI) niklu(II), $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ogrzewano w atmosferze argonu od 30°C do 900°C . Badanie prowadzono do chwili, w której masa próbki nie ulegała już dalszym zmianom. Rozkład termiczny zachodził w dwóch głównych etapach, a w każdym z nich wydzieliał się jeden, inny gaz. Uzyskany termogram przedstawiono na schemacie, z którego odczytano kluczowe wartości.

- Masa początkowa próbki: 78,9 mg
- Masa próbki po I etapie: 46,5 mg
- Utrata masy w II etapie (Δm_{II}): 24,0 mg

Na podstawie analizy danych i obliczeń, ustal wzór hydratu siarczanu(VI) niklu(II) oraz napisz równania reakcji przebiegających w I i II etapie rozkładu.

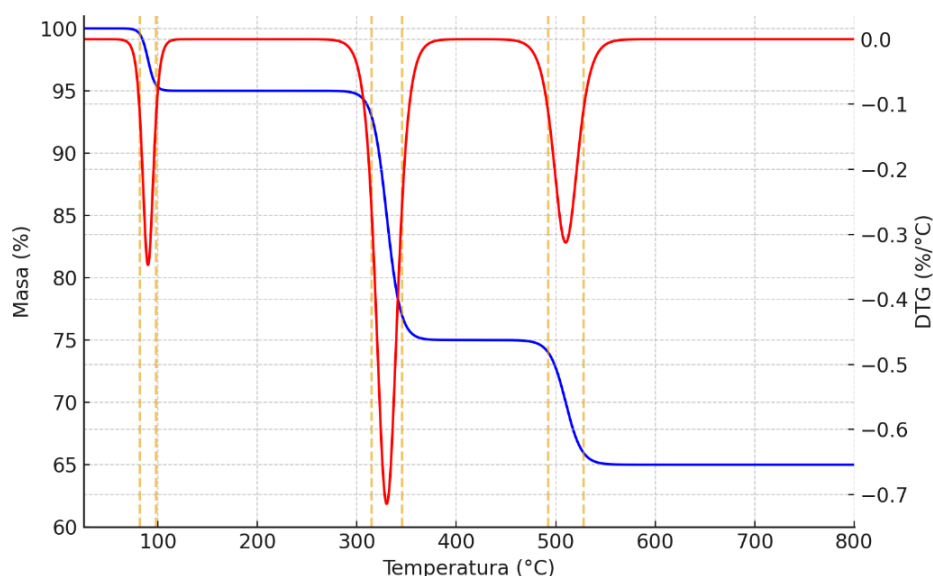
Odpowiedź 3: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Etap I: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; Etap II: $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{NiO} + \text{SO}_3$

Zadanie 4.

Materiał kompozytowy zbadano metodą TGA w powietrzu, przy stałej szybkości nagrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ od 25°C do 800°C . Początkowa masa próbki wynosi 100 mg. Na krzywej TG widoczne są trzy etapy ubytku masy, a na krzywej DTG trzy odpowiadające im minima (około 90°C , 330°C i 510°C). Skorzystaj z dołączonych wykresów TG i DTG.

Wyznacz:

1. procent wilgoci (I etap) w próbce,
2. procent ubytku masy w II i III etapie (składniki organiczne),
3. pozostałość (popiół/niewypalona część nieorganiczna) przy $750\text{--}800^\circ\text{C}$,
4. zakresy temperatur początku i końca każdego etapu (T_i i T_f — oszacuj z kształtu TG/DTG),
5. zaproponuj przypisanie etapów (np. suszenie, degradacja polimeru, spalanie zwęgliny).





Rozwiązanie:

- I etap (pik DTG ~90 °C): ubytek ≈ 5% → wilgoć i nisko wrzące lotne.
- II etap (pik DTG ~330 °C): ubytek ≈ 20% → główna degradacja składnika organicznego/polimeru.
- III etap (pik DTG ~510 °C): ubytek ≈ 10% → dopalanie zwęgliny/pozostałości organicznej.
- Pozostałość przy 750–800 °C: ~65% (popiół/składnik nieorganiczny, wypełniacz itp.).

Przybliżone zakresy temperatur

- I etap: ~60–130 °C
- II etap: ~270–390 °C.
- III etap: ~430–600 °C.

Etap I: wysuszenie/odparowanie wilgoci (5%).

Etap II: depolimeryzacja/utleniająca degradacja głównego polimeru (20%).

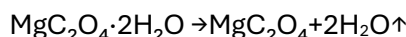
Etap III: spalanie zwęgliny (10%).

- Pozostałość (65%): frakcja nieorganiczna (np. wypełniacz mineralny).

Zadanie 5.

W laboratorium tlenek magnezu można otrzymać ze szczawianu magnezu o wzorze $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podczas ogrzewania przebiegają kolejno następujące reakcje:

1. Odwodnienie:



2. Rozkład szczawianu:



3. Rozkład węglanu:

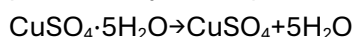


Do tygła wprowadzono próbkę uwodnionego szczawianu magnezu o masie 15,0 g i poddano prażeniu w warunkach kontrolowanego ogrzewania. Po pewnym czasie proces przerwano, tygiel ostudzono, a następnie zważono jego zawartość. Stwierdzono, że masa zmniejszyła się o 7,3 g. W badanej próbce nie wykryto już cząsteczek wody krystalizacyjnej ani czystego szczawianu magnezu. Oblicz procentową zawartość tlenku magnezu (MgO) w mieszaninie poreakcyjnej.

Rozwiązanie: %MgO = 9.8%

Zadanie 6.

Niebieski hydrat siarczanu(VI) miedzi(II) podczas ogrzewania traci wodę krystalizacyjną, przechodząc w biały, bezwodny siarczan(VI) miedzi(II). Proces ten opisuje równanie:



Próbkę pięciowodnego siarczanu(VI) miedzi(II) o masie 15,00 g ogrzewano w tyglu w taki sposób, że dehydratacja nie zaszła do końca. Po ochłodzeniu zważono tygiel z zawartością. Masa stałej pozostałości, będącej mieszaniną soli uwodnionej i bezwodnej, wyniosła 10,94 g.

Oblicz w procentach masowych zawartość bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II) w mieszaninie otrzymanej po prażeniu.

Rozwiązanie: % CuSO_4 = 65,7%



Zadanie 7.

Azotan(V) ołowiu(II) jest białym, krystalicznym ciałem stałym, które podczas intensywnego ogrzewania rozkłada się na stały tlenek ołowiu(II) oraz gazowe produkty: tlenek azotu(IV) i tlen. Reakcję opisuje równanie:



W porcelanowej parownicy umieszczono 20,00 g azotanu(V) ołowiu(II) i prażono do momentu, gdy masa stałej zawartości w parownicy zmniejszyła się do 14,79 g. Proces przerwano, a otrzymana mieszanina zawierała nieprzereagowany substrat oraz stały produkt reakcji.

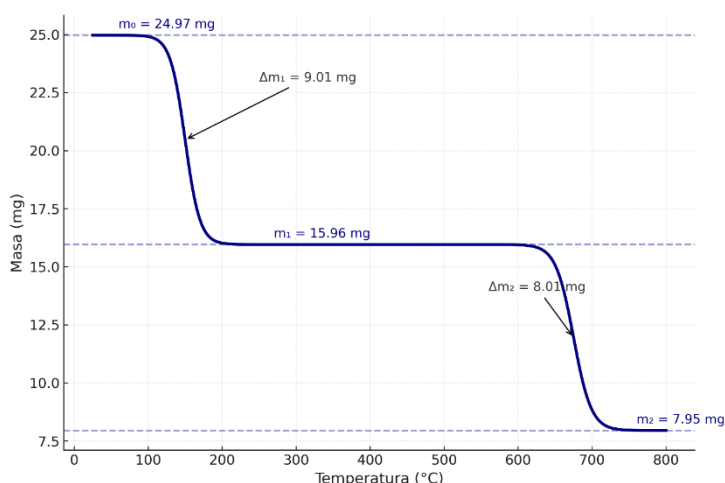
Oblicz w procentach masowych zawartość tlenku ołowiu(II) (PbO) w mieszaninie uzyskanej po prażeniu.

Rozwiązanie: % PbO = 72,9%

Zadanie 8.

Termogravimetria (TGA) to technika, w której masę próbki monitoruje się w funkcji temperatury. Jest ona szczególnie użyteczna do badania wieloetapowych procesów rozkładu termicznego, takich jak dehydratacja (utrata wody) i dekompozycja soli.

