

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Wprowadzenie do kinetyki 1

W laboratorium przeprowadzono reakcję rozpadu N_2O_5 do NO_2 oraz tlenu w roztworze CCl_4 i temperaturze $45\text{ }^\circ\text{C}$.

W tabeli przedstawiono zmiany stężenia substratu w czasie:

czas (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
10	0,0274
30	0,0157
50	0,0086
60	0,0064

Polecenia:

- a. Napisz równanie zachodzącej reakcji.
- b. Dla reakcji w roztworze CCl_4 narysuj:
 - i. wykres zależności stężenia N_2O_5 od czasu,
 - ii. wykres zależności logarytmu naturalnego stężenia N_2O_5 od czasu,
 - iii. wykres funkcji $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$ od czasu.

Określ rząd tej reakcji.

- c. Oblicz stałą szybkości tej reakcji w roztworze CCl_4 .
- d. Oblicz początkowe stężenie N_2O_5 .
- e. Oblicz czas połowicznej przemiany N_2O_5 .
- f. Oblicz stężenie NO_2 po 100 minutach od rozpoczęcia reakcji.

We wszystkich obliczeniach zaniedbaj ewentualną zmianę objętości w czasie reakcji.

ZADANIE A2

Dwa światy – sumaryczny wzór związku a rzeczywista budowa związku

Odważkę sproszkowanego cynku roztworzono w kwasie solnym. Powstający bezbarwny i bezwonny gaz **A** zebrano w szklanym naczyniu nad wodą. Jego objętość zmierzona w temperaturze $21\text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 1008 hPa wyniosła $313,0\text{ cm}^3$. Z powstałego roztworu wydzielono kryształy soli **B**, które ogrzewane w podwyższonej temperaturze ulegają dehydratacji, czemu towarzyszy około 28 % ubytek masy. Na podstawie badań strukturalnych stwierdzono, że w soli **B** zarówno kation, jak i anion są jonami kompleksowymi, w których liczba koordynacyjna jonu centralnego wynosi odpowiedni 6 oraz 4. Zarówno w kationie, jak i w anionie, centrum koordynacji otoczone jest przez ligandy tego samego typu, przy czym ligandy występujące w kationie są inne niż w anionie.

Z roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie związku **B** oraz chlorku potasu w wodzie, wydzielono kryształy jednowodnej soli **C**, zawierającej 17,1% potasu. Aniony w tej soli mają koordynację czworościenną.

W reakcji metalicznego cynku z bezwodnym, stopionym chlorkiem cynku po ochłodzeniu powstaje szklista, diamagnetyczna faza o składzie ZnCl. Na podstawie badań spektralnych ustalono, że w związku tym występuje wiązanie Zn – Zn. Sól ZnCl jest nietrwała i w kontakcie z wodą ulega dysproporcjonacji *red-ox*.

Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny oraz nazwę gazu **A**.
- Podaj wzór sumaryczny soli **B**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Przedstaw budowę przestrzenną anionu i kationu w soli **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- Napisz zbilansowane równanie reakcji (w formie cząsteczkowej) otrzymywania soli **B** w reakcji metalicznego cynku z kwasem solnym. Wskaż utleniacz i reduktor.
- Oblicz ile miligramów gazu **A** wydzielilo się podczas roztwarzania metalicznego cynku w kwasie solnym.
- Podaj wzór związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- Narysuj wzór elektronowy anionu w soli **C**. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorze elektronowym.
- Omów budowę kationu w soli ZnCl (polecenie do **FOLDERU B**).
- Napisz reakcję zapisaną w formie jonowej dysproporcjonacji ZnCl zachodzącą w roztworze wodnym (polecenie do **FOLDERU B**).

Stała gazowa $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

ZADANIE A3

Benzyna

Benzyna jest mieszaniną ciekłych węglowodorów i jest stosowana powszechnie jako paliwo. W celu scharakteryzowania jej właściwości palnych wprowadzono t.zw. liczbę oktanową (LO). Przyjmuje się, że LO dla heptanu wynosi 0 zaś dla 2,2,4-trimetylopentanu (zwyczajowo izooktanu) jest równa 100. Benzyna o liczbie oktanowej równej 95 spala się więc tak jak mieszanina składająca się w 95%_{obj.} z izooktanu i 5%_{obj.} z heptanu. W celu określenia właściwości termodynamicznych procesu spalania ww. węglowodorów podane są wartości standardowych entalpii tworzenia wybranych związków w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 bara:

Tabela 1

Nazwa związku _(stan skupienia)	$\Delta H_{\text{tw}}^{\square} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
heptan _(c)	–224,4
2,2,4-trimetylopentan _(c)	–259,3
woda _(c)	–285,8
tlenek węgla(IV) _(g)	–393,5

Tabela 2. W różnych krajach na świecie dostępne są benzyny o różnej liczbie oktanowej:

Kraj	LO
Brazylia	92
Egipt	90
Indonezja	88
Zimbabwe	93

Polecenia:

- a. Na podstawie danych zawartych w Tabeli 1, oblicz wartość entalpii pełnego spalania 1 kg heptanu w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 bara.
- b. Korzystając z danych zawartych w treści zadania, oblicz wartość entalpii pełnego spalania 1 kg benzyny dostępnej w Brazylii, w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 bara.
- c. W pewnym samochodzie zbiornik na paliwo ma kształt walca o średnicy podstawy równej 50 cm i wysokości 20 cm. Oblicz objętość CO₂ pod ciśnieniem 0,95 bara i w temperaturze 25 °C powstającego w wyniku pełnego spalania benzyny dostępnej w Zimbabwie, która zajmuje całą objętość tego zbiornika.
- d. Benzyna z którego kraju, charakteryzuje się najniższą wartością entalpii spalania w przeliczeniu na 1 dm³ tego paliwa?
- e. Załóżmy, że 30 dm³ CO₂ powstałego w wyniku spalania benzyny ulega przemianie adiabatycznej od ciśnienia 1 bara i $T = 25$ °C do ciśnienia 0,2 bara przy wartości współczynnika adiabatycznego równej 1,3. Oblicz wartość zmiany energii wewnętrznej tego gazu w rozważanej przemianie (polecenie do **FOLDERU B**).
- f. Oblicz wartość zmiany energii wewnętrznej w wyniku pełnego spalania 1 kg benzyny dostępnej w Indonezji w $T = 25$ °C i pod ciśnieniem 1 bara (polecenie do **FOLDERU B**).

Przyjmij, że gazy, ciecze i ich mieszaniny zachowują się jak układy doskonałe (z tego wynika np. addytywność objętości). W temperaturze 25 °C ciekły heptan ma gęstość 0,679 g·cm⁻³ zaś izooktan 0,692 g·cm⁻³.

Pomiń rozpuszczalność tlenku węgla(IV) w wodzie.

Dla uproszczenia przyjmij, że benzyna składa się tylko z tych dwóch węglowodorów. Wartości mas atomowych potrzebnych pierwiastków i stałych zaczerpnij z tablic fizykochemicznych.

ZADANIE A4

Kwasy tłuszczowe

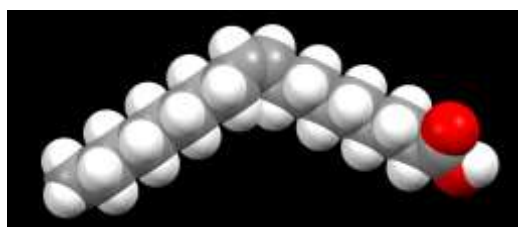
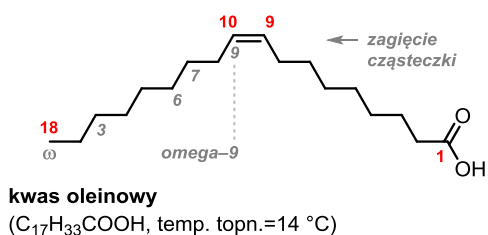
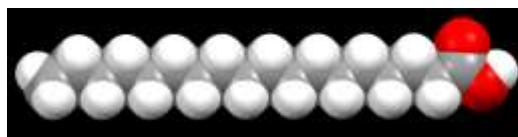
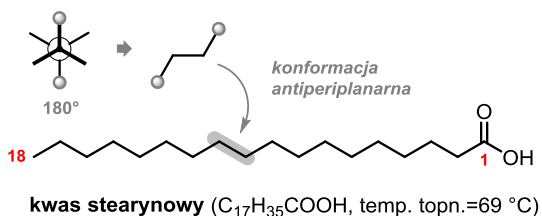
Kwasy tłuszczowe znane są, jako kluczowe składniki glicerydów, wosków, lipidów, oraz prekursorzy związków o znaczeniu biologicznym. Ich odkrycie przypisywane jest Chevreulowi, który po raz pierwszy wydzielił je z mieszaniny otrzymanej w wyniku zmydlenia tłuszczu. Współczesne badania dowodzą, że struktury kwasów tłuszczowych mogą niekiedy znacznie odbiegać od parzystowęglowych homologów kwasu stearynowego. Ze względów historycznych posiadają one egzotyczne nazwy zwyczajowe, a unikalne kształty, wynikające ze ścieżek biosyntezy, determinują ich właściwości fizykochemiczne.



Michel Eugène Chevreul
(1786-1889)

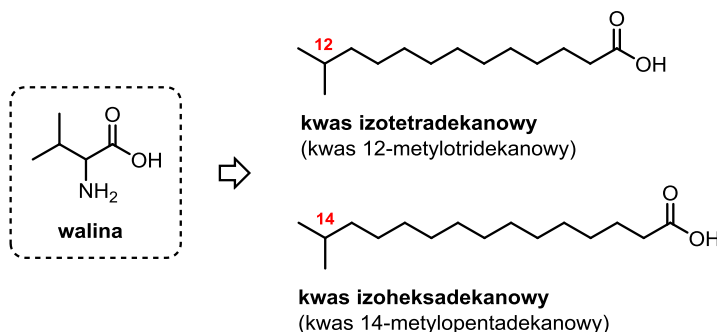
Centralnym motywem struktury kwasów tłuszczowych jest szkielet węglowy, a w szczególności ilość i położenie wiązań wielokrotnych. Ponieważ grecka litera alfabetu ω oznacza atom węgla najbardziej oddalony od grupy karbonylowej, nienasycone kwasy tłuszczowe klasyfikujemy, jako omega-n, kiedy wiązanie podwójne rozpoczyna się przy n-tym atomie węgla liczonym od końca łańcucha. Kluczem do zrozumienia właściwości kwasów tłuszczowych jest kształt ich cząsteczek. Nierozgałęzione nasycone kwasy tłuszczowe układają się w regularny zygzak, dając w efekcie formę liniową. Wynika ona z rotacji wokół kolejnych wiązań węgiel-węgiel dla których uprzywilejowana jest konformacja antiperiplanarna (o najmniejszym naprężeniu sterycznym

wicynalnych podstawników). Obecność wiązania podwójnego o konfiguracji *cis* łamie ten schemat, prowadząc do zagięcia cząsteczki. W efekcie utrudnione jest upakowanie, obniżona temperatura topnienia i poprawiona elastyczność błon zbudowanych z dwuwarstwy lipidowej. Na koniec warto wspomnieć, że choć w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych wiązania podwójne występują najczęściej przy co trzecim atomie węgla, znane są także układy sprzężone, np. kwas rumenowy o właściwościach przeciwnowotworowych, badany także w kierunku redukowania tkanki tłuszczowej.



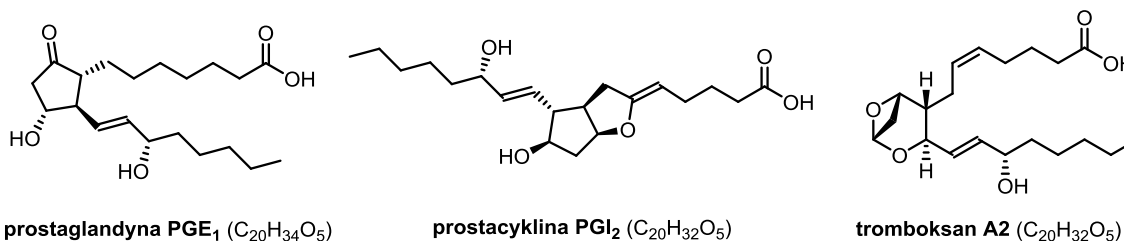
Polecenia:

- Izomerem geometrycznym kwasu oleinowego jest kwas elaidynowy, a proces izomeryzacji wiązania podwójnego w takich układach nazywa się czasami elaidynizacją. Jakich właściwości fizykochemicznych spodziewasz się dla tego izomeru? Czy powinny być one zbliżone do kwasu stearynowego czy oleinowego?.
- Kwas nerwonowy jest nienasyconym analogiem nierozgałęzionego, nasyconego kwasu lignocerowego, zawierającego 24 atomy węgla w cząsteczce. Jego temperatura topnienia jest o 42 °C niższa, niż wariantu nasyconego. Dodatkowo wiadomo, że jednym z produktów jego ozonolizy jest nonanal, C₈H₁₇CHO. Podaj strukturę oraz typ omega tego związku.
- Biosynteza kwasów tłuszczowych zawierających podstawniki metylowe przy końcu łańcucha węglowego rozpoczyna się od primera, który następnie jest wydłużany o pięć lub sześć dwuwęglowych fragmentów. Primerami są w tym przypadku α-ketokwasy pochodzące od naturalnych aminokwasów: waliny, leucyny i izoleucyny. Rozgałęzione produkty posiadają zwyczajowe przedrostki *izo* i *anteizo*, np. z waliny powstają kwasy izotetradekanowy i izoheksadekanowy. Zaproponuj struktury kwasów powstających z dwóch pozostałych aminokwasów.



- d. Kwas arachidonowy po wpływem enzymu cyklooksygenazy przekształca się w działające miejscowo hormony: prostaglandyny, prostacykliny i tromboksany, a popularna aspiryna jest jednym z inhibitorów tego procesu. Wiadomo, że w laboratoryjnym procesie uwodornienia kwas arachidonowy absorbuje 4 mole wodoru, tworząc nierozgałęziony, nasycony kwas karboksylowy, a sam proces redukcji dotyczy serii wiązań podwójnych o konfiguracji *cis*, rozpoczynających się przy co trzecim atomie węgla łańcucha. Na podstawie przykładowych wzorów PGE₁, PGI₂ i A2 zaproponuj strukturę tego prekursora.

Wskazówka: należy przyjąć, że enzymatyczna funkcjonalizacja (redukcja, utlenianie, migracja wiązań wielokrotnych, itp.) zachodzi w obrębie atomów pomiędzy pierwszym i ostatnim wiązaniem podwójnym prekursora (włącznie).



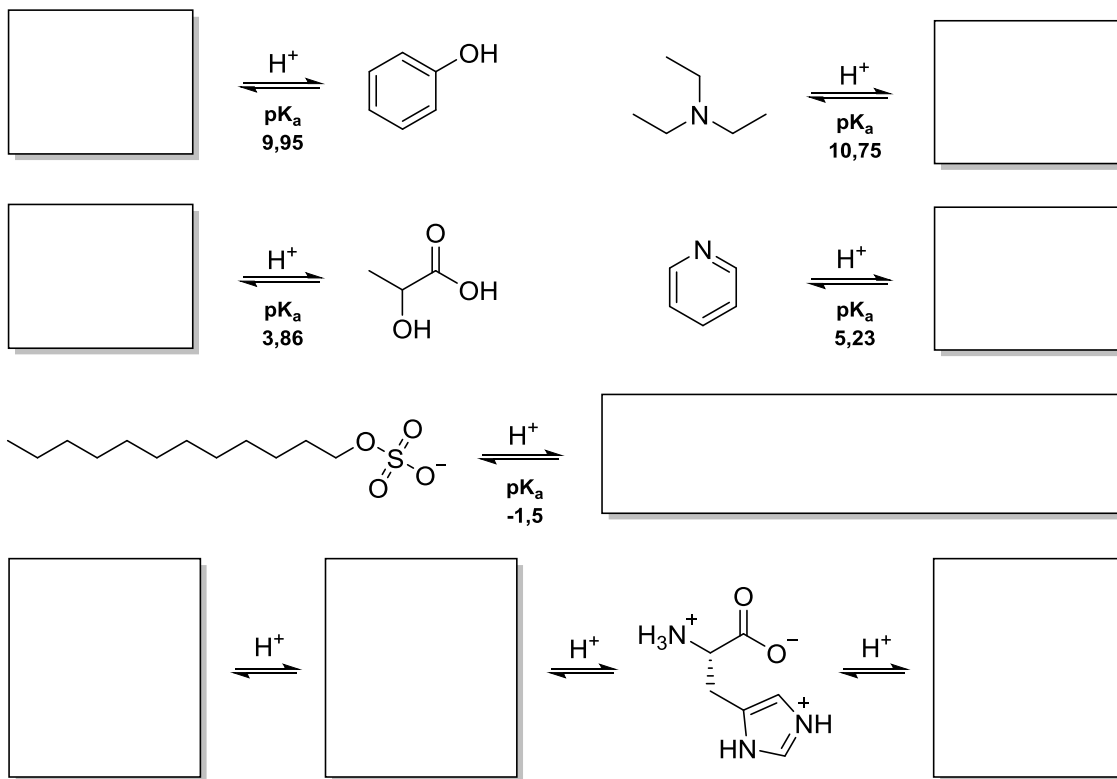
- e. Jednym ze składników spermacetu (substancji występującej w głowie kaszalota) jest pewien ester, który w wyniku hydrolizy i następczego utleniania mieszaniny za pomocą KMnO₄ prowadzi wyłącznie do nierozgałęzionego kwasu monokarboksylowego o zawartości węgla równej 75,00%. Podaj strukturę tego estru.
- f. Kwas petroselinowy, wyizolowany z pietruszki (łac. *Petroselinum*), jest izomerem kwasu oleinowego, różniącym się jedynie położeniem wiązania podwójnego. W wyniku jego utleniania KMnO₄ w podwyższonej temperaturze powstają dwa produkty, z których jeden w wyniku ogrzewania wobec Ba(OH)₂ tworzy równomolową mieszaninę cyklopentanonu, wody i dwutlenku węgla. Zaproponuj strukturę kwasu wyizolowanego z pietruszki.
- g. Nierozgałęziony monokarboksylowy kwas satiwowy został wyizolowany z konopi siewnych (łac. *Cannabis Sativa*). Jego rozszczepienie nadjodanem prowadzi do mieszaniny heksanal, aldehydu malonowego (OHCCH₂CHO), oraz związku zawierającego 62,79%_{mas} węgla, oraz 9,30%_{mas} wodoru. Podaj strukturę tego kwasu.
- Wskazówka:** rozszczepienie nadjodanem prowadzi do przekształcenia dioli wicynalnych w aldehydy $R^1CH(OH)CH(OH)R^2 \rightarrow R^1CHO + R^2CHO$. Niektóre procedury wykorzystują HIO₄, a inne NaIO₄. Reakcję tę opisał po raz pierwszy Léon Malaprade w roku 1928.
- h. Kwas osbond (od nazwiska Johna M. Osbonda z laboratoriów firmy Roche) należy do klasy omega-6 i jest izomerem kwasu klupanodonowego. W wyniku ozonolizy kwasu klupanodonowego powstają trzy związki, w tym propanal i aldehyd malonowy w proporcji 1:4. Z kolei utlenienie kwasu osbond za pomocą KMnO₄ prowadzi m.in. do dwóch różnych kwasów dwukarboksylowych, z których jeden w wyniku ogrzewania traci cząsteczkę wody i tworzy produkt o masie molowej 100 g·mol⁻¹. Podaj wzory kwasów klupanodonowego i osbond, wiedząc, że ich masa molowa nie przekracza 400 g·mol⁻¹.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (w g·mol⁻¹): H – 1,00, O – 16,00, C – 12,00,

ZADANIE A5

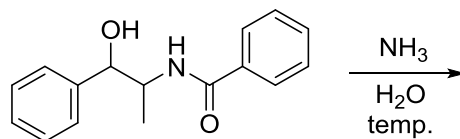
Równowagi kwasowo-zasadowe w chemii organicznej

Poniższe schematy reakcji ilustrują właściwości kwasowo-zasadowe wybranych klas związków organicznych:



Polecenia:

- Zidentyfikuj brakujące formy kwasowo-zasadowe w powyższych schematach.
- Wskaż najmocniejszy kwas i najmocniejszą zasadę.
- Przyporządkuj wartości pK_a histydyny do poszczególnych równań reakcji: 1,82; 6,00; 9,17.
Która z form kwasowo-zasadowych histydyny dominuje w roztworach wodnych o $pH = 7,4$?
- Jak właściwości kwasowo-zasadowe powyższych związków wpływają na ich rozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych? Zaproponuj sposób rozdzielania mieszaniny produktów następującej reakcji:



**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ
ZAMIESZCZONE NA KOŃCU MATERIAŁY**

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Wprowadzenie do kinetyki 2

Rozpad jodowodoru do jodu oraz wodoru w fazie gazowej, w $T = 639 \text{ K}$ i stałej objętości $V = 1 \text{ dm}^3$ jest opisana równaniem kinetycznym $v_1 = k_1 \cdot [\text{HI}]^2$ oraz stałą szybkości $k_1 = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Polecenia:

- a. Zapisz równanie tej reakcji chemicznej.
- b. Oblicz stężenie HI po 1 godzinie, jeśli stężenie początkowe HI wynosiło $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- c. Ile czasu musi upłynąć, aby stężenie HI zmniejszyło się z $0,2$ do $0,19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a następnie z $0,19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $0,18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- d. Po jakim czasie połowa substratu ulegnie rozpadowi?
- e. Narysuj wykres zależności odpowiedniej funkcji stężenia HI (dla stężenia początkowego HI $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) od czasu tak, aby otrzymać zależność liniową w funkcji czasu.
- f. Oblicz po jakim czasie rozpadowi ulegnie 95% jodowodoru. Wynik przedstaw zarówno jako konkretną liczbę (dla stężenia początkowego HI $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz jako wielokrotność czasu połowicznego rozpadu (dla ogólnego przypadku).
- g. Stała szybkości reakcji odwrotnej (syntezy jodowodoru) w tych samych warunkach wynosi $k_2 = 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a reakcja ta jest opisana równaniem kinetycznym $v_2 = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$. Oblicz stałą równowagi K dla reakcji syntezy jodowodoru.
- h. Reakcję rozpadu HI przeprowadzono w obecności złota. Po 20 minutach stężenie HI spadło o 35% (względem stężenia początkowego), a po 70 minutach stężenie HI było praktycznie niewykrywalne (poniżej 1%). Podaj z uzasadnieniem rząd tej reakcji i jej czas połowicznej przemiany.

ZADANIE B2

Trwała sól zawierająca kation na niższym niż maksymalny stopień utlenienia

Pewien metal **A** został roztworzony w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), a powstająca sól **B** została wykryta w formie bezwodnej. Następnie do wrzącego rozcieńczonego wodnego roztworu soli **B** dodawano pewien kwas beztlenowy do momentu, gdy przestał wydzielać się osad soli **C**. Osad oddzielono od roztworu poreakcyjnego, przemyto wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze $115 \text{ }^\circ\text{C}$. Następnie zarejestrowano dyfraktogram proszkowy soli **C** przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). W zakresie kątów 2θ do 60° zaobserwowano refleksy przy kątach $23,129^\circ$, $32,939^\circ$, $40,635^\circ$, $47,274^\circ$, $53,265^\circ$, $58,819^\circ$, $69,085^\circ$, $73,942^\circ$ i $78,683^\circ$. Sól **C** krystalizuje w typie strukturalnym pewnego halogenku litowca, a jej gęstość wynosi $7,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Polecenia:

- Określ stałą sieciową oraz typ sieci Bravais’go struktury krystalicznej soli **C**. Przypisz refleksom obserwowanym na dyfraktogramie wskaźniki Millera.
- Określ typ strukturalny struktury soli **C** oraz naszkicuj jej komórkę elementarną. Podaj liczby koordynacyjne i wielościanny koordynacyjne kationów i anionów.
- Na podstawie informacji przedstawionych w zadaniu, określ wzory sumaryczne substancji **A-C**.
- Zapisz, w formie cząsteczkowej oraz jonowej skróconej, równania reakcji opisanych w zadaniu.
- Wyjaśnij, czym spowodowana jest wysoka trwałość związków pierwiastka **A** na stopniu utlenienia obserwowanym w soli **C**.

ZADANIE B3

Funkcje termodynamiczne reakcji zachodzącej w ogniwie

Zbudowano ogniwo, którego schemat przedstawiono poniżej:



W takim ogniwie zmierzono wartości jego siły elektromotorycznej ΔE (SEM) w różnych temperaturach:

T (°C)	10	20	30
ΔE (V)	1,5784	1,5675	1,5566

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji zachodzącej w ogniwie.
- Oblicz wartość SEM w $T = 298 \text{ K}$.
- Oblicz wartość $\Delta_r G_{298}$ zachodzącej reakcji.
- Oblicz wartość $\Delta_r H_{298}$ zachodzącej reakcji.

ZADANIE B4

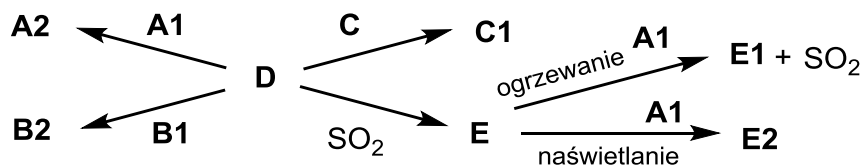
Cykloaddycje

Jedną z ważniejszych strategii w syntezie związków cyklicznych, w szczególności chiralnych, jest wykorzystanie do ich otrzymywania reakcji cykloaddycji. Bardzo często tego typu procesy można zakwalifikować jako reakcje pericykliczne, które przebiegają poprzez cykliczny stan przejściowy w sposób uzgodniony (skoordynowany).