Analizie termogravimetrycznej poddano próbkę uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Próbkę o masie początkowej 24,97 mg ogrzewano w atmosferze azotu. Wyniki analizy przedstawiono na poniższym termogramie, na którym zidentyfikowano kolejne produkty stałe.



- Masa początkowa ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 24,97 mg
- Masa po I etapie (CuSO_4): 15,96 mg
- Masa po II etapie (CuO): 7,95 mg

Zadanie 8.1.

Przeanalizuj dane z termogramu. Oblicz wartość współczynnika x we wzorze hydratu.

Zadanie 8.2.

Napisz, stosując zapis cząsteczkowy, równania kolejnych reakcji chemicznych zachodzących podczas ogrzewania uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II).

Rozwiązanie 8.1: $x = 6$

Rozwiązanie 8.2: Etap I (dehydratacja): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$;

Etap II (dekompozycja): $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$



Zadanie 9.

Analiza termogravimetryczna jest skutecznym narzędziem do ilościowego oznaczania składu mieszanin substancji, które rozkładają się w różnych zakresach temperatur.

Próbkę o masie 50,00 mg, będącą mieszaniną wodorotlenku magnezu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) i węglanu magnezu (MgCO_3), poddano ogrzewaniu od temperatury pokojowej do $700\text{ }^\circ\text{C}$. Zaobserwowano dwa wyraźne ubytki masy. Pierwszy, zakończony w temperaturze ok. $450\text{ }^\circ\text{C}$, wyniósł 9,27 mg. Drugi ubytek masy, odnotowany w zakresie $450\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, wyniósł 10,44 mg. Końcowym, stabilnym termicznie produktem w obu reakcjach jest tlenek magnezu (MgO)

Zadanie 9.1.

Wiedząc, że wodorotlenek magnezu rozkłada się w niższej temperaturze niż węglan magnezu, oblicz procentowy skład masowy analizowanej próbki.

Zadanie 9.2.

Napisz równania reakcji dla obu zachodzących procesów dekompozycji.

Rozwiązanie 9.1: $\% \text{Mg}(\text{OH})_2 = 60\%$ $\% \text{MgCO}_3 = 40\%$

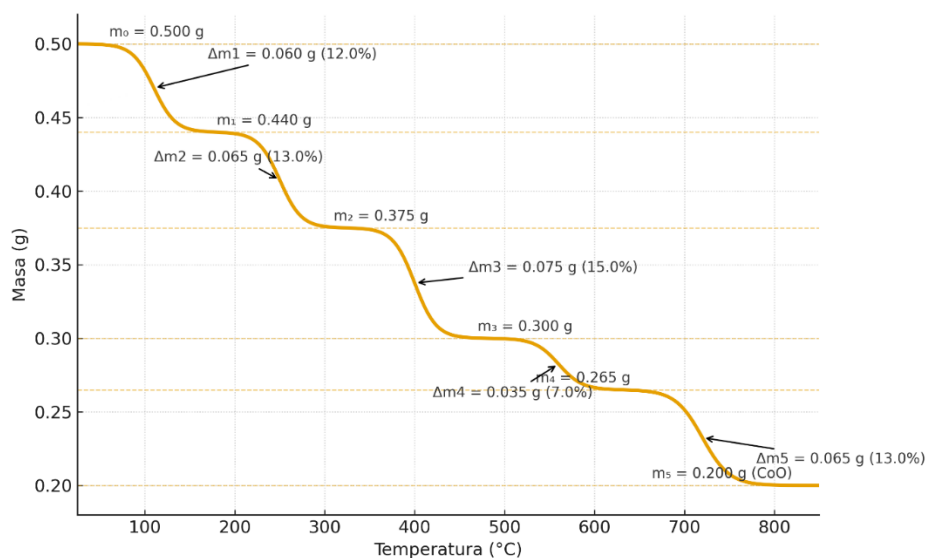
Rozwiązanie 9.2: Etap I: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$

Etap II: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$

Zadanie 10.

Próbka kompleksu metaloorganicznego $\text{M}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (gdzie $\text{M} = \text{Co}$, $\text{A} = \text{szczawian}$, $n = 4$) o masie początkowej 0,500 g została ogrzana w atmosferze azotu, rejestrując ubytki masy w kolejnych etapach rozkładu:

- masa początkowa próbki: $m_0 = 0,500\text{ g}$
- po I etapie: $m_1 = 0,440\text{ g}$
- po II etapie: $m_2 = 0,375\text{ g}$
- po III etapie: $m_3 = 0,300\text{ g}$
- po IV etapie: $m_4 = 0,265\text{ g}$
- po V etapie: $m_5 = 0,200\text{ g}$





Założ, że w każdym etapie wydziela się tylko jeden rodzaj gazu, a produkt końcowy to tlenek kobaltu(II), CoO.

1. Oblicz względne ubytki masy w każdym etapie (w %).
2. Podaj, jaki gaz wydziela się w każdym etapie i co pozostaje w stanie stałym.
3. Zapisz równania reakcji dla wszystkich etapów rozkładu.

Rozwiązanie:

I etap: 12%

II etap: 13%

III etap: 15%

IV etap: 7%

V etap: 13%

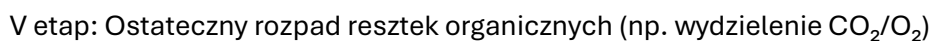
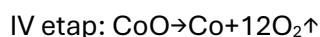
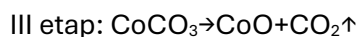
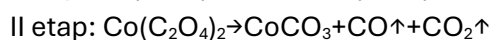
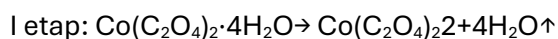
I etap: Utrata wody hydratacyjnej (gaz: H₂O); stan stały: bezwodny kompleks.

II etap: Rozpad jednej cząsteczki szczawianu (gaz: CO); stan stały: pozostały szczawian.

III etap: Rozpad drugiej cząsteczki szczawianu (gaz: CO₂); stan stały: węgiel kobaltu.

IV etap: Wydzielenie tlenu z utleniania resztek (gaz: O₂); stan stały: tlenek kobaltu(II).

V etap: Rozkład ostatnich resztek, wydzielenie produktu gazowego (np. O, lub resztkowy CO₂); produkt końcowy: CoO.





Konduktometria



5.1. Wstęp literaturowy

5.1.1. Czym jest konduktometria?

Konduktometria to dział chemii analitycznej, który zajmuje się pomiarami przewodnictwa elektrycznego roztworów elektrolitów. Nazwa pochodzi od łacińskiego słowa "conducere", które oznacza "przewodzić". W praktyce oznacza to pomiar zdolności roztworu do przewodzenia prądu elektrycznego, co jest związane z obecnością i ruchem jonów – nośników ładunku. Na przykład, w wodnym roztworze soli kuchennej (NaCl), sól dysocjuje na jony sodu (Na⁺) i chloru (Cl⁻). Po przyłożeniu napięcia za pomocą elektrod, jony te poruszają się: kationy (Na⁺) kierują się do katody (elektrody ujemnej), a aniony (Cl⁻) do anody (elektrody dodatniej). W roztworach elektrolitów prąd elektryczny płynie właśnie dzięki takiemu uporządkowanemu ruchowi jonów. Im więcej jonów znajduje się w roztworze i im łatwiej się poruszają, tym lepiej roztwór przewodzi prąd. Konduktometria mierzy właśnie tę zdolność roztworu do przewodzenia prądu — czyli jego przewodnictwo elektrolityczne — co pozwala określić stężenie substancji lub monitorować przebieg reakcji chemicznych. Jest to metoda prosta, intuicyjna i jedna z najstarszych technik instrumentalnych w chemii.

5.1.2. Podstawowe pojęcia, prawa i wzory

Aby dobrze zrozumieć konduktometrię, warto zaznajomić się z kilkoma podstawowymi pojęciami i prawami.

Opór (R) i opór właściwy (ρ). Podstawą do zrozumienia przepływu prądu jest pojęcie oporu elektrycznego (R), który prawo Ohma wiąże z napięciem (U) i natężeniem prądu (I) znanym wzorem:

$$I = \frac{U}{R}$$

Opór jest miarą tego, jak trudno prąd przepływa przez dany obiekt. Jego jednostką jest om (Ω). Wartość oporu zależy jednak nie tylko od rodzaju obiektu, ale też od jego wymiarów – długości (l) i pola przekroju poprzecznego (S). Tę zależność precyzuje wzór:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Występujący tu opór właściwy (rezystywność, ρ) jest fundamentalną, wewnętrzną cechą danego materiału, która opisuje, jak silnie przeciwstawia się on przepływowi prądu, niezależnie od swojego kształtu.