I. Związki **A** i **B**, mimo że różnią się masami molowymi, ogrzewane z nadmiarem etanolu w obecności kwasu mineralnego prowadzą do produktów **A1** i **B1** o tym samym wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Na widmie ^1H NMR związku **A** widoczny jest tylko jeden sygnał (singlet), natomiast na widmie ^{13}C NMR **B1** widzimy cztery sygnały. W wyniku ozonolizy związków **A1** i **B1**, zakończonej dodatkiem siarczku dimetylu, otrzymano ten sam produkt **C** o masie molowej $102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Związki **A1**, **B1** i **C** ogrzewane w szczelnie zamkniętym naczyniu ciśnieniowym z węglowodorem **D** o wzorze sumarycznym C_4H_6 prowadzą do cyklicznych produktów, odpowiednio **A2**, **B2** i **C1**, spośród których tylko **A2** nie jest chiralny. Reakcje te mogą też być z powodzeniem katalizowane przez kwasy Lewisa. Związek **D** reaguje także z

dwutlenkiem siarki, w wyniku której powstaje związek **E** zawierający 27,1%_{mas} siarki. Na widmach ¹H i ¹³C NMR **E** widoczne są po dwa piki wyraźnie różniące się wartościami przesunięć chemicznych. W przypadku widma ¹H NMR względna integracja sygnałów (6,1 ppm i 3,8 ppm) wynosi 1 : 2. Następnie do **E** dodano **A** w odpowiednim rozpuszczalniku i w zależności od zastosowanych warunków (ogrzewanie powyżej 100 °C lub fotochemicznie poprzez naświetlanie w obniżonej temperaturze) powstają różne produkty **E1** i **E2**, przy czym tylko **E2** zawiera siarkę.

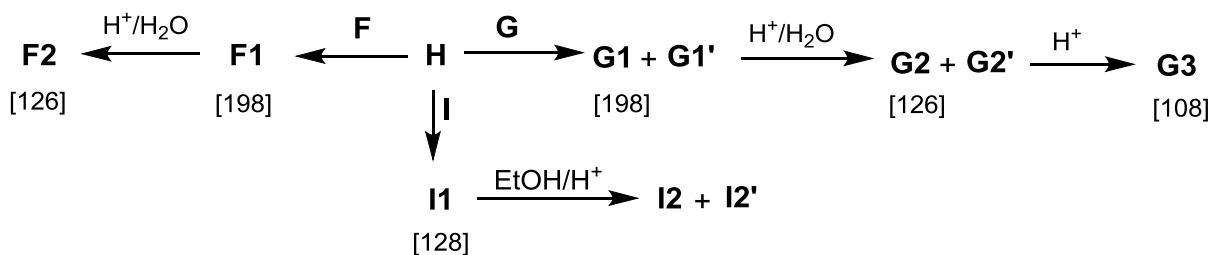


II. Związki **F** i **G** mają ten sam wzór sumaryczny: C₇H₁₄OSi i obydwa zawierają ugrupowanie -OSiMe₃ (zapisywane inaczej jako -OTMS). W wyniku reakcji ze związkiem **H** o wzorze sumarycznym C₃H₄O powstają mieszaniny cyklicznych produktów z wyraźną przewagą produktów **F1** i **G1** o masach molowych 198 g·mol⁻¹.

H można otrzymać np. z gliceryny działając na nią stężonym kwasem siarkowym.

Związki **F1** i **G1** oraz inne produkty, które mogą tworzyć się w mniejszych ilościach (np. **G1'**, który jest diastereoizomerem **G1**) są wrażliwe na działanie kwasów i łatwo tracą podstawnik zawierający atom krzemu, co skutkuje powstaniem głównie **F2** i **G2** oraz **G2'** o masie molowej 126 g·mol⁻¹. W odpowiednich kwaśnych warunkach mieszanina związków **G2** i **G2'** może przekształcić się w jeden produkt **G3** o masie molowej 108 g·mol⁻¹. Wiadomo także że **F2** nie ulega podobnej reakcji. Związki **F2** i **G3** nie są chiralne.

Związek **H** może także reagować ze związkiem **I** o wzorze sumarycznym C₄H₈O prowadząc do chiralnego związku **I1** o masie molowej 128 g·mol⁻¹. Jednym z produktów hydrolizy **I** jest alkohol etylowy. **I1** reaguje z etanolem, w obecności kwasu jako katalizatora, prowadząc do mieszaniny produktów (**I2** i **I2'**), z których jeden (**I2**) jest związkiem achiralnym. Ponadto na widmie ¹³C NMR **I2** widocznych jest pięć sygnałów.



W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (w g·mol⁻¹):

H – 1,0; C – 12,0; O – 16,0; Si – 28; S – 32

Polecenie:

a. Podaj wzory strukturalne wszystkich związków zawierających w oznaczeniach litery **A – I**.

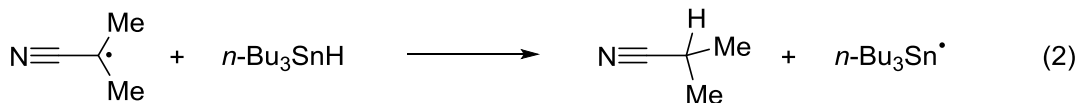
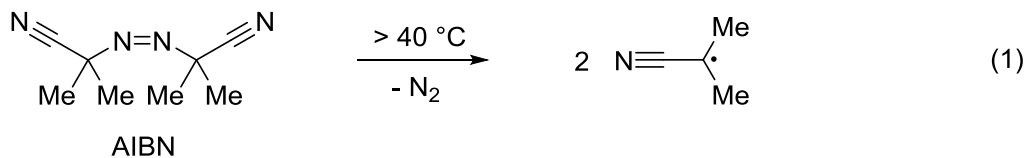
ZADANIE B5

Wolne rodniki w syntezie organicznej

Do najważniejszych narzędzi nowoczesnej syntezy organicznej należą reakcje z udziałem wolnych rodników. Ich istotne zalety to duża tolerancja dla różnorodnych grup funkcyjnych oraz możliwość szybkiego tworzenia cząsteczek o skomplikowanym szkielecie węglowym. Reakcje rodnikowe najczęściej przeprowadza się jako reakcje łańcuchowe, których substratami są halogenki alkilowe (lub ogólnie związki zawierające wiązanie węgiel-halogen, ewentualnie węgiel-siarka, węgiel-selen), wodorki cyny (najczęściej wodorek tributylowy, $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, lub wodorek trifenylowy, Ph_3SnH) oraz tzw. inicjator rodnikowy, czyli związek łatwo rozpadający się na wolne rodniki np. pod wpływem temperatury. Ogólny przebieg takiego procesu przedstawiają poniższe równania (1) – (7). Inicjacja reakcji polega na rozpadzie azobisisobutyronitrylu (AIBN) na dwa trzeciorzędowe rodniki nitrylowe (równanie (1)), a następnie reakcji tych rodników z $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ z wytworzeniem rodników cynowych $n\text{-Bu}_3\text{Sn}\cdot$ (równanie (2)). Propagacja łańcucha obejmuje reakcję rodnika cynowego $n\text{-Bu}_3\text{Sn}\cdot$ ze związkiem haloorganicznym RX z wytworzeniem rodnika $\cdot\text{R}$, zlokalizowanego na atomie węgla (równanie (3)). Oderwanie atomu wodoru przez taki rodnik od cząsteczki wodorku cynowego ($n\text{-Bu}_3\text{SnH}$) odtwarza rodnik cynowy ($n\text{-Bu}_3\text{Sn}\cdot$), zapewniając propagację łańcucha reakcji (równanie (5)). Co istotne, gdy rodnik $\cdot\text{R}$ ma wystarczający czas życia (np. dzięki niskiemu stężeniu $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, co spowalnia redukcję $\cdot\text{R}$ do R-H), ma on szansę ulegać różnorodnym reakcjom, takim jak addycja do wiązań podwójnych lub potrójnych, przegrupowanie, itp., dając nowy rodnik organiczny $\cdot\text{R}'$ (równanie (4)). Reakcję kończą etapy terminacji (6), (7), które najczęściej polegają na połączeniu dwóch rodników, np. $\cdot\text{R}$, $\cdot\text{R}'$ lub rodników cynowych. Ze względu na bardzo niskie stężenie wolnych rodników w mieszaninie reakcyjnej, produkty uboczne powstające w reakcjach typu (6), (7) zazwyczaj obserwowane są w bardzo małych ilościach.

Z punktu widzenia stechiometrii, cały proces jest więc redukcją wyjściowego halogenku za pomocą wodorku cyny. Rzadko jednak jest on wykorzystywany do prostej redukcji halogenków alkilowych lub arylowych, a o jego użyteczności decydują różnorodne przekształcenia rodników wg równania (4), zanim nastąpi ich redukcja do końcowych produktów.

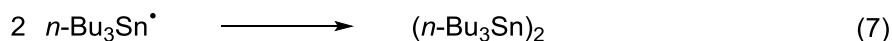
Inicjacja:



Propagacja ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SPh}, \text{SePh}$):



Terminacja:

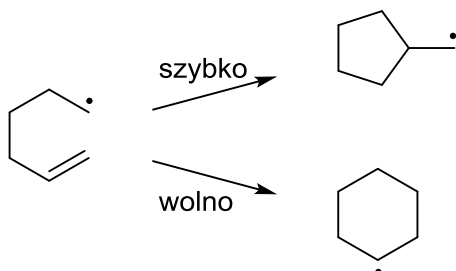


Najważniejsze reakcje wolnych rodników to addycja do wiązań podwójnych: międzycząsteczkowa (możliwa, jeśli związek z wiązaniem wielokrotnym występuje w odpowiednio dużym stężeniu) oraz wewnątrzcząsteczkowa. W tym drugim przypadku silnie uprzywilejowane jest tworzenie pierścieni pięcioczłonowych. Innym ważnym procesem jest otwarcie naprężonego pierścienia trójczłonowego w rodnikach cyklopropylometylowych (lub ich analogach zawierających heteroatom w miejsce któregośkolwiek atomu węgla) do rodników homoallilowych. W układach podstawionych, które mogą ulegać otwarciu na różne sposoby, dominuje tworzenie trwalszego (bardziej podstawionego) wolnego rodnika.

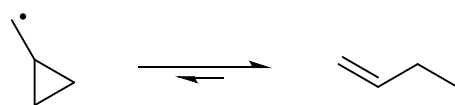
Addycja rodnikowa:



Cyklizacja:



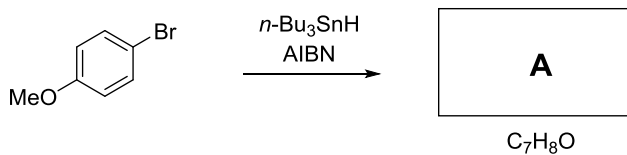
Otwarcie pierścienia:



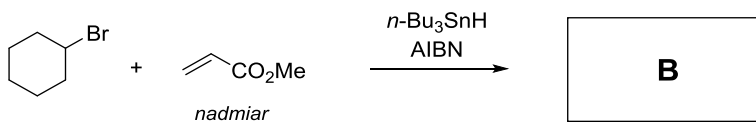
Polecenia:

Na podstawie powyższych informacji zaproponuj struktury głównych produktów **A** – **E** poniższych reakcji z udziałem $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, zachodzących w podwyższonej temperaturze. Cząsteczka związku **D** zawiera jeden pierścień, a związku **E** – trzy.

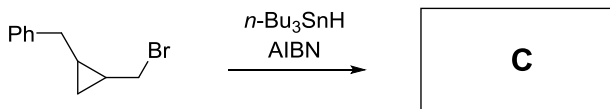
a.



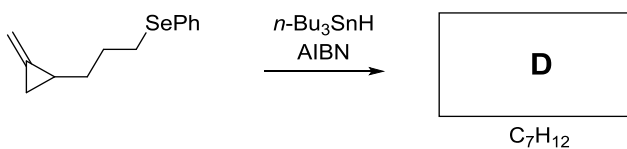
b.



c.



d.



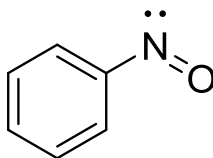
e.



ZADANIE B6

Nitrobenzen

Nitrobenzen (PhNO , Rys. 1) jest najprostszym aromatycznym związkiem nitrozowym.