Przewodnictwo elektryczne (konduktancja, G). W chemii, a zwłaszcza w analizie roztworów, wygodniej jest mówić nie o tym, jak "trudno" prąd płynie, ale jak "łatwo". W tym celu wprowadzono pojęcie przewodnictwa, które jest po prostu odwrotnością oporu.

$$G = \frac{1}{R}$$

Jednostką przewodnictwa jest simens (S) – odwrotność oma. [1 S = 1 Ω⁻¹].

Przewodnictwo właściwe (konduktywność, κ). Skoro przewodnictwo elektryczne jest odwrotnością oporu, to analogicznie przewodnictwo właściwe (oznaczane jako κ, czyt. *kappa*) jest odwrotnością oporu właściwego (rezystywności, ρ):



$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Jest to własność charakterystyczna danego roztworu, niezależna od kształtu i wymiarów naczynia pomiarowego. Opisuje, jak dobrze dany roztwór przewodzi prąd – im więcej i bardziej ruchliwych jonów, tym wyższa wartość κ . Jednostką przewodnictwa właściwego jest simens na metr (S/m). W praktyce laboratoryjnej często używa się mniejszych jednostek, np. mS/cm (milisimens na centymetr), ponieważ wartości dla typowych roztworów są niewielkie.

$$G = \kappa \frac{S}{l}$$

$$\kappa = G \frac{l}{S}$$

Stała naczynka konduktometrycznego (k). W powyższym wzorze stosunek odległości między elektrodami (l) do ich powierzchni (S) jest wartością stałą dla danego czujnika (ogniwa pomiarowego). Tę wartość nazywamy **stałą naczynka** i jest ona kluczowa w praktycznych pomiarach. Dzięki niej, mierząc łatwo dostępną wartość przewodnictwa (G), możemy obliczyć fundamentalną właściwość roztworu – jego przewodnictwo właściwe (κ).

$$k = \frac{l}{S}$$

$$\kappa = G \cdot k$$

Przewodnictwo molowe (Λ): Przewodnictwo właściwe (κ) zależy od stężenia elektrolitu, co utrudnia bezpośrednie porównywanie zdolności przewodzących różnych substancji. Aby uniezależnić się od stężenia (c), wprowadza się przewodnictwo molowe (Λ) – wielkość definiowaną jako:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Jednostką Λ jest S·m²/mol, ale ze względu na praktyczne uwarunkowania (małe wartości κ i powszechne używanie dm³ w chemii) stosuje się najczęściej jednostkę S·cm²/mol. W praktyce przewodność właściwą κ podaje się w S/cm, stężenie molowe c wyraża się w mol/dm³, a ponieważ 1 dm³ = 1000 cm³, wzór przyjmuje postać:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000$$

Przewodnictwo molowe pozwala porównać efektywną zdolność różnych elektrolitów do przewodzenia prądu na jednostkę ilości materii, co jest szczególnie przydatne przy analizie stopnia dysocjacji lub porównywaniu elektrolitów silnych i słabych. Dzięki temu możemy porównywać efektywną zdolność różnych elektrolitów do przewodzenia prądu na mol substancji, niezależnie od tego, jak stężony jest roztwór.

W miarę rozcieńczania roztworu elektrolitu oddziaływania międzycząsteczkowe między jonami słabną, a ich ruch staje się coraz bardziej niezależny. Gdy stężenie dąży do zera (tzw. nieskończone rozcieńczenie), jony znajdują się tak daleko od siebie, że praktycznie nie zakłócają wzajemnie swojego ruchu. W tych idealnych warunkach przewodnictwo molowe osiąga maksymalną, stałą wartość, charakterystyczną dla danego elektrolitu. Wartość tę nazywamy



granicznym przewodnictwem molowym Λ^0 (czasem też Λ^∞). Na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w XIX wieku Friedrich Kohlrausch sformułował fundamentalne prawo, dziś znane jako **prawo niezależnej wędrówki jonów (Prawo Kohlrauscha)**. Stwierdza ono, że w warunkach nieskończonego rozcieńczenia każdy jon wnosi do całkowitego przewodnictwa swoisty, stały wkład, niezależny od obecności innych jonów. Dlatego graniczne przewodnictwo molowe elektrolitu jest po prostu sumą wkładów poszczególnych jonów, z uwzględnieniem ich liczby wynikającej z dysocjacji:

$$\Lambda^0 = \nu^+ \lambda^{0+} + \nu^- \lambda^{0-}$$

gdzie: ν^+ i ν^- – liczby kationów i anionów powstających z dysocjacji jednej cząsteczki elektrolitu (np. dla MgCl_2 : $\nu^+=1$, $\nu^-=2$); λ^{0+} i λ^{0-} – graniczne przewodnictwa jonowe odpowiednio kationu i anionu

Prawo niezależnej wędrówki jonów nie tylko wyjaśnia zachowanie elektrolitów w nieskończonym rozcieńczeniu, ale stanowi również podstawę do opisu przewodnictwa właściwego (κ) w roztworach o określonym, skończonym stężeniu. Przyjmując, że każdy jon wnosi niezależny wkład do ogólnej zdolności roztworu do przewodzenia prądu, możemy wyrazić przewodnictwo właściwe jako sumę iloczynów stężenia (c_i) i przewodnictwa każdego z obecnych jonów (λ_i):

$$\kappa = 10^{-3} \cdot \sum c_i \lambda_i$$

Czynnik 10^{-3} jest konieczny do uzgodnienia jednostek. Przeliczenie to zapewnia, że końcowy wynik dla przewodnictwa właściwego (κ) będzie wyrażony w jego najczęściej używanej jednostce, czyli S/cm.

5.2. Od czego zależy przewodnictwo roztworów?

Przewodnictwo roztworu nie jest wartością stałą – zmienia się w zależności od składu i warunków fizycznych. Główne czynniki wpływające na przewodnictwo to:

5.2.1. Stężenie elektrolitu

W rozcieńczonych roztworach przewodnictwo wzrasta wraz ze wzrostem stężenia, ponieważ rośnie liczba jonów, co poprawia przewodzenie prądu. Jednak w bardzo stężonych roztworach sytuacja się zmienia: silne oddziaływania między jonami oraz obniżony stopień dysocjacji (zwłaszcza u słabych elektrolitów) hamują ruch jonów. W rezultacie, po osiągnięciu maksimum, przewodnictwo może zacząć spadać.

5.2.2. Temperatura

Wyższa temperatura generalnie zwiększa przewodnictwo, ponieważ jony poruszają się szybciej, a lepkość rozpuszczalnika (np. wody) maleje. Przyjmuje się, że wzrost temperatury o 1°C podnosi przewodnictwo o około 2–2,5%.

5.2.3. Rodzaj elektrolitu i rozpuszczalnika

Ten czynnik obejmuje zarówno właściwości samego elektrolitu, jak i środowiska, w którym się rozpuszcza. Oto kluczowe aspekty:

- Elektrolity silne (np. NaCl, HCl) dysocjują całkowicie, co sprawia, że przewodzą prąd znacznie lepiej niż elektrolity słabe (np. CH_3COOH).
- Ruchliwość jonów odgrywa decydującą rolę – szczególnie wysoką mają jony H^+ i OH^- , dzięki mechanizmowi "przeskoku protonowego".



- Lepkość rozpuszczalnika również wpływa na przewodnictwo: im jest wyższa, tym trudniej jonom się poruszać.

5.3. Zastosowanie konduktometrii

Konduktometria, dzięki swojej prostocie i uniwersalności, znalazła szerokie zastosowanie w analizie chemicznej. Główne kierunki jej wykorzystania to konduktometria bezpośrednia i miareczkowanie konduktometryczne.

5.3.1. Konduktometria bezpośrednia

Konduktometria bezpośrednia polega na jednorazowym pomiarze przewodnictwa roztworu i na tej podstawie określeniu jego stężenia. Wymaga to jednak wcześniejszego przygotowania tzw. krzywej wzorcowej. Sporządza się ją, mierząc przewodnictwo serii roztworów wzorcowych o znanych stężeniach, a następnie tworząc wykres zależności przewodnictwa od stężenia. Znając przewodnictwo badanej próbki, można z wykresu odczytać odpowiadające mu stężenie.

Przykłady zastosowań

- Ocena czystości wody. Woda destylowana i demineralizowana ma bardzo niskie przewodnictwo. Obecność zanieczyszczeń w postaci rozpuszczonych soli drastycznie je zwiększa co jest łatwe do zmierzenia.
- Kontrola procesów przemysłowych np. monitorowanie stężenia soli w wodach kociowych.
- Badania środowiskowe np. pomiary zasolenia wód powierzchniowych.