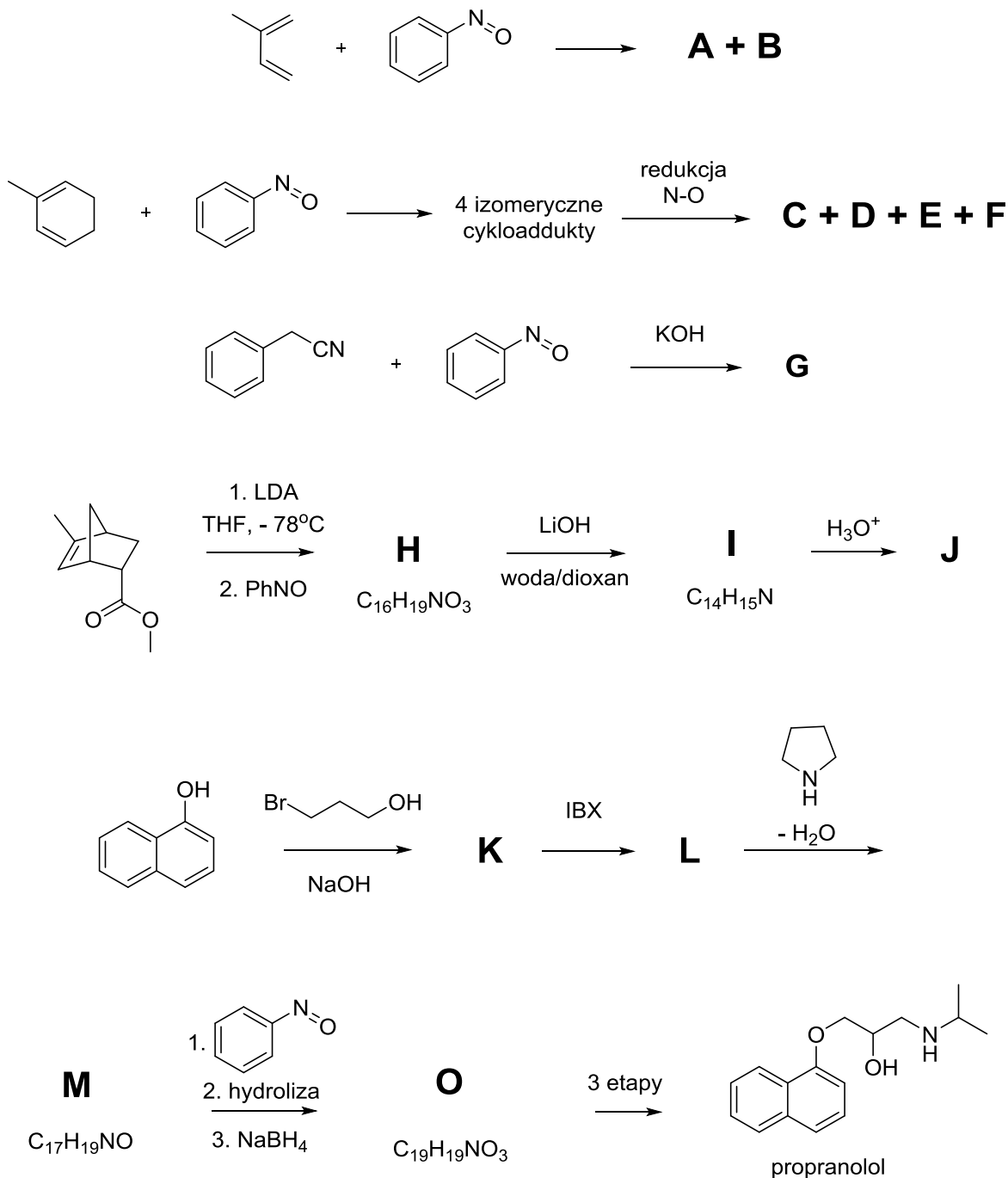


Rysunek 1

Właściwości grupy nitrozowej powodują, że reaktywność nitrozobenzenu jest złożona i nieoczywista. Oprócz bogatej chemii red-ox, w zależności od warunków, odpowiednich katalizatorów i struktury związków z którymi wchodzi w reakcje, nitrozobenzen może reagować w charakterze:

- **dienofila** w reakcjach cykloaddycji typu Dielsa-Aldera,
- **N-elektrofila** o reaktywności podobnej do związków karbonylowych,
- **O-elektrofila** umożliwiającego tworzenie wiązań węgiel tlen.

Na poniższych schematach przedstawiono przykłady zastosowań różnorodnej reaktywności nitrozobenzenu w syntezie organicznej.



Polecenia:

a. Podaj struktury związków **A-O**, dla związków **C, D E i F** wyraźnie zaznacz odpowiednią stereochemię.

Informacje dodatkowe:

IBX – Kwas 2-jodoksybenzoesowy, łagodny utleniacz umożliwiający syntezę aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi.

LDA – diizopropylamidek litu, silna, nienukleofilowa zasada.

Związki **A i B** są izomerami.

Związki **C, D, E i F** są izomerami, parę enancjomerów należy potraktować jako dwa różne związki.

Związek **G** nie posiada w swojej strukturze atomu tlenu.

Związek **J** nie posiada w swojej strukturze atomu azotu.

Związek **M** posiada w swojej strukturze wiązanie podwójne węgiel-węgiel.

Związek **O** posiada w swojej strukturze wiązanie tlen-azot.

ZADANIE B7

Bromiano-jodometryczne oznaczanie fenolu

Oznaczanie fenolu jest przykładem wykorzystania jodometrii do oznaczania substancji organicznych. W środowisku kwasowym, brom reaguje z fenolem z utworzeniem 2,4,6-tribromofenolu (reakcja podstawiania). Brom w zamkniętym szczelnie naczyniu wytwarzany jest w reakcji bromianu(V) potasu z jonami bromkowymi przy udziale jonów wodorowych. Przy nadmiarze jonów Br^- i odpowiednim stężeniu kwasu, liczba moli wytworzonego bromu zależy jedynie od liczby moli jonów bromianowych(V). Do reakcji należy wziąć tyle bromianu, by powstał nadmiar bromu w stosunku do oznaczanego fenolu. Po przeprowadzeniu reakcji bromowania do naczynia dodaje się jodku potasu. Nieprzereagowany z fenolem brom utlenia jony jodkowe do jodu, a ten jest odmiareczkowany mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika.

Polecenia:

a. Napisz równania reakcji zachodzących podczas oznaczania fenolu. Wyprowadź wzór na wyjściową liczbę moli fenolu w funkcji liczby moli bromianu i tiosiarczanu.

b. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu przeprowadzono podobnie jak oznaczanie fenolu, tylko zamiast próbki użyto wodę (wykonano tzw. próbę odczynnikową). Jakie jest stężenie roztworu tiosiarczanu, jeśli w trakcie miareczkowania zużyto $24,5 \text{ cm}^3$ titranta, a do doświadczenia wzięto $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu bromianu(V) potasu o stężeniu $0,0163 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?

c. Oblicz masę fenolu w kolbie miarowej o pojemności 250 cm^3 , jeśli na $50,00 \text{ cm}^3$ roztworu pobranego z tej kolby, po przeprowadzeniu reakcji bromowania, zużyto $16,3 \text{ cm}^3$ roztworu tiosiarczanu (stężenie roztworu obliczone w poleceniu b.) dla odmiareczkowania wydzielonego jodu. Ilość użytego bromianu i jego stężenie jest takie samo jak przy nastawianiu miana tiosiarczanu.

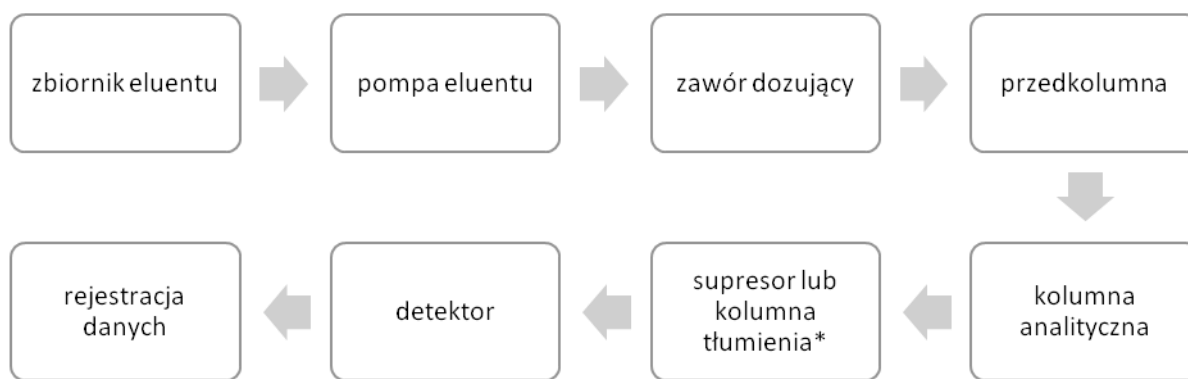
d. Określ błąd (dodatni/ujemny) oznaczania fenolu, jeżeli:

- 1) reakcję przeprowadza się w nieuszczelnej kolbie;
- 2) dodano zbyt mało kwasu;
- 3) użyto titranta o zawyżonym stężeniu;
- 4) użyto titranta o zaniżonym stężeniu.

Chromatografia jonowa

Chromatografia jonowa (ang. *Ion Chromatography*, IC) jest odmianą wysokosprawnej chromatografii cieczowej stosowanej w analizie chemicznej do rozdzielania i oznaczania składników próbek występujących w badanych roztworach w postaci jonów (nieorganicznych i organicznych). Technika ta jest powszechnie stosowana w badaniach jonowego składu różnorodnych materiałów, w tym wód, ścieków, próbek biologicznych i produktów żywnościowych (np. czekolady, wina, napoi, mięsa). W zależności od zastosowanych warunków, w tym głównie rodzaju kolumny i rodzaju detektora, mogą być oznaczane różnorodne substancje jonowe z dużą selektywnością i wykrywalnością rzędu $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ i $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Technika ta uzupełnia możliwości nieorganicznej analizy pierwiastkowej, realizowanej z wykorzystaniem innych technik instrumentalnych, dostarczając informacji o specjacji różnych pierwiastków (występowaniu danego pierwiastka w różnych postaciach).

Współczesne chromatografy jonowe składają się z kilku głównych elementów przedstawionych na Rysunku 1. Pompa chromatograficzna umożliwia tłoczenie pod wysokim ciśnieniem roztworu soli, zasady, kwasu nieorganicznego lub organicznego (eluentu) przez kolumnę analityczną poprzedzoną zabezpieczającą ją przedkolumną. Roztwór badanej próbki wprowadzany jest do strumienia eluentu za pomocą dodatkowego elementu, tj. zaworu dozującego wyposażonego w pętlę, zapewniającą stałą objętość dozowanego roztworu (od 5 do 100 μL). W kolumnie analitycznej następuje rozdzielanie składników próbki, wynikające z ich różnego powinowactwa do fazy stacjonarnej wypełniającej kolumnę. Na skutek zachodzących procesów fizykochemicznych, oznaczane składniki opuszczają kolumnę w różnych czasach, zwanych czasami retencji (tj. czasach od wprowadzenia próbki do uzyskania maksimum sygnału). Sygnały poszczególnych składników rejestrowane są za pomocą odpowiedniego systemu detekcji.



* tylko w chromatografii jonowej z tłumieniem przewodnictwa

Rys. 1. Schemat blokowy chromatografu jonowego

W najczęściej stosowanej odmianie chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną z tłumieniem przewodnictwa. ważnym elementem układu jest supresor lub kolumna tłumienia znajdująca się za kolumną analityczną. Rolą supresora/kolumny tłumienia jest obniżenie przewodnictwa eluentu względem przewodnictwa oznaczanych jonów. W przypadku rozdzielania anionów nieorganicznych, jako eluent stosuje się bufor węglanowy a w supresorze umieszcza się wymienniczkę kationową w formie H^+ . Oznaczane aniony trafiają do detektora konduktometrycznego w postaci silnie zdysocjowanych kwasów mineralnych na tle eluentu, którego przewodnictwo uległo obniżeniu ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). W przypadku oznaczania kationów stosowany jest wymienniczkę anionową w formie OH^- . Eluent (zwykle mocny nieorganiczny kwas) ulega zobojętnieniu, a kationy przechodzą w dobrze zdysocjowane wodorotlenki i docierają do detektora na tle wody. W chromatografii jonowej bez

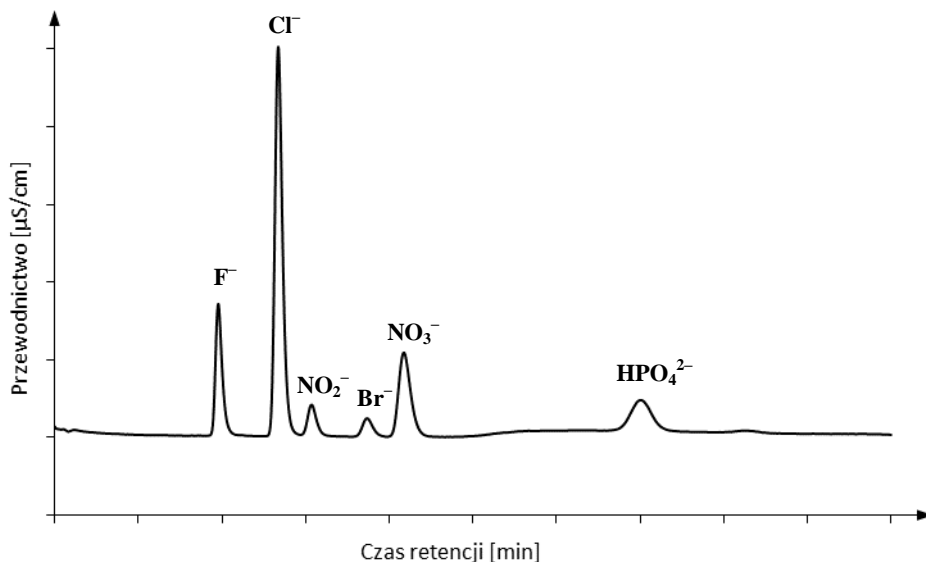
tlumienia przewodnictwa stosowane są odpowiednio dobrane eluenty charakteryzujące się małym przewodnictwem właściwym, znacząco różniącym się od przewodnictwa analizowanych jonów.

W chromatografii, rozdzielanie składników próbki jest efektem różnego powinowactwa tych związków do fazy stacjonarnej (wypełnienia kolumny). Rzeczywiste zjawiska zachodzące w kolumnie chromatograficznej mają charakter mieszany, a wiodące oddziaływania zależą od rodzaju fazy stacjonarnej, fazy ruchomej i właściwości analitów. W przypadku chromatografii jonowej dominującym mechanizmem oddziaływania składników fazy ruchomej z fazą stacjonarną jest wymiana jonowa.

Fazy stacjonarne stosowane w chromatografii jonowej, nazywane jonitami lub żywicami jonowymiennymi, to usieciowane polimery (rdzeń jonitu), na powierzchni których znajdują się grupy funkcyjne o określonym składzie i ładunku. Najczęściej stosuje się wymiennicze jonowe na bazie kopolimerów organicznych (w tym: kopolimery styrenu i diwinylobenzenu (PS/DVB), kopolimery etylenodiwinylobenzenu i diwinylobenzenu (EVB/DVB), polimery metakrylanowe i winylowe), które są nierozpuszczalne w wodzie i innych rozpuszczalnikach. Jednak zdolność wymiany jonów z fazą ruchomą, tj. roztworem płynącym przez kolumnę wypełnioną fazą stacjonarną, wykazuje nie rdzeń lecz grupy funkcyjne przyłączone do jego powierzchni. W bezpośrednim otoczeniu grup funkcyjnych znajdują się odpowiednie przeciwjony zapewniające elektryczną obojętność układu. Gdy przeciwjon zostanie zastąpiony przez jon analitu, to ten jon substancji analizowanej jest czasowo zatrzymany na złożu kolumny. Czas zatrzymania jonów wewnątrz kolumny wynika z różnicy ich powinowactwa do fazy stacjonarnej (czyli z różnej siły ich oddziaływania z wypełnieniem kolumny), a co za tym idzie ma bezpośrednie przełożenie na ich różne czasy retencji (czyli czasy ich wymywania z kolumny analitycznej). A zatem czas retencji jest wielkością charakterystyczną dla danego jonu.

W zależności od rodzaju aktywnych grup funkcyjnych jonity możemy podzielić na kationity oraz anionity. Kationity są zdolne do oddziaływania z kationami i posiadają grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (np. sulfonowe, karboksylowe, aminodiocetowe), zaś anionity oddziałują z anionami poprzez grupy funkcyjne o charakterze zasadowym (np. czwartorzędowe grupy amoniowe, trzecio- i drugorzędowe protonowane aminy). A zatem jak już wspomniano, klasyczny mechanizm wymiany jonowej jest wykorzystywany w chromatografii jonowej zarówno do rozdzielania kationów, jak i anionów. Co bardzo istotne, proces wymiany jonów pomiędzy fazą stacjonarną i fazą ruchomą jest odwracalny, a reakcje wymiany jonowej zachodzą stechiometrycznie.

Na siłę oddziaływania jonowych analitów z typową fazą stacjonarną, a tym samym kolejność elucji, wpływa wielkość ładunku i promień jonu analitu. Wraz ze wzrostem wartościowości jonu, rośnie jego powinowactwo do grupy funkcyjnej fazy stacjonarnej, np. jony dwuwartościowe są wiązane silniej niż jony jednowartościowe. W przypadku różnych jonów o tej samej wartościowości, im większy jest promień jonowy i stopień polaryzacji jonu, tym jon jest silniej zatrzymywany na jonicie. Ponadto jony próbki charakteryzujące się silnym oddziaływaniem hydrofobowym lub siłami Van der Waalsa z matrycą będą wymywane przed jonami o słabszych oddziaływaniach. W myśl powyższych zasad, kolejność wymywania anionów rozdzielanych na typowych silnie zasadowych anionitach można uszeregować następująco: $F^- < HCOO^- < Cl^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < HPO_4^{2-} < SO_4^{2-}$ (Rysunek 2). Natomiast dla kationów rozdzielanych na silnie kwasowym kationicie szereg ten będzie prezentował się następująco: $Li^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Mg^{2+} < Pb^{2+} \ll Al^{3+} < Ce^{3+}$. Modyfikacja składu fazy stacjonarnej poprzez dodatek czynników kompleksujących lub obecność czynnika kompleksującego w fazie ruchomej może znacząco zmienić kolejność i efektywność rozdzielania analitów.



Rys. 2. Chromatogram nieorganicznych anionów; kolumna analityczna Metrohm Metrosep A Supp 4, eluent – $1,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 1,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, detekcja konduktometryczna z tłumieniem

W chromatografii jonowej, jony wymywane są z kolumny analitycznej głównie z wykorzystaniem elucji izokratycznej, polegającej na zachowaniu stałego składu eluentu podczas rozdzielania. W efekcie tego procesu otrzymywany jest chromatogram, czyli zależność wielkości mierzonej przez zastosowany detektor od czasu. Wraz ze wzrostem i spadkiem stężenia analitu w celi pomiarowej detektora, na chromatogramie obserwuje się proporcjonalny do niego wzrost i spadek mierzonego sygnału analitycznego, czyli piki chromatograficzne. Analiza jakościowa polega na identyfikacji jonów na podstawie ich czasu retencji, czyli czasu liczonego od momentu rozpoczęcia procesu chromatograficznego do pojawienia się maksymalnej wartości piku dla danego składnika. Chromatografia jonowa, jak wszystkie techniki rozdzielania, jest techniką porównawczą, co oznacza, że czas retencji identyfikowanego jonu porównuje się z czasem retencji wzorca na chromatogramie otrzymanym w tych samych warunkach. Zgodność czasów retencji nie potwierdza jednakże w sposób jednoznaczny obecności danego jonu w badanej mieszaninie (w danych warunkach jony mogą mieć taki sam czas retencji), natomiast brak piku o danym czasie retencji zdecydowanie wyklucza jego obecność. Istnieją dwie główne metody potwierdzenia tożsamości jonu:

- przeprowadzenie analiz chromatograficznych w różnych warunkach (np. z użyciem innej fazy stacjonarnej lub fazy ruchomej), a jednocześnie zgodność zachowania zarówno wzorca, jak i badanego składnika upewnia nas w poprawności identyfikacji jonu utożsamianego z danym pikiem;
- zastosowanie metody dodatku wzorca, w wyniku czego pole powierzchni i intensywność określonego piku utożsamianego z analitem wzrasta proporcjonalnie do ilości dodanego wzorca.

Analiza ilościowa rozdzielanych jonów jest oparta na liniowej zależności odpowiedzi detektora od mierzonego stężenia analitu. W przypadku chromatografii jonowej wielkością mierzoną przez detektor konduktometryczny jest przewodnictwo właściwe składników jonowych. Oznaczenie analitu wykonuje się poprzez pomiar pola powierzchni pod pikiem (które jest proporcjonalne do stężenia oznaczanego składnika w badanej próbce) i porównanie go z wielkością pola powierzchni pod pikiem substancji wzorcowej o znanym stężeniu. To porównanie może odbyć się na trzy różne sposoby, tj. w oparciu o metodę krzywej wzorcowej (zależność pola powierzchni pików danego analitu od jego stężenia w roztworze), metodę dodatku wzorca (dodanie znanej ilości roztworu wzorcowego substancji oznaczanej) lub metodę wzorca wewnętrznego inaczej nazywaną też metodą

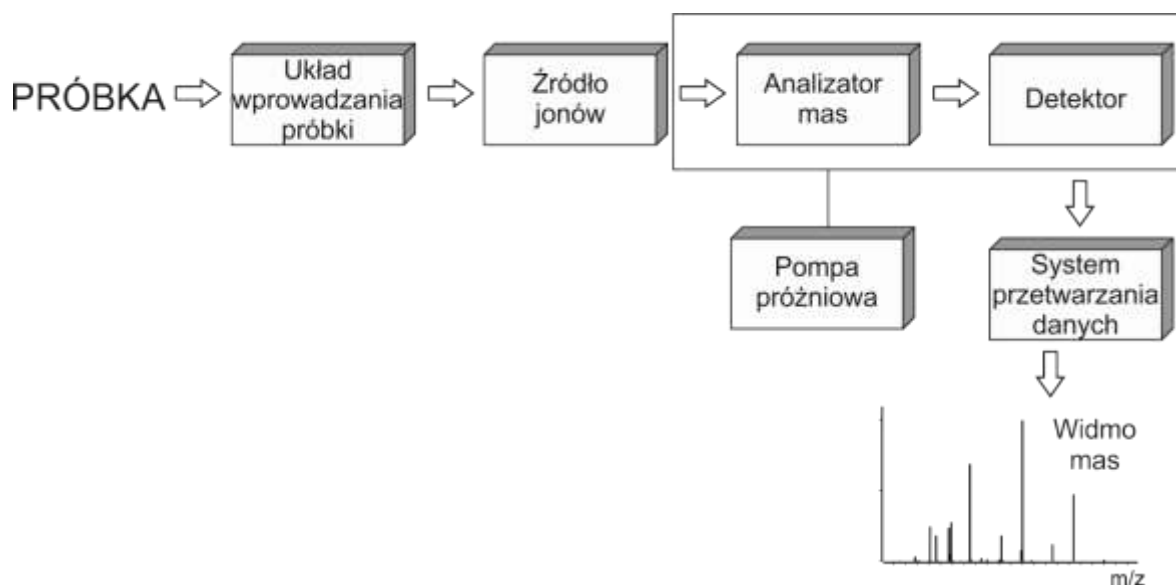
standardu wewnętrznego (dodanie znanej ilości roztworu wzorcowego innej substancji niebędącej oznaczanym analitem).

Literatura:

- [1] R. Michalski, Chromatografia jonowa, Wyd. 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2020
- [2] R. Michalski, Chromatografia jonowa, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2014
- [3] Z. Witkiewicz, Podstawy chromatografii, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1995
- [4] K. Jankowski, S. Kuś, Laboratorium charakteryzacji materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2018

Spektrometria mas

Spektrometria mas (ang. *Mass Spectrometry*, MS) to technika, której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku (m/z) wytworzonych jonów znajdujących się w fazie gazowej. Próbka wprowadzana jest do źródła jonów spektrometru, w którym zachodzi proces jonizacji cząsteczek analitu. W kolejnym etapie powstałe jony są rozdzielane pod wpływem pola elektrycznego i/lub magnetycznego w analizatorze mas w zależności od stosunku masy do ładunku jonów, m/z . Liczba jonów zliczana jest w detektorze i zamieniana na sygnał elektryczny, który po obróbce przez system przetwarzania danych prezentowany jest jako widmo mas, gdzie na osi odciętych są wartości m/z , a na osi rzędnych – intensywność jonowa. Schemat budowy spektrometru mas przedstawiony jest na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat blokowy spektrometru mas z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym

Widmo mas nie jest zatem typowym widmem powstającym w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, dlatego mówimy o *spektrometrii mas*, a nie o *spektroskopii mas*.

Źródła jonów

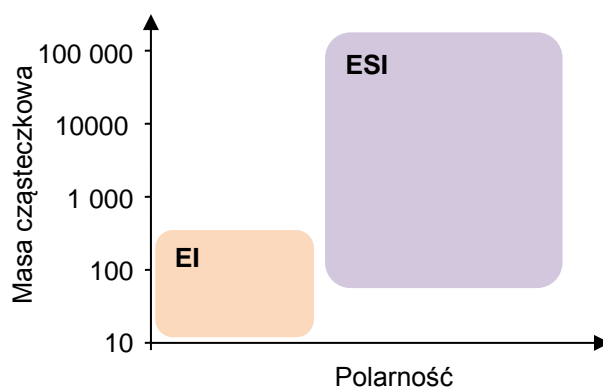
Jak wspomniano, w spektrometrze mas można analizować wyłącznie cząstki naładowane, a zatem w pierwszej kolejności należy analit zjonizować i wprowadzić go do obszaru wysokiej próżni. Istnieje kilkanaście technik jonizacji, czyli typów źródeł jonów, dostosowanych do różnych rodzajów próbek, z których do najczęściej stosowanych należą jonizacja elektronami (ang. *Electron Impact*, EI) oraz jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ang. *Electrospray*, ESI).

Jonizacja elektronami (EI) jest najstarszą techniką jonizacji stosowana przede wszystkim do badania niepolarnych i mało polarnych związków (rysunek 2). Cząsteczki analitów znajdujące się w fazie gazowej w wysokiej próżni są bombardowane strumieniem elektronów emitowanych przez rozżarzoną katodę o energii od kilkunastu do kilkudziesięciu elektronowoltów (zazwyczaj 70 eV). Elektrony są kierowane w poprzek komory jonizacyjnej, w której znajduje się badana substancja w postaci gazu i ulegają przyspieszeniu wskutek zastosowania odpowiedniego napięcia. Elektrony bombardując cząsteczki analitu przekazują im część swojej energii, w wyniku czego najczęściej może dojść do oderwania elektronu z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego analitów z utworzeniem kationorodników:



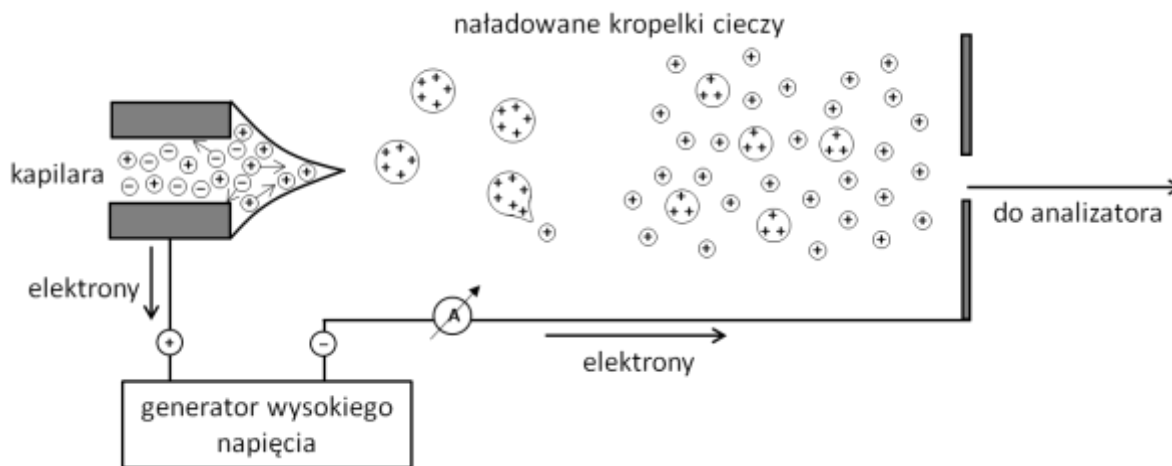
Znacznie rzadziej dochodzi do wychwytu elektronu przez cząsteczki i utworzenia anionorodników, gdyż stabilność anionorodników związków organicznych jest na ogół niska i łatwo tracą one wychwycony elektron. Niemniej jednak powstające na skutek jonizacji elektronami jony mają nieparzystą liczbę elektronów, czyli są określane mianem jonów nieparzystoelektronowych.

Jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ESI) jest najpopularniejszym typem jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Zastosowanie ESI umożliwia badanie związków o szerokim zakresie ich polarności, zarówno mało-, jak i wielocząsteczkowych. Analiza tych ostatnich jest możliwa dzięki możliwości uzyskania jonów wielokrotnie naładowanych, które następnie można analizować przy pomocy prostych analizatorów mas.



Rysunek 2. Zakres stosowania technik jonizacji

Jonizacja poprzez elektrorozpraszanie polega na rozpyleniu strumienia cieczy o niewielkim przepływie w silnym polu elektrycznym pod ciśnieniem atmosferycznym. Pole elektryczne wytwarzane jest poprzez przyłożenie napięcia w zakresie 2–10 kV pomiędzy kapilarą a soczewką jonową, a rozpylane w ten sposób krople są małe i posiadają duży ładunek na swojej powierzchni. W zależności od polaryzacji pola źródło jonów pracuje w trybie jonów dodatnich lub ujemnych, wskutek czego ładunek na kropelkach może być dodatni lub ujemny. Schemat działania jonizacji poprzez elektrorozpraszanie przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat działania jonizacji poprzez elektrorozpraszanie w trybie jonów dodatnich z uwzględnieniem dwóch mechanizmów przenoszenia jonów do fazy gazowej

Proces przenoszenia jonów do fazy gazowej nie jest jeszcze do końca poznany. Można tłumaczyć go za pomocą dwóch mechanizmów: mechanizmu pozostałości ładunku oraz mechanizmu odparowania jonu. Strumień rozpylonych kropek przechodzi przez strefę ogrzanego, suchego gazu, np. azotu, co przyspiesza odparowanie rozpuszczalnika z kropek. Według pierwszego mechanizmu, kurczenie się kropli powoduje, że siły odpychające jednoimiennie ładunki przewyższają siły napięcia powierzchniowego, w wyniku czego dochodzi do tzw. eksplozji kulombowskiej, czyli rozerwania kropli na mniejsze. Proces trwa do momentu, w którym uzyskane zostaną jedynie pojedyncze jony substancji w fazie gazowej, pozbawione otoczki rozpuszczalnika. Drugi z mechanizmów, tj. mechanizm odparowania jonu ma zastosowanie do dużej kropelki. Kropla taka nie ma idealnego kształtu kuli, przez co dochodzi do miejscowych zagęszczeń ładunków i jej deformacji. W efekcie tego następuje desorpcja pojedynczego solwatowanego jonu z jej powierzchni, co prowadzi do osłabienia sił odpychania kulombowskiego między pozostałymi jednoimiennymi ładunkami. Dalsze odparowanie rozpuszczalnika zachodzi tak samo, jak w mechanizmie pozostałości ładunku. Jony przeniesione do fazy gazowej kierowane są następnie do analizatora mas przez szereg stref o malejącym ciśnieniu [2, 3].

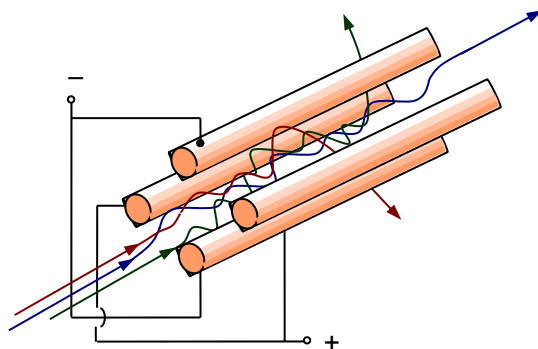
W procesie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie generowane są wyłącznie jony parzystoelektronowe. Do ich powstania dochodzi w wyniku przyłączenia lub utraty cząstki o parzystej liczbie elektronów i obdarzonej ładunkiem (np. Na^+). Wyjątkiem jest tu proton, nieposiadający w swych powłokach walencyjnych żadnych elektronów, jednocześnie będący nie tylko cząstką **najczęściej** uczestniczącą w przenoszeniu ładunku, ale także jedyną biorącą bezpośredni udział w tworzeniu zarówno dodatnich, jak i ujemnych jonów pseudocząsteczkowych, $[\text{M}+\text{H}]^+$ oraz $[\text{M}-\text{H}]^-$. Wynika to z właściwości kwasowo-zasadowych związków i ich powinowactwa względem protonu.

Analizatory

Analizatory mas rozdzielają wytworzone jony w zależności od ich stosunku m/z i kierują je do detektora. Ważne jest utrzymywanie wysokiej próżni we wnętrzu analizatora mas. Im większa próżnia tym dłuższa jest droga swobodna jonów; jony nie zderzają się ze sobą i nie oddziałują z innymi cząsteczkami, co skutkuje zwiększeniem intensywności sygnału.

Najpowszechniej stosowanym analizatorem mas jest tzw. kwadrupol (ang. *quadrupole*, Q). Jest on zbudowany z czterech równolegle do siebie umieszczonych prętów, najczęściej o kształcie parabolicznym. Pary prętów leżące

po przekątnej podłączone są do generatora stałego napięcia, a następnie przykładana jest do nich amplituda napięcia o częstotliwości radiowej. W ten sposób dwa przeciwległe do siebie położone pręty charakteryzują się taką samą polaryzacją, która zmienia się pomiędzy parami prętów w stałych odstępach czasu (kontrolowanych częstotliwością pola elektrycznego) (Rysunek 4).



Rysunek 4. Schemat budowy analizatora kwadrupolowego

Rozdzielanie jonów zależy od tego, czy stosunek m/z jonu znajdującego się wewnątrz kwadrupola w danej chwili odpowiada obszarowi stabilności pracy analizatora. Dzięki radiowej częstotliwości zmiany napięcia przykładanego do prętów w danym momencie tylko jony o określonym stosunku m/z mogą przejść przez kwadrupol. Zmieniając tę częstotliwość można „przefiltrować” jony różnym m/z .

Kwadrupol jest analizatorem stosunkowo tanim i trwałym, mogącym wykrywać jony o stosunku m/z do 4000. Niestety, jego wadą jest stosunkowo mała rozdzielczość, która umożliwia zarejestrowanie dwóch sygnałów różniących się co najwyżej o 0,1 m/z . Kwadrupol działa jednak w trybie ciągłym, dzięki czemu może być łączony szeregowo z innymi analizatorami w tandemowej spektrometrii mas.

Fragmentacja jonów

Na widmach mas oprócz jonów cząsteczkowych (kationorodników M^+) lub pseudocząsteczkowych ($[M + H]^+$ lub $[M - H]^-$) często można obserwować również jony fragmentacyjne. W zależności od stosowanej techniki jonizacji mogą powstawać one w inny sposób, jednak zawsze są charakterystyczne dla danej substancji, gdyż zależą od jej budowy strukturalnej.

Kationorodniki powstające w jonizacji elektronami charakteryzują się stosunkowo wysoką energią. Jedynym sposobem pozbycia się tego nadmiaru energii kationorodnika utworzonego w wysokiej próżni jest jego fragmentacja. Dlatego też na widmie EI zawsze obserwuje się liczne jony fragmentacyjne.

W procesie elektrorozpraszania większość energii obecnej w układzie tracona jest podczas odparowania rozpuszczalnika i przenoszenia jonów do fazy gazowej. Powstające jony są obdarzone niewielkim nadmiarem energii wewnętrznej w stosunku do cząsteczek obojętnych, dzięki czemu charakteryzują się bardzo małym stopniem fragmentacji. Pozwala to na wykorzystywanie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie do wyznaczania mas cząsteczkowych badanych związków na podstawie wartości m/z jonu bądź jonów pseudocząsteczkowych.

Do reakcji fragmentacji jonu parzystoelektronowego dochodzi na skutek wzrostu jego energii wewnętrznej. Można to zrealizować poddając jon kontrolowanym zderzeniom z cząsteczkami gazu obojętnego, czyli tzw. fragmentacji indukowanej kolizyjnie (ang. *Collision Induced Dissociation*, CID). W przypadku ESI MS z pojedynczym analizatorem kwadrupolowym do fragmentacji CID może dochodzić w źródle jonów na skutek różnicy potencjałów elektrycznych przyłożonych do otworu prowadzącego do strefy ogniskującej i stożkowego

separatora jonów na końcu komory. Zwiększenie natężenia pola elektrycznego powoduje wzrost energii kinetycznej, a w konsekwencji przyspieszanie jonu, przez co dochodzi do silniejszych oddziaływań analitu z obecnymi w tej strefie cząsteczkami gazu [2].

Do rozpadu jonu dochodzi na skutek wzrostu jego energii wewnętrznej. W wyniku zderzenia jonu analitu znajdującego się w fazie gazowej z cząsteczkami gazu obojętnego (np. azotu) energia translacyjna jonu jest przekształcana w jego energię wewnętrzną i w efekcie następuje rozerwanie najsłabszych wiązań w cząsteczce i powstanie jonów fragmentacyjnych. Jon macierzysty wybiera najbardziej korzystną termodynamicznie ścieżkę rozpadu, a otrzymywane w ten sposób widmo mas jest zależne od budowy związku i dostarcza cennych informacji na jej temat.

Interpretacja widm mas

Jednym z najważniejszych zastosowań spektrometrii mas jest identyfikacja znanych związków lub ustalanie budowy nieznanymi związków organicznych. Aby można było za pomocą spektrometrii mas wyznaczyć masę cząsteczkową związku konieczna jest obecność na widmie mas jonu cząsteczkowego M^{++} (widma EI MS) lub pseudocząsteczkowego $[M \pm H]^{\pm}$ (widma ESI MS). W pierwszym przypadku masa cząsteczkowa związku jest równa wartości m/z jonu cząsteczkowego, w drugim przypadku musi być pomniejszona lub powiększona (najczęściej) o 1 Da odpowiadający masie przyłączonego lub odłączonego protonu. Dla związków o wzorze ogólnym $C_xH_yO_n$ wartość m/z jonu M^{++} jest zawsze parzysta, natomiast dla jonów $[M + H]^+$ lub $[M - H]^-$ jest zawsze nieparzysta (co wynika z reguły azotowej).

Bardzo ważnym elementem interpretacji widm mas jest analiza możliwego pochodzenia jonów fragmentacyjnych. Często powstają one na skutek oderwania małych fragmentów obojętnych (m.in. takich jakie przedstawiono w tabeli 1) od jonów cząsteczkowych lub pseudocząsteczkowych.

Tabela 1. Przykładowe fragmenty obojętne, tracone w wyniku fragmentacji jonów

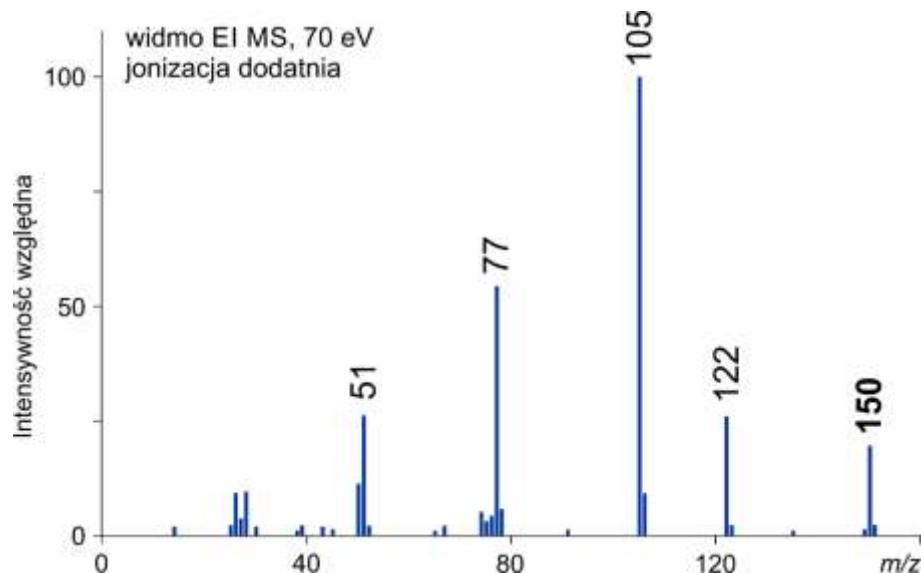
Masa nominalna, Da	Budowa	Masa nominalna, Da	Budowa
15	$\cdot\text{CH}_3$	30	HCOH
16	CH_4	31	$\cdot\text{OCH}_3$
17	NH_3	32	CH_3OH
17	$\cdot\text{OH}$	44	CO_2
18	H_2O	46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	60	HCOOCH_3
28	CO	64	SO_2
29	$\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$	74	HCOOC_2H_5
29	$\text{CHO}\cdot$	80	SO_3

Na podstawie wartości traconych fragmentów obojętnych można określić rodzaj traconej grupy funkcyjnej. Dzięki temu można rozróżnić izomery konstytucyjne.