5.3.2. Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie konduktometryczne to technika, w której punkt końcowy miareczkowania (moment, w którym przereagowały stechiometryczne ilości analitu i titranta) wyznacza się na podstawie zmian przewodnictwa roztworu. W trakcie miareczkowania do analizowanego roztworu dodaje się stopniowo roztwór o znanym stężeniu (titrant) i po każdej dodanej porcji mierzy się przewodnictwo. W wyniku zachodzącej w trakcie tego procesu reakcji chemicznej jedne jony są zastępowane przez inne, często o innej ruchliwości. Prowadzi to do charakterystycznych zmian w przewodnictwie całego roztworu. Przykładowo, podczas miareczkowania mocnego kwasu (HCl) mocną zasadą (NaOH), bardzo ruchliwe jony H^+ są zastępowane przez znacznie mniej ruchliwe jony Na^+ , co prowadzi do spadku przewodnictwa. Po osiągnięciu punktu końcowego, w roztworze pojawia się nadmiar ruchliwych jonów OH^- z dodawanej zasady, co skutkuje gwałtownym wzrostem przewodnictwa. Zmiany przewodnictwa w trakcie miareczkowania można przedstawić graficznie w postaci wykresu zależności przewodnictwa od objętości dodanego titranta, nazywanego krzywą miareczkowania (Wykres 5.1).



Wykres 5.1. Krzywa miareczkowania konduktometrycznego mocnego kwasu za pomocą mocnej zasady



Punkt końcowy miareczkowania wyznacza się graficznie, kreśląc wykres zależności przewodnictwa od objętości dodanego titranta. Punkt przecięcia prostych wykreślonych dla danych sprzed i po punkcie końcowym wskazuje na ten punkt. Metoda ta ma największe zastosowanie w miareczkowaniu alkacymetrycznym i strąceniowym, gdyż w obu tych reakcjach spełniony jest warunek wyraźnej zmiany przewodnictwa jonowego roztworu. W alkacymetrii zmiana ta jest spowodowana zastępowaniem jonów wodorowych (H^+) lub wodorotlenkowych (OH^-) o wyjątkowo dużej ruchliwości przez jony o znacznie mniejszym przewodnictwie. Z kolei w miareczkowaniu strąceniowym zmiana przewodnictwa wynika ze skutecznego usuwania oznaczanych jonów z roztworu w postaci trudnorozpuszczalnego osadu.

Miareczkowanie konduktometryczne jest użyteczną metodą w analizie chemicznej, szczególnie w sytuacjach, gdy trudno jest obserwować zmiany w roztworze „gołym okiem”. Technika ta pozwala na oznaczanie stężeń kwasów, zasad, soli oraz innych związków jonowych w roztworach. Jest szczególnie przydatna w analizie próbek mętnych lub barwnych, gdzie tradycyjne metody oparte na zmianie barwy mogą być nieskuteczne. Metoda ta znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i spożywczym, na przykład do sprawdzania jakości wody pitnej lub roztworów używanych w procesach produkcyjnych.

5.4. Przykłady do rozwiązania

Dane potrzebne do rozwiązania przykładów

Tabela 5.1. Graniczne przewodnictwa molowe jonów w temperaturze 25°C

| Kation | λ^0 [$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$] | Anion | λ^0 [$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$] |
|-----------|---|-------------|---|
| H^+ | 349,8 | OH^- | 197,6 |
| Li^+ | 38,7 | Cl^- | 76,3 |
| Na^+ | 50,1 | Br^- | 77,7 |
| K^+ | 73,5 | I^- | 76,8 |
| NH_4^+ | 73,5 | NO_3^- | 71,4 |
| Ag^+ | 61,9 | SO_4^{2-} | 160,0 |
| Ca^{2+} | 119,0 | CO_3^{2-} | 166,6 |
| Ba^{2+} | 130,0 | CH_3COO^- | 40,9 |

Przykład 1.

a) Oblicz graniczne przewodnictwo molowe Λ^0 roztworów chlorku litu (LiCl) i chlorku wapnia ($CaCl_2$) w roztworze o nieskończonym rozcieńczeniu.

b) Podczas pomiaru próbki wody rzecznej za pomocą konduktometru z naczynkiem o stałej $k = 0,95 \text{ cm}^{-1}$ zmierzono przewodnictwo elektryczne (G) równe 0,0005 S. Oblicz przewodnictwo właściwe (κ) badanej wody. Wynik podaj w S/cm.

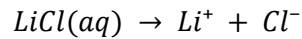
c) W naczynku konduktometrycznym o stałej $k = 1,05 \text{ cm}^{-1}$ umieszczono roztwór NaCl o stężeniu $0,005 \text{ mol/dm}^3$ i zmierzono opór $R = 1800 \Omega$. Oblicz przewodnictwo molowe tego roztworu.

d) W celu wyznaczenia stałej naczynka konduktometrycznego użyto wzorcowego roztworu KCl, którego przewodnictwo właściwe w temperaturze 25°C wynosi 0,00141 S/cm. Zmierzony opór tego roztworu w naczynku wyniósł 710 Ω . Oblicz stałą naczynka.



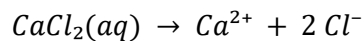
Rozwiązanie:

a) Przewodnictwo molowe graniczne Λ^0 dla silnego elektrolitu w nieskończonym rozcieńczeniu jest sumą granicznych przewodnictw jonowych λ^0 składników (prawo Kohlrauscha). Zapisujemy zatem wyrażenie na graniczne przewodnictwo molowe zgodnie z prawem Kohlrauscha dla podanych soli, a następnie obliczamy je korzystając z danymi zawartymi w tabeli 1.



$$\Lambda^0(\text{LiCl}) = \lambda^0(\text{Li}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda^0(\text{LiCl}) = 38.7 + 76.3 = 115.00 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Lambda^0(\text{CaCl}_2) = \lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot \lambda^0(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda^0(\text{CaCl}_2) = 119.0 + 2 \cdot 76.3 = 271.60 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Dane: stała naczynka $k = 0,95 \text{ cm}^{-1}$; przewodnictwo $G = 0,0005 \text{ S}$.

Aby obliczyć przewodnictwo właściwe (κ) badanej wody korzystamy z równania:

$$\kappa = k \cdot G$$

$$\kappa = 0,95 \cdot 0,0005 = 0.000475 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

c) Dane: $k = 1,05 \text{ cm}^{-1}$; $R = 1800 \Omega$; $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Oblicz przewodnictwo właściwe κ z k i R (bo $G = 1/R$).

$$\kappa = \frac{k}{R}$$

$$\kappa = 1,05 / 1800 \approx 0.0005833 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Przelicz na przewodnictwo molowe Λ_m przy c w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}$$

$$\Lambda = \frac{0.0005833 \cdot 1000}{0,005} \approx 116.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Uwaga: mnożnik 1000 wynika z przeliczenia $\text{dm}^3 \rightarrow \text{cm}^3$ ($1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$).

d) Dane: $\kappa = 0,00141 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$); $R = 710 \Omega$.

Przekształćmy wzór:

$$\kappa = G \cdot k$$

$$k = \frac{\kappa}{G}$$

$$k = \kappa \cdot R$$

$$k = 0,00141 \cdot 710 \approx 1.001 \text{ cm}^{-1}$$



Przykład 2.

Określ, czy zdanie jest prawdziwe czy fałszywe

- Graniczne przewodnictwo molowe (Λ^0) bardzo rozcieńczonego roztworu chlorku wapnia (CaCl_2) w temperaturze $25\text{ }^\circ\text{C}$ wynosi $195,3\text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$.
- Podwyższenie temperatury wodnego roztworu NaCl z $20\text{ }^\circ\text{C}$ do $30\text{ }^\circ\text{C}$ spowoduje spadek jego przewodnictwa właściwego.
- W czystej wodzie destylowanej przewodnictwo właściwe w $25\text{ }^\circ\text{C}$ jest dokładnie równe 0 S/cm .
- Wyższe przewodnictwo miodu spadziowego w porównaniu do nektarowego sugeruje, że jest on bogatszy w składniki mineralne.
- Podczas miareczkowania konduktometrycznego mocnego kwasu mocną zasadą, do momentu osiągnięcia punktu równoważnikowego obserwuje się spadek przewodnictwa roztworu.

Rozwiązanie:

- a) F, b) F, c) F, d) P, e) P

Przykład 3.

Wprowadzenie:

Jednym z kluczowych parametrów pozwalających na odróżnienie miodu nektarowego (kwiatowego) od spadziowego jest jego przewodnictwo elektryczne właściwe. Zależy ono głównie od zawartości składników mineralnych, określanych jako "popiół". Im więcej składników mineralnych, tym wyższe przewodnictwo. Zależność ta jest na tyle dobrze zbadana, że pozwala na obliczenie zawartości popiołu (P) w procentach na podstawie pomiaru przewodnictwa właściwego (κ).

W laboratorium analitycznym badano próbkę ciemnego miodu. W tym celu przygotowano roztwór zawierający 20 g suchej masy miodu w 100 ml wody dejonizowanej i zmierzono jego przewodnictwo właściwe w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Dane:

Empirycznie wyznaczony wzór, wiążący zawartość popiołu (P) w miodzie z przewodnictwem właściwym (κ) jego roztworu, ma postać:

$$P [\%] = 0,274 \cdot \kappa - 0,046$$

gdzie κ to przewodnictwo właściwe wyrażone w milisimensach na centymetr [mS/cm].

Zmierzone przewodnictwo właściwe badanego roztworu miodu wyniosło:

$$\kappa = 1,15\text{ mS/cm}$$

Klasyfikacja miodów na podstawie zawartości popiołu jest następująca:

- miód nektarowy (kwiatowy): $P < 0,17\%$
- miód spadziowy lub kasztanowy: $P \geq 0,17\%$

Polecenie:

- Na podstawie przedstawionego wzoru i wyniku pomiaru oblicz zawartość popiołu (P) w badanej próbce miodu.



2. Określ, czy badany miód jest miodem nektarowym, czy spadziowym. Uzasadnij swoją odpowiedź.

Rozwiązanie:

Obliczenie zawartości popiołu (P):

$$P = 0,274 \cdot 1,15 - 0,046$$

$$P = 0,2691 \% \approx 0,27 \%$$

Obliczona zawartość popiołu w badanej próbce miodu wynosi około 0,27%.

Określenie rodzaju miodu:

Badany miód jest miodem spadziowym, ponieważ zawartość popiołu jest większa niż 0,17 %.

Przykład 4.

Wprowadzenie:

Miareczkowanie konduktometryczne mocnego kwasu mocną zasadą charakteryzuje się charakterystycznym przebiegiem krzywej przewodności w kształcie litery "V" z wyraźnym minimum w punkcie równoważnikowym. Zjawisko to wynika z różnych ruchliwości jonów uczestniczących w reakcji neutralizacji oraz ich zmian w trakcie procesu.

Podczas miareczkowania HCl roztworem NaOH następuje stopniowa zamiana jonów H^+ o bardzo wysokiej ruchliwości na jony Na^+ o znacznie niższej ruchliwości (Tabela 1). Prowadzi to do wyraźnego spadku przewodności aż do punktu równoważnikowego, po którym dodawanie nadmiaru NaOH powoduje gwałtowny wzrost przewodności ze względu na obecność silnie przewodzących jonów OH^- .

Przeprowadzono miareczkowanie konduktometryczne 30,0 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego (HCl) o nieznanym stężeniu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 0,15 mol/dm³. W trakcie miareczkowania mierzono przewodnictwo roztworu i otrzymano następujące wyniki:

| Objętość NaOH [cm ³] | Przewodnictwo właściwe [mS/cm] |
|----------------------------------|--------------------------------|
| 0,0 | 4,20 |
| 2,0 | 3,65 |
| 4,0 | 3,10 |
| 6,0 | 2,55 |
| 8,0 | 2,00 |
| 10,0 | 1,70 |
| 12,0 | 1,40 |
| 14,0 | 1,10 |
| 16,0 | 0,95 |
| 18,0 | 0,80 |
| 20,0 | 1,25 |
| 22,0 | 1,90 |
| 24,0 | 2,55 |
| 26,0 | 3,20 |

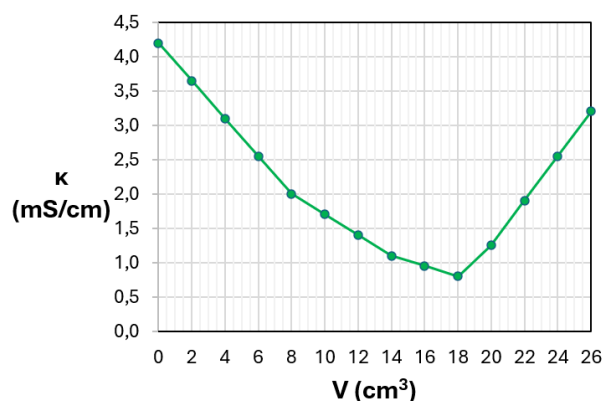


Polecenia:

1. Narysuj krzywą konduktometryczną na podstawie danych zawartych w powyższej tabeli, a następnie wyznacz punkt równoważnikowy miareczkowania.
2. Oblicz stężenie roztworu HCl

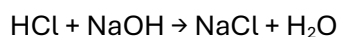
Rozwiązanie:

1.



Punkt równoważnikowy miareczkowania odpowiada objętości NaOH równej 18 cm³.

2. Równanie reakcji:



Z równania reakcji wynika, HCl i NaOH reagują ze sobą w stosunku molowym 1:1, co oznacza, że w punkcie równoważnikowym miareczkowania ich liczby moli są sobie równe. Zatem:

$$\begin{aligned}n_{\text{HCl}} &= n_{\text{NaOH}} \\c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} &= c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \\c_{\text{HCl}} &= \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \\c_{\text{HCl}} &= \frac{0,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,018 \text{ dm}^3}{0,030 \text{ dm}^3} = 0,090 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\end{aligned}$$

Przykład 5.

Wprowadzenie:

Zawartość jonów chlorkowych (Cl⁻) jest jednym z podstawowych parametrów oceny jakości wód pitnych i powierzchniowych. Ich nadmierne stężenie może wskazywać na zanieczyszczenie ściekami komunalnymi lub przemysłowymi, a także wpływać na smak wody i korozyjność rurociągów. Jedną z metod oznaczania chlorków jest miareczkowanie strąceniowe roztworem azotanu(V) srebra(I). Punkt końcowy tej reakcji można precyzyjnie wyznaczyć śledząc zmiany przewodnictwa elektrycznego roztworu.

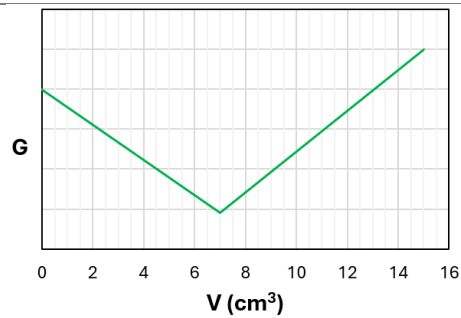


Do analizy pobrano 100,0 cm³ próbki wody ze studni głębinowej. Jako titranta użyto roztworu AgNO₃ o stężeniu $c = 0,020 \text{ mol/dm}^3$.

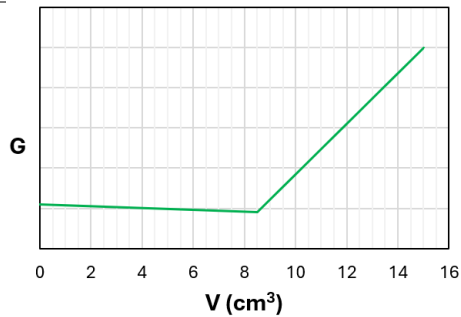
Polecenia:

1. Poniżej przedstawiono trzy krzywe miareczkowania (A, B, C). Wybierz tę, która poprawnie przedstawia zmiany przewodnictwa podczas miareczkowania roztworu zawierającego jony chlorkowe roztworem AgNO₃.

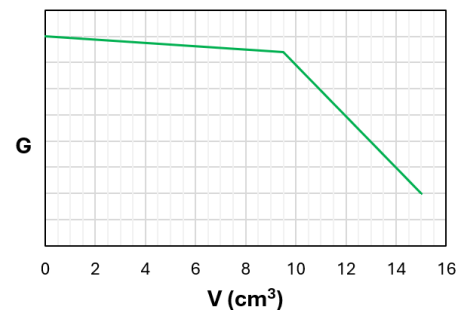
A



B



C



2. Uzasadnij swój wybór, analizując zmiany stężeń i ruchliwości jonów w roztworze (Tabela 1). Wybierz jedno uzasadnienie spośród A-C oraz jedno spośród D-F

Przed punktem końcowym:

A przewodnictwo gwałtownie spada, ponieważ z roztworu usuwane są jony srebra(I) (Ag⁺) w postaci osadu AgCl, a w roztworze przybywa jonów azotanowych(V) (NO₃⁻) o dużo niższej ruchliwości.