Przykłady interpretacji widm mas

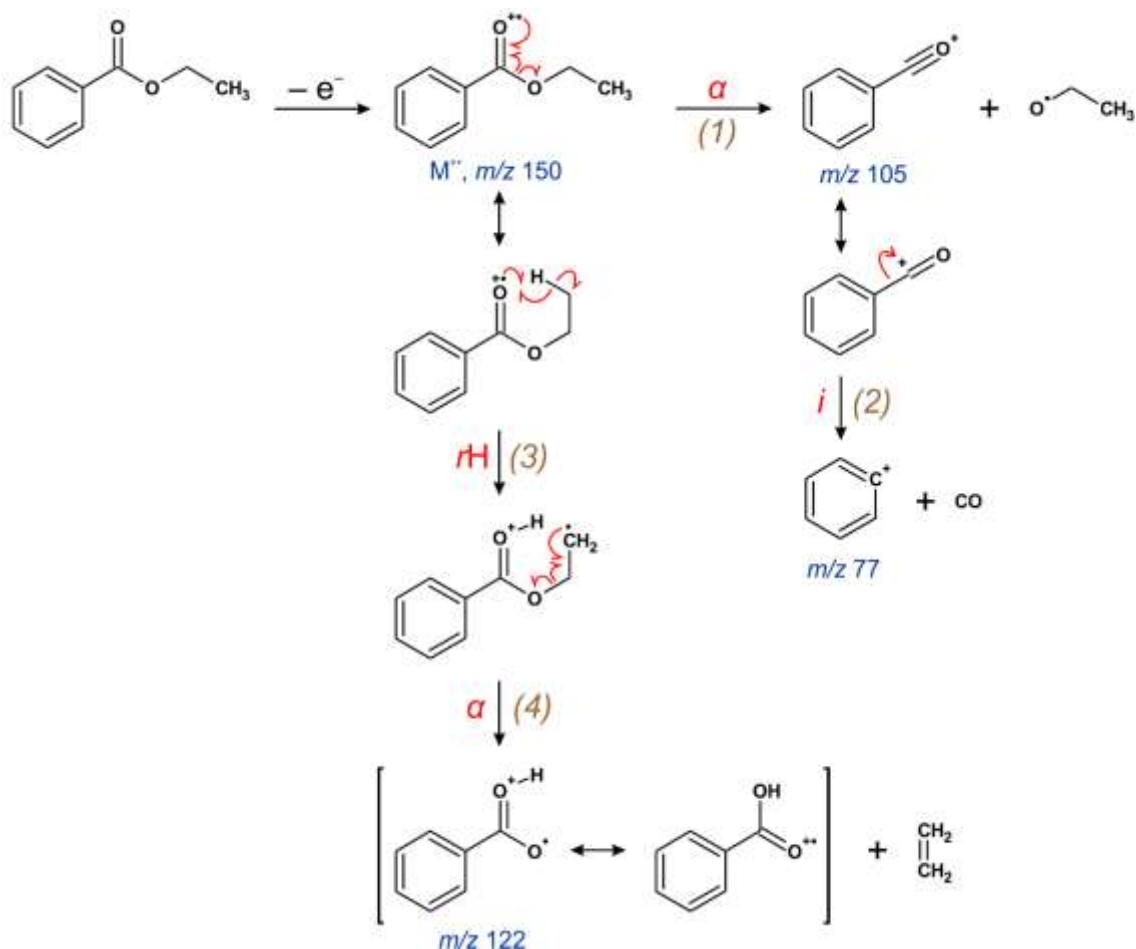
A. Widmo EI MS benzoesu etylu

W wyniku jonizacji par związku elektronami o energii 70 eV podczas jonizacji EI może nastąpić oderwanie elektronu z cząsteczki z utworzeniem kationorodnika $M^{+\bullet}$. Rysunek 5 przedstawia widmo EI MS benzoesu etylu ($C_9H_{10}O_2$, $M = 150$ u). W tym przypadku na skutek jonizacji elektronami dochodzi do oderwania elektronu (najprawdopodobniej z jednej z niewiążących par elektronowych atomu tlenu grupy karbonylowej), w wyniku czego powstaje jon cząsteczkowy $M^{+\bullet}$ o stosunku m/z (masy do ładunku) wynoszącym 150. Jon ten ma wartość parzystą, co jest zgodne z regułą azotową dla jonów nieparzystoelektronowych (którymi są jony rodnikowe), gdyż jon nieparzystoelektronowy nie zawierający atomów azotu powinien mieć parzystą wartość m/z .



Rysunek 5. Widmo mas EI MS benzoesu etylu

Pozostałe sygnały obecne na widmie EI MS (o wartościach m/z mniejszych niż 150) odpowiadają jonom fragmentacyjnym powstałym na skutek rozpadu jonu cząsteczkowego. Jego ścieżki fragmentacji oraz główne produkty rozpadu przedstawione są na Rysunku 6. Jon o m/z 105 powstaje przez przemieszczenie niesparowanego elektronu z atomu tlenu grupy karbonylowej oraz jednego z elektronów wiązania łączącego atom węgla grupy karbonylowej (węgiel α) z sąsiednim atomem tlenu tworząc wiązanie π między atomem węgla α i tlenu. Drugi z elektronów wiązanie C–O przemieszcza się na sąsiedni atom tlenu w wyniku czego wiązanie C–O ulega rozerwaniu (tzw. rozpad α – ścieżka 1) i powstaje kation benzoilowy o m/z oraz rodnik etoksyłowy. W kolejnym etapie następuje przeniesienie całej pary elektronowej z wiązania C–C na atom węgla, na którym znajduje się ładunek (tzw. rozpad indukowany ładunkiem, czyli rozpad i – ścieżka 2), w wyniku czego ładunek dodatni pojawia się na sąsiednim atomie węgla tworząc kation fenyłowy (obserwowany na widmie jako sygnał o m/z 77) oraz odrywa się cząsteczka tlenku węgla (28 u).



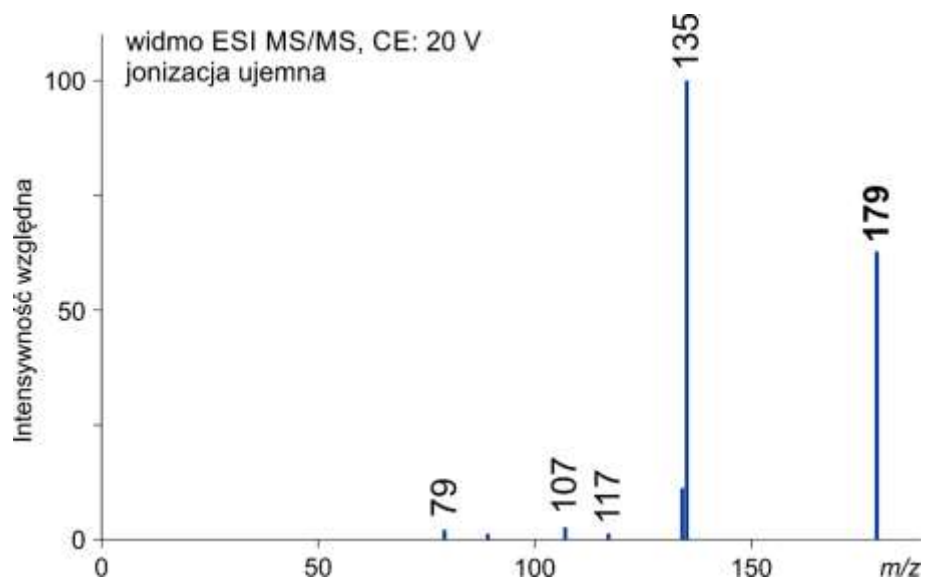
Rysunek 6. Ścieżki fragmentacji benzoesu etylu ($M^+ m/z 150$)

Konkurencyjny rozpad zachodzi zgodnie z tzw. mechanizmem przegrupowania McLafferty'ego, w wyniku którego powstaje jon o $m/z 122$. Proces ten rozpoczyna się od przegrupowania atomu wodoru (oznaczane jako rH) z pozycji γ w stosunku do grupy karbonylowej, na której znajduje się centrum kationorodnikowe, poprzez 6-członowy cykliczny stan przejściowy (ścieżka 3). W konsekwencji niesparowany elektron znajduje się na innym atomie węgla niż ładunek i to właśnie ten elektron w kolejnym etapie inicjuje fragmentację cząsteczki, która przebiega tym razem już zgodnie z mechanizmem rozpadu α (ścieżka 4). Efektem tego procesu jest powstanie kationorodnik benzylowy oraz odrywa się cząsteczka etenu.

B. Widma ESI MS/MS kwasu kawowego

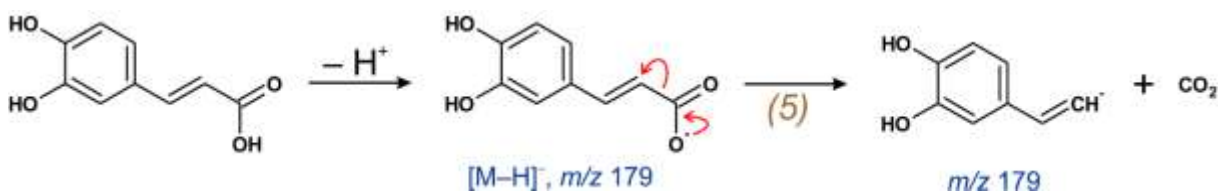
Jony parzystoelektronowe, jakimi są jony pseudocząsteczkowe $[M - H]^-$ i $[M + H]^+$, w wyniku fragmentacji najczęściej tracą cząsteczkę obojętną. Można to obserwować na przykładzie fragmentacji kwasu kawowego ($C_9H_8O_4$, $M = 180$ u).

Jon pseudocząsteczkowy kwasu kawowego obserwowany w trybie jonów ujemnych (Rysunek 7) powstaje w wyniku oderwania protonu od cząsteczki związku (najprawdopodobniej z grupy karboksylowej), w związku z czym jego wartość m/z wynosząca 179 jest mniejsza o masę protonu (tj. o 1 u) od obojętnej cząsteczki. Jednocześnie jon $m/z 179$ ma wartością nieparzystą – co, zgodnie z regułą azotową jonów parzystoelektronowych, odpowiada związkom nie posiadającym w swojej strukturze atomów azotu.



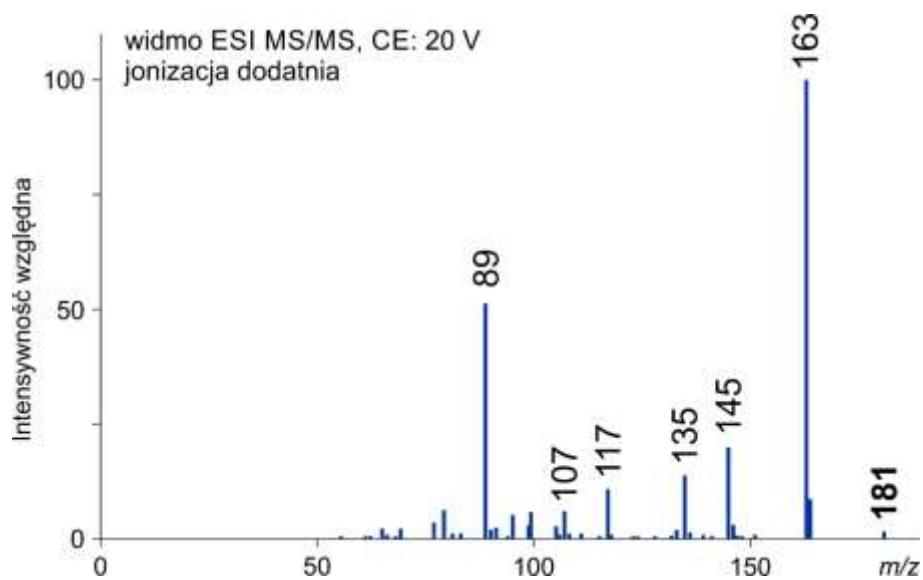
Rysunek 7. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów ujemnych przy energii kolizji 20 V

Na widmie mas ESI MS/MS zarejestrowanym dla jonu o m/z 179 widać tylko jeden intensywny sygnał o m/z 135. Powstaje on na skutek dekarboksylacji, czyli oderwania cząsteczki CO_2 , co odpowiada różnicy jonów wynoszącej 44 u. Fragmentacja taka jest inicjowana przez ładunek ujemny umieszczony na atomie tlenu grupy karboksylowej, który to atom jest związany wiązaniem pojedynczym z atomem węgla tej grupy (Rysunek 8). Dochodzi do przeniesienia pary elektronowej z atomu tlenu na wiązanie C-O w wyniku czego tworzy się wiązanie π (wiązanie podwójne) między tymi atomami. Procesowi temu równolegle towarzyszy przeniesienie pary elektronowej sąsiedniego wiązania C-C na atom węgla tworzący to wiązanie, nie należący do grupy karboksylowej (ścieżka 5). W konsekwencji powstaje anion o m/z 135. Fragmentacja taka jest typowa dla kwasów karboksylowych.