Po punkcie końcowym:

D przewodnictwo rośnie, ponieważ po całkowitym strąceniu jonów chlorkowych dalsze dodawanie titranta (AgNO₃) powoduje wzrost stężenia jonów Ag⁺ i NO₃⁻ w roztworze.



-
- | | |
|--|--|
| B przewodnictwo gwałtownie rośnie, ponieważ dodawane do roztworu jony srebra(I) (Ag^+) mają znacznie większą ruchliwość niż obecne w roztworze jony chlorkowe. | E przewodnictwo gwałtownie spada, ponieważ nadmiar jonów Ag^+ powoduje wytrącanie się dodatkowych, nieprzewodzących prądu związków srebra. |
|--|--|
-
- | | |
|---|--|
| C przewodnictwo nieznacznie spada, ponieważ oznaczane jony chlorkowe (Cl^-) są usuwane z roztworu w postaci osadu AgCl , a w ich miejsce wprowadzane są jony azotanowe(V) (NO_3^-) o nieco mniejszej ruchliwości. | F przewodnictwo pozostaje na stałym, niskim poziomie, ponieważ po wytrąceniu całego osadu roztwór staje się nasycony i nie przewodzi już prądu. |
|---|--|
-

3. Zapisz w formie jonowej skróconej równanie zachodzącej reakcji podczas miareczkowania
4. Z wybranego wykresu odczytaj objętość roztworu AgNO_3 potrzebną do całkowitego strącenia jonów chlorkowych. Oblicz następnie stężenie jonów chlorkowych (Cl^-) w badanej wodzie. Wynik wyraż w mg/dm^3 z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

Rozwiązanie:

1. B
2. C i D
3. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
4. Objętość AgNO_3 odczytana z wykresu wynosi $8,5 \text{ cm}^3$. Z równania reakcji wynika, że jony Ag^+ i Cl^- reagują ze sobą w stosunku molowym 1:1, co oznacza, że w punkcie końcowym miareczkowania liczby moli Ag^+ i Cl^- są sobie równe. Zatem:

$$\begin{aligned}n_{\text{Cl}^-} &= n_{\text{Ag}^+} \\c_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{Cl}^-} &= c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+} \\c_{\text{Cl}^-} &= \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Cl}^-}} \\c_{\text{Cl}^-} &= \frac{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,0085 \text{ dm}^3}{0,1 \text{ dm}^3} = 1,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\end{aligned}$$

Zamiana jednostki stężenia z mol/dm^3 na mg/dm^3 wymaga przemnożenia przez masę molową chloru ($35,45 \text{ g/mol}$) i zamiany gramów na miligramy:

$$c_{\text{Cl}^-} = 1,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} = 60,3 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$$



5.5. Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1.

- Oblicz graniczne przewodnictwo molowe (Λ^0) roztworów chlorku potasu (KCl) i siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4) w roztworze o nieskończonym rozcieńczeniu.
- Opór (R) roztworu pewnego elektrolitu zmierzony w naczynku o stałej $k = 1,1 \text{ cm}^{-1}$ wyniósł 250Ω . Oblicz przewodnictwo właściwe (κ) tego roztworu.
- Przewodnictwo właściwe (κ) roztworu azotanu(V) srebra(I) o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ wynosi $0,0012 \text{ S/cm}$. Oblicz przewodnictwo molowe (Λ) tego roztworu.
- Przewodnictwo molowe (Λ) wodnego roztworu pewnej soli w danym stężeniu wynosi $115 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$. Pomiar przewodnictwa właściwego (κ) tego roztworu dał wynik $0,0023 \text{ S/cm}$. Oblicz stężenie molowe (c) tego roztworu.
- Opór właściwy (rezystywność) pewnego roztworu wynosi $500 \Omega\cdot\text{cm}$. Roztwór ten umieszczono w naczynku, w którym odległość między elektrodami (l) wynosi 1 cm , a pole powierzchni każdej z nich (S) to 2 cm^2 . Oblicz opór (R) oraz przewodnictwo elektryczne (G) tego roztworu w danym naczynku

Rozwiązanie:

- a) $\Lambda^0(\text{KCl}) = 149,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$; $\Lambda^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 260,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$, b) $\kappa = 4,40 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,
c) $\Lambda = 120 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$, d) $c = 0,020 \text{ mol/dm}^3$, e) $R = 250 \Omega$; $G = 0,004 \text{ S}$

Zadanie 2.

Określ czy zdanie jest prawdziwe czy fałszywe

- Stała naczynka konduktometrycznego (k) zależy od rodzaju i stężenia badanego elektrolitu, dlatego musi być wyznaczana przed każdym pomiarem innej próbki.
- Przewodnictwo molowe (Λ) mocnego elektrolitu, np. KBr, rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia w roztworze.
- W tej samej temperaturze przewodnictwo właściwe rozcieńczonego roztworu siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4) będzie wyższe niż przewodnictwo roztworu chlorku sodu (NaCl) o tym samym stężeniu.
- Absorpcja CO_2 z powietrza do wody zwiększa jej przewodnictwo.
- W miareczkowaniu słabego kwasu mocną zasadą, krzywa przewodnictwa będzie mniej stroma po punkcie końcowym

Rozwiązanie:

- a) F, b) F, c) P, d) P, e) F.



Zadanie 3.

Wprowadzenie:

Całkowita ilość rozpuszczonych substancji stałych (TDS, z ang. *Total Dissolved Solids*) to miara masy wszystkich substancji nieorganicznych i organicznych rozpuszczonych w wodzie. Wartość TDS jest fundamentalnym wskaźnikiem jakości wody pitnej, rzecznej czy w akwarystyce. Bezpośredni pomiar TDS jest skomplikowany (wymaga odparowania wody i zważenia pozostałości), dlatego w praktyce powszechnie stosuje się metodę konduktometryczną. Przewodnictwo elektryczne roztworu jest bowiem silnie związane z ilością rozpuszczonych w nim soli.

Dla typowych wód śródlądowych w Europie, w temperaturze 25°C, zależność między stężeniem TDS (wyrażonym w mg/L) a przewodnictwem właściwym (κ , wyrażonym w $\mu\text{S/cm}$) można z dobrym przybliżeniem opisać następującym równaniem:

$$TDS [\text{mg}/\text{dm}^3] = 0,68 \cdot \kappa + 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot \kappa^2$$

gdzie κ to przewodnictwo właściwe wyrażone w mikrosimensach na centymetr [$\mu\text{S/cm}$].

W ramach monitoringu stanu rzeki pobrano próbkę wody. Pomiarów dokonano w laboratorium w temperaturze 25°C. Użyto czujnika konduktometrycznego o stałej naczynka $k = 1,05 \text{ cm}^{-1}$. Zmierzony opór elektryczny (R) próbki wody wyniósł 2000 Ω .

Normy jakości wody:

- Woda źródłana, o bardzo niskiej mineralizacji: $TDS < 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$
- Typowa woda rzeczna, czysta: $TDS = 100 - 400 \text{ mg}/\text{dm}^3$
- Woda o podwyższonej zawartości soli (lekko zanieczyszczona): $TDS = 400 - 800 \text{ mg}/\text{dm}^3$
- Woda o znacznym stopniu zasolenia (może wskazywać na zanieczyszczenia przemysłowe lub komunalne): $TDS > 800 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Polecenia:

1. Oblicz przewodnictwo właściwe (κ) badanej próbki wody rzecznej. Pamiętaj o podaniu wyniku we właściwej jednostce, zgodnej z równaniem ($\mu\text{S/cm}$).
2. Korzystając z podanego równania, oblicz stężenie całkowitej ilości rozpuszczonych substancji stałych (TDS) w próbce wody.
3. Na podstawie uzyskanego wyniku i załączonych norm, dokonaj oceny jakości badanej wody.

Rozwiązanie:

- 1) 525 $\mu\text{S/cm}$, 2) 361 mg/dm^3 , 3) woda ma jakość typowej, czystej wody rzecznej.



Zadanie 4.

W konduktometrii bezpośredniej do oceny jakości mleka (np. wykrywania infekcji poprzez wzrost stężenia jonów Na^+ i Cl^-) stosuje się krzywą wzorcową, według której stężenie molowe c soli (w mol/dm^3) zależy od przewodnictwa właściwego κ zgodnie z wielomianową zależnością empiryczną:

$$c [\text{mol/dm}^3] = 0,008 \cdot \kappa + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot \kappa^2 - 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot \kappa^3$$

gdzie κ podane jest w S/cm . Dla badanej próbki mleka zmierzono przewodnictwo elektryczne $G = 0,0042 \text{ S}$ w naczynku o stałej $k = 1,1 \text{ cm}^{-1}$, w temperaturze 25°C . Wyznacz stężenie molowe c soli. Podaj wynik z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

Rozwiązanie:

$$c \approx 3,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Zadanie 5.

Wprowadzenie:

Miareczkowanie strąceniowe z udziałem jonów dwuwartościowych charakteryzuje się specyficznymi cechami wynikającymi z wpływu ładunku jonów na przewodność elektrolityczną. W przypadku reakcji między chlorkiem baru (BaCl_2) a siarczanem sodu (Na_2SO_4) obserwujemy strącanie siarczanu baru (BaSO_4), który jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie.

Przewodność elektrolityczna jest proporcjonalna do iloczynu stężenia jonów i ich ruchliwości, przy czym jony dwuwartościowe mają znacznie większy wpływ na przewodność niż jednowartościowe (Tabela 1). Podczas miareczkowania jony Ba^{2+} i SO_4^{2-} są usuwane z roztworu w postaci osadu BaSO_4 , co prowadzi do charakterystycznych zmian przewodności.

Przeprowadzono miareczkowanie strąceniowe $35,0 \text{ cm}^3$ roztworu BaCl_2 o nieznanym stężeniu za pomocą roztworu Na_2SO_4 o stężeniu $0,080 \text{ mol/dm}^3$. W trakcie miareczkowania mierzono przewodnictwo właściwe roztworu i otrzymano następujące wyniki:

| Objętość Na_2SO_4 [cm^3] | Przewodnictwo właściwe [mS/cm] |
|---|---|
| 0,0 | 8,40 |
| 2,0 | 8,05 |
| 4,0 | 7,70 |
| 6,0 | 7,40 |
| 8,0 | 7,15 |
| 10,0 | 6,95 |
| 12,0 | 6,85 |
| 14,0 | 6,80 |
| 16,0 | 6,78 |
| 17,5 | 6,80 |
| 19,0 | 7,25 |
| 20,0 | 7,55 |
| 22,0 | 8,10 |
| 24,0 | 8,65 |

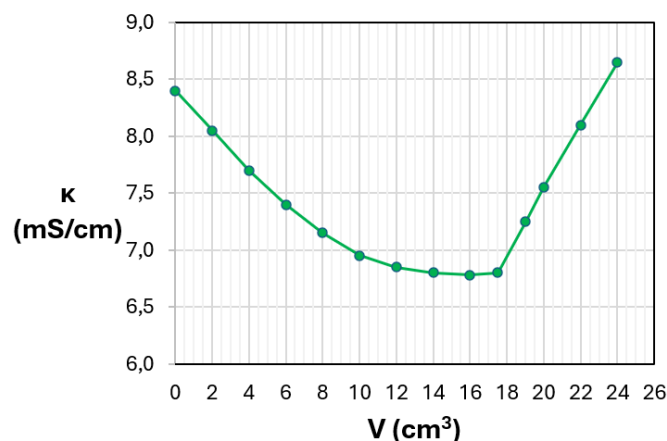


Polecenia:

1. Narysuj krzywą konduktometryczną na podstawie danych zawartych w powyższej tabeli, a następnie wyznacz punkt równoważnikowy miareczkowania.
2. Oblicz stężenie roztworu BaCl_2
3. Oblicz masę wytrąconego BaSO_4

Rozwiązanie:

1. $V(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 17,5 \text{ cm}^3$



2. $0,04 \text{ mol/dm}^3$

3. $0,327 \text{ g}$.

Zadanie 6.

Wprowadzenie:

Miareczkowanie konduktometryczne słabego kwasu mocną zasadą różni się znacząco od miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą. Charakterystyczną cechą jest brak wyraźnego minimum przewodności w punkcie równoważnikowym. Zamiast tego obserwuje się zmianę nachylenia krzywej konduktometrycznej, co wynika z mechanizmu reakcji zobojętniania słabego kwasu.

Kwas octowy (CH_3COOH) jest słabym kwasem o stałej dysocjacji $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku potasu (KOH) następuje stopniowa neutralizacja słabo zdysocjowanego kwasu. Przewodność wzrasta powoli przed punktem równoważnikowym z powodu tworzenia się dobrze przewodzących jonów CH_3COO^- i K^+ , a następnie szybko po przekroczeniu punktu równoważnikowego z powodu nadmiaru mocnej zasady zawierającej zdecydowanie lepiej przewodzące jony OH^-

Przeprowadzono miareczkowanie konduktometryczne $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu CH_3COOH o nieznanym stężeniu za pomocą roztworu KOH o stężeniu $0,200 \text{ mol/dm}^3$. W trakcie miareczkowania mierzono przewodnictwo właściwe roztworu i otrzymano następujące wyniki:



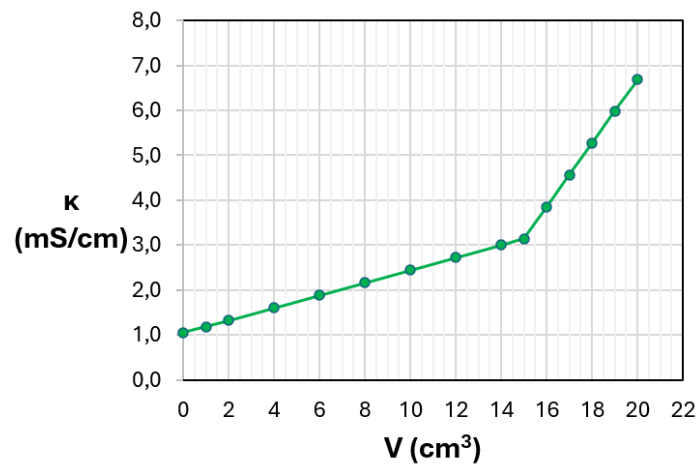
| Objętość KOH [cm ³] | Przewodnictwo właściwe [mS/cm] |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 0,0 | 1,05 |
| 1,0 | 1,18 |
| 2,0 | 1,32 |
| 4,0 | 1,60 |
| 6,0 | 1,88 |
| 8,0 | 2,16 |
| 10,0 | 2,44 |
| 12,0 | 2,72 |
| 14,0 | 3,00 |
| 15,0 | 3,14 |
| 16,0 | 3,85 |
| 17,0 | 4,56 |
| 18,0 | 5,27 |
| 19,0 | 5,98 |
| 20,0 | 6,69 |

Polecenia:

1. Narysuj krzywą konduktometryczną na podstawie danych zawartych w powyższej tabeli, a następnie wyznacz punkt równoważnikowy miareczkowania.
2. Oblicz stężenie roztworu CH₃COOH

Rozwiązanie:

1. $V_{\text{KOH}} = 15,0 \text{ cm}^3$



2. $0,120 \text{ mol/dm}^3$



Zadanie 7.

Wprowadzenie:

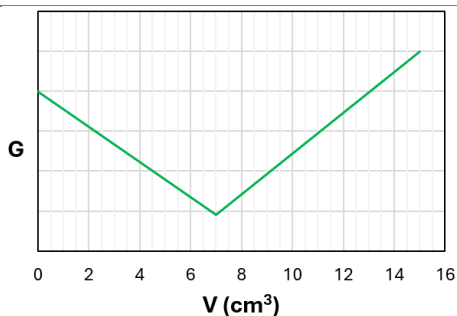
Kontrola stężenia kwasów i zasad jest kluczowym procesem w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, od produkcji nawozów po syntezę leków. W laboratorium kontroli jakości postanowiono sprawdzić, czy dostarczona partia handlowego roztworu kwasu solnego spełnia normę stężenia deklarowaną przez producenta. W tym celu wykorzystano metodę miareczkowania konduktometrycznego, która pozwala na precyzyjne wyznaczenie punktu końcowego reakcji zobojętniania, nawet w przypadku analizy roztworów barwnych lub mętnych.

Do analizy pobrano $25,0 \text{ cm}^3$ próbki roztworu kwasu solnego (HCl). Jako titranta użyto mianowanego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu $c = 0,500 \text{ mol/dm}^3$. Podczas miareczkowania rejestrowano zmiany przewodnictwa roztworu po dodaniu każdej kolejnej porcji titranta.

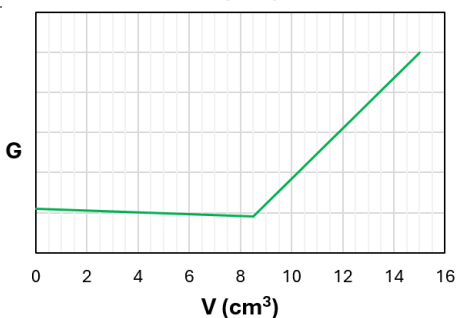
Polecenia:

1. Poniżej przedstawiono trzy krzywe miareczkowania (A, B, C). Wybierz tę, która poprawnie przedstawia zmiany przewodnictwa podczas miareczkowania roztworu HCl roztworem NaOH.

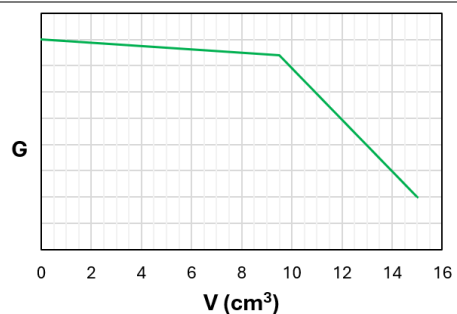
A



B



C



2. Uzasadnij swój wybór, analizując zmiany stężeń i ruchliwości jonów w roztworze (Tabela 1). Wybierz jedno uzasadnienie spośród A-C oraz jedno spośród D-F



Przed punktem końcowym:**Po punkcie końcowym:**

- | | |
|---|---|
| A przewodnictwo spada, ponieważ jony wodorowe (H^+) o bardzo dużej ruchliwości są zastępowane przez jony sodu (Na^+) o znacznie mniejszej ruchliwości | D przewodnictwo rośnie, ale bardzo powoli, ponieważ wzrost stężenia jonów Na^+ jest częściowo niwelowany przez reakcję nadmiaru jonów OH^- z wodą |
| B przewodnictwo rośnie, ponieważ dodawane jony wodorotlenkowe (OH^-) mają bardzo dużą ruchliwość, co zwiększa całkowite przewodnictwo roztworu jeszcze przed zobojętnieniem wszystkich jonów H^+ | E przewodnictwo pozostaje na stałym, niskim poziomie, ponieważ po punkcie końcowym w roztworze znajduje się już tylko obojętna sól i woda, a dodatek zasady nie zmienia przewodnictwa |
| C przewodnictwo nie zmienia się znacząco, ponieważ jony H^+ mają podobną ruchliwość do jonów OH^- | F przewodnictwo rośnie w gwałtowny sposób, ponieważ po zobojętnieniu całego kwasu do roztworu wprowadzany jest nadmiar jonów Na^+ oraz, co kluczowe, jonów OH^- o bardzo dużej ruchliwości |
-

3. Zapisz w formie cząsteczkowej równanie zachodzącej reakcji podczas miareczkowania
4. Z wybranego wykresu odczytaj objętość roztworu NaOH odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania. Oblicz następnie stężenie roztworu HCl.

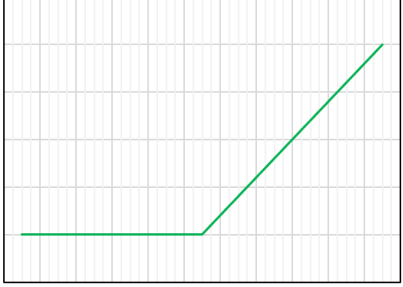
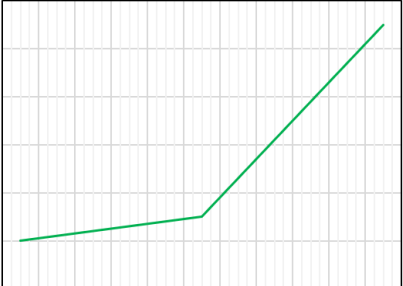

Rozwiązanie:

1. A
2. A i F
3. $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
4. 7 cm^3 , $c_{\text{HCl}} = 0,14 \text{ mol/dm}^3$.



Zadanie 8.

Przyporządkuj reakcje do odpowiadających im wykresów konduktometrycznego miareczkowania strąceniowego. Analitem we wszystkich reakcjach jest AgNO_3 . Skorzystaj z danych zawartych w tabeli 1.

| | |
|---|--|
| 1 $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ | A  |
| 2 $\text{AgNO}_3 + \text{LiCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{LiNO}_3$ | B  |
| 3 $2\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | C  |

Rozwiązanie:

1b, 2c, 3a



Zadanie 9.

Wprowadzenie:

Uczeń postanowił zbadać, w jaki sposób rodzaj elektrolitu wpływa na przewodnictwo elektryczne roztworu. W tym celu przygotował dwa wodne roztwory o identycznym stężeniu molowym ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$), jeden zawierający chlorek potasu (KCl), a drugi kwas octowy (CH_3COOH). Następnie używając tego samego naczynka konduktometrycznego o stałej $k = 1,0 \text{ cm}^{-1}$, dokonał pomiaru oporu elektrycznego obu roztworów w temperaturze 25°C . Uzyskał następujące wyniki: $R(\text{KCl}) = 78 \Omega$ i $R(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1920 \Omega$

Polecenia:

1. Oblicz przewodnictwo molowe (Λ) dla roztworu chlorku potasu oraz dla roztworu kwasu octowego. Wynik podaj w jednostkach $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$.
2. Wyjaśnij, dlaczego obliczona wartość przewodnictwa molowego dla roztworu KCl jest znacznie wyższa niż dla roztworu CH_3COOH , mimo że oba roztwory miały identyczne stężenie początkowe. W odpowiedzi odwołaj się do pojęcia mocy elektrolitu i liczby jonów w roztworze.
3. Stopień dysocjacji (α) słabego elektrolitu można obliczyć ze wzoru Arrheniusa, wykorzystując pomiary konduktometryczne:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

gdzie:

- Λ – przewodnictwo molowe zmierzone dla danego stężenia,
- Λ^0 – graniczne przewodnictwo molowe (w nieskończonym rozcieńczeniu).

Wykorzystując prawo Kohlrauscha oraz dane zawarte w tabeli 1 oblicz stopień dysocjacji (α) kwasu octowego w badanym roztworze o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie:

1. $\Lambda(\text{KCl}) = 128,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$, $\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,21 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$

2. Wartość przewodnictwa molowego dla roztworu KCl jest znacznie wyższa, ponieważ chlorek potasu jest elektrolitem mocnym. Oznacza to, że w roztworze wodnym ulega on praktycznie całkowitej dysocjacji na jony K^+ i Cl^- . W rezultacie w roztworze znajduje się duża liczba nośników ładunku. Z kolei kwas octowy jest elektrolitem słabym, co oznacza, że dysocjuje on tylko w niewielkim stopniu, a w roztworze występuje głównie w formie niezdisocjowanych cząsteczek CH_3COOH . Powoduje to, że rzeczywista liczba jonów (H^+ i CH_3COO^-) w roztworze kwasu octowego jest wielokrotnie mniejsza niż w roztworze KCl o tym samym stężeniu. Mniejsza liczba jonów prowadzi do znacznie gorszego przewodzenia prądu, a w konsekwencji do niższej wartości przewodnictwa molowego.

3. $\alpha = 0,0133$



Zadanie 10.

Wprowadzenie:

Uczeń otrzymał do analizy wodny roztwór nieznannej substancji o stężeniu $c = 0,001 \text{ mol/dm}^3$. Jego zadaniem było zidentyfikowanie tej substancji. W pierwszym kroku uczeń zbadał odczyn roztworu za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego i stwierdził, że roztwór ma odczyn silnie zasadowy ($\text{pH} > 10$).

Następnie, w celu dokładniejszej identyfikacji, dokonał pomiaru konduktometrycznego w temperaturze 25°C , uzyskując następujące dane:

- zmierzony opór roztworu (R) = 3670Ω
- stała naczynka konduktometrycznego $k = 1,0 \text{ cm}^{-1}$

Uczeń przyjął, że roztwór jest na tyle rozcieńczony, że jego przewodnictwo molowe (Λ) jest równe granicznemu przewodnictwu molowemu (Λ^0).

Wykorzystując podane informacje oraz wykonując odpowiednie obliczenia zidentyfikuj nieznaną substancję. Wykorzystaj dane z tabeli 1. Uzasadnij wybór anionu i kationu.

Rozwiązanie:

KOH ($\Lambda = 272,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$). Odczyn roztworu wskazuje na anion OH^- , natomiast kation K^+ pasuje idealnie do wartości pomiaru konduktometrycznego.

5.6. Literatura

1. W. Szczepaniak. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN. 2007.
2. M. Jarosz, E. Malinowska. *Pracowania Chemiczna. Analiza Instrumentalna*. WSiP. 1999.



LABORATORIUM TAJEMNIC

ISBN: 978-83-67934-82-4