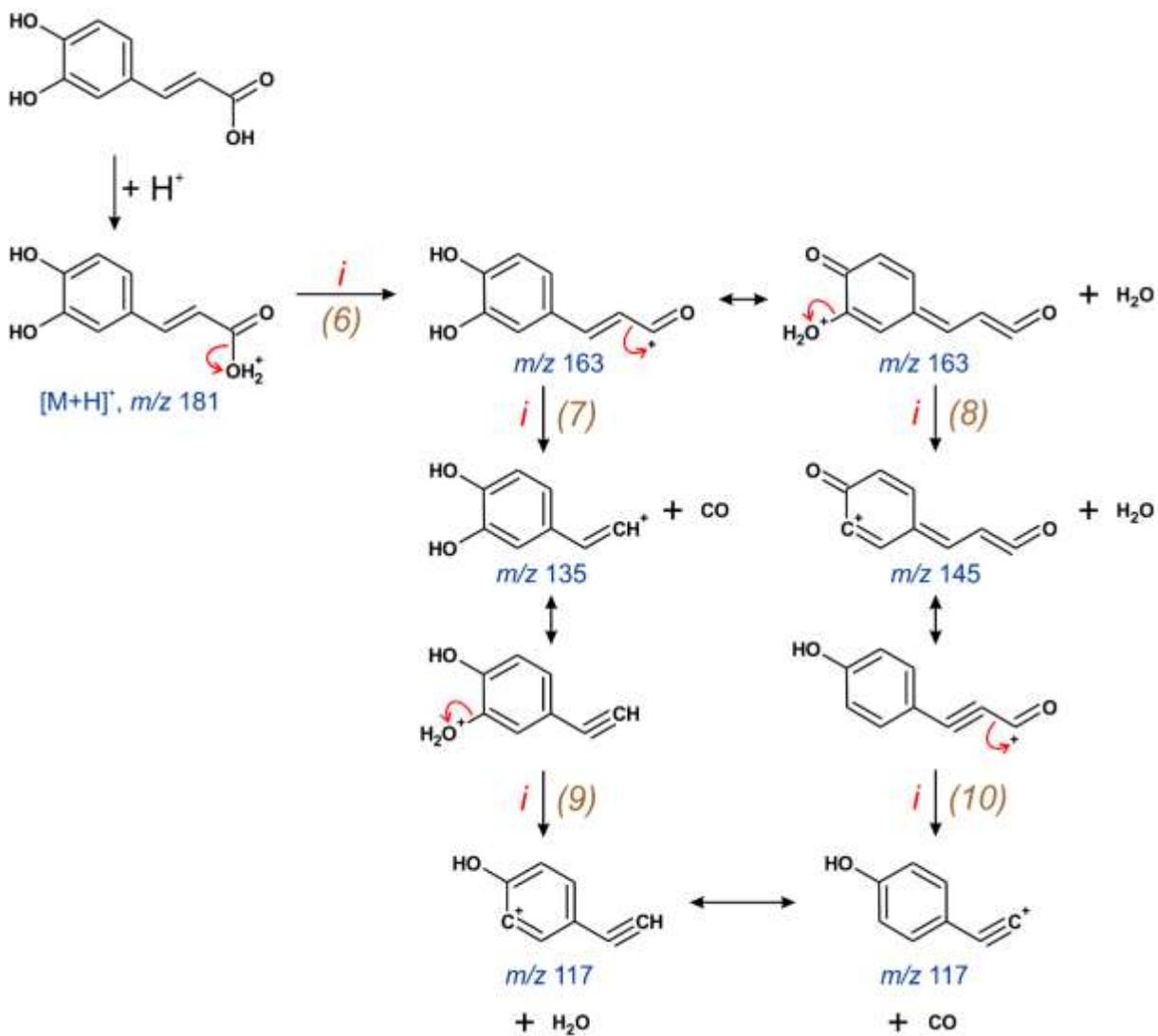


Rysunek 8. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodząca dla jonu $[\text{M} - \text{H}]^-$ (m/z 179)

Na widmie mas ESI MS/MS jonów dodatnich (Rysunek 9) jon pseudocząsteczkowy $[\text{M} + \text{H}]^+$ kwasu kawowego o wartości m/z 181 powstaje w wyniku protonowania cząsteczki tego kwasu, w pierwszej kolejności przez przyłączenie protonu do wolnych par elektronowych (niewiązących) przy atomie tlenu grupy hydroksylowej, będącej częścią grupy karboksylowej (Rysunek 10). W związku z tym masa powstającego kationu jest większa od masy obojętnej cząsteczki tego związku o masę protonu (tj. o 1 u). Nieparzysta wartość jonu pseudocząsteczkowego potwierdza brak atomów azotu w strukturze badanego związku (zgodnie z regułą azotową).



Rysunek 9. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów dodatnich przy energii kolizji 20 V



Rysunek 10. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodząca dla jonu $[M + H]^+$ (m/z 181)

Na widmie ESI MS/MS jonu $[M + H]^+$ kwasu kawowego można obserwować kilka wyraźnych sygnałów (Rysunek 10), gdyż fragmentacja jonu pseudocząsteczkowego z jednej strony zachodzi w wyniku równoległego przebiegu kilku reakcji, z drugiej zaś nowo powstałe jony fragmentacyjne ulegają dalszemu rozpadowi, jednak wszystkie obserwowane reakcje przebiegają zgodnie z mechanizmem rozpadu *i*. W pierwszej kolejności następuje oderwanie cząsteczki wody (18 u) na skutek przeniesienia pary elektronowej stanowiącej wiązanie C–O grupy karboksylowej na atom tlenu współtworzący to wiązanie, na którym zlokalizowany jest ładunek dodatni (ścieżka 6). W ten sposób ładunek dodatni pojawia się na atomie węgla, czyli powstaje karbokation o m/z 163, który może ulegać dalszej fragmentacji przez przemieszczenie pary elektronowej z sąsiedniego wiązania C–C na ten atom węgla. Proces taki skutkuje utratą cząsteczki tlenku węgla (28 u) i powstaniem jonu o m/z 135 (ścieżka 7). Jednocześnie jon o m/z 163 ulega także konkurencyjnej reakcji fragmentacji polegająca na oderwaniu kolejnej cząsteczki wody (ścieżka 8) i utworzenie jonu o m/z 145. Jest to możliwe, gdyż ładunek dodatni jonu o m/z 163 może być umiejscowiony nie tylko na atomach węgla, ale również na atomie tlenu grupy hydroksylowej w pozycji C-3. W analogiczny sposób przebiegają dalsze fragmentacje jonów o m/z 135 i 145 prowadzące do oderwania odpowiednio cząsteczki H_2O (ścieżka 9) i CO (ścieżka 10), co w obu przypadkach skutkuje powstaniem jonu o m/z 117. Pozostałe jony o mniejszych wartościach m/z obecne na widmie mas powstają w wyniku kolejnych, często bardziej złożonych reakcji fragmentacji.

Literatura

Witold Danikiewicz, *Spektrometria mas*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020

Miareczkowa analiza ilościowa

Celem miareczkowej analizy ilościowej jest określanie zawartości oznaczanych substancji (analitów) w badanych roztworach (po przeprowadzeniu do roztworu badanych próbek). Wpływ na wynik oznaczenia mają wszystkie operacje, jakie wykonuje się podczas całego toku analizy, w tym sposób postępowania analitycznego stosowany do dokładnego lub przybliżonego odmierzenia substancji.

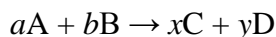
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli to uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę należy zwrócić na pojęcia „dokładnie” i „około”.

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01 \text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją $\pm 10\%$ nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok. 70 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00 \text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm^3 wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności $50,00 \text{ cm}^3$. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, tak jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariantcie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariantcie sporządza się roztwór kwasu szczawowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) roztwór o znanym stężeniu (titranta) w takiej ilości, by uzyskać całkowite przereagowanie substancji oznaczanej z titrantem. Koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej po zmianie barwy miareczkowanego roztworu. Po zakończeniu miareczkowania odczytuje się z biurety objętość zużytego

roztworu miareczkującego, co w powiązaniu ze znajomością stężenia tego roztworu pozwala obliczyć liczbę moli substancji wprowadzonej z roztworem titranta. Uwzględniając równanie zachodzącej podczas miareczkowania reakcji wiadomo, w jakim stosunku reagują substraty, a stąd oblicza się liczbę moli substancji oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania:



Uzyskano w wyniku miareczkowania objętość V_B titranta o stężeniu c_B . Liczba moli substancji A, n_A , w miareczkowanej próbce wyniesie:

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot n_B = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

Uwzględniając masę 1 mola substancji A, M_A , masa substancji A, m_A , będzie równa:

$$m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$$

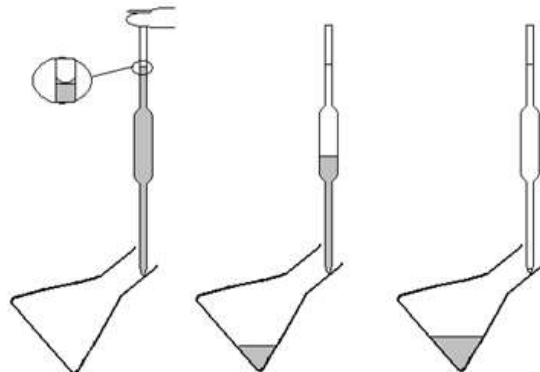
Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ równa się liczbowo $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$. W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzenia żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzenie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 cm^3). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0 cm^3 służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór KMnO_4), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję cieczy (zwykle z kolby miarowej lub butelki) jak też, by nie rozcieńczyć porcji roztworu w pipecie. Chcąc odmierzyć poprawnie za pomocą pipety (odpipetować) dokładną objętość cieczy należy wykonać następujące czynności:

- przemyć pipetę wodą, pozostawić na chwilę w pozycji pionowej celem obcieknięcia, osuszyć bibułą zewnętrzne ścianki. Jeśli pipeta jest czysta, a tylko takiej można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez



odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetę dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzenie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

Cała odmierzona porcja cieczy powinna znaleźć się na dnie naczynia, do którego była wypuszczana. Tak więc miejsca, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzegi naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy obmyć do wnętrza strumieniem wody z tryskawki.

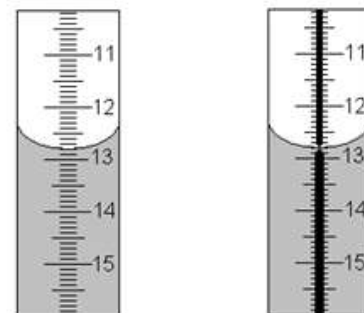
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne przeprowadzenie miareczkowania wymaga przestrzegania pewnych reguł i wykonania następujących czynności:

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ściance nie mogą pozostawać kropelki cieczy,
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ściance 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm^3
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. $1-2\text{ cm}^3$ objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkuje po kropli bacznie obserwując zmianę barwy roztworu. Wynik miareczkowania orientacyjnego odrzuca się, a z dwóch kolejnych oblicza średnią, przy czym odczytane objętości nie powinny się różnić więcej niż $0,1\text{ cm}^3$. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

Prawidłowy odczyt wyniku miareczkowania dla biurety z paskiem i biurety normalnej pokazano na rysunku

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach zmiana



barwy roztworu wskazująca na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.

Kolby miarowe używane są najczęściej do przygotowywania roztworów o określonym stężeniu lub roztworów analizowanych próbek. Ponieważ są naczyniami miarowymi kalibrowanymi „na wlew” (producent zapewnia, że wlana objętość cieczy równa nominalnej objętości kolby wypełni ją do kreski) na ogół nie używa się ich do odmierzenia porcji roztworu.

Do odmierzenia przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm³). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm³) służą do odmierzenia przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzenia orientacyjnych objętości cieczy, przeprowadzenia niektórych reakcji. Do mieszania zawartości zlewki służy bagietka szklana. Podczas ogrzewania w zlewce musi być umieszczona bagietka, zapobiegająca przegrzewaniu się cieczy, a zlewka powinna być przykryta szkiełkiem zegarkowym. Bagietka służy także do tak zwanego ilościowego przenoszenia roztworu ze zlewki do kolby miarowej.

Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt umożliwia łatwe mieszanie zawartości, dzięki czemu porcje dodawanego z biurety roztworu odczynnika miareczkującego, titranta, mogą szybko reagować z oznaczanym składnikiem roztworu. Jeśli miareczkowanie poprzedza operacja wymagająca zamkniętego naczynia, stosuje się kolby stożkowe ze szlifem.

Statyw – służy do przytrzymania w odpowiednim uchwycie (łapie) biurety lub kółka do lejka. Uchwyt ten jest mocowany do statywu za pomocą łącznika.

Tryskawka – służy do dopełniania do kreski wodą destylowaną kolb miarowych, do zmywania z brzegów naczyń lub ze szlifów i korka resztek roztworów z zawartym w nich analitem. Należy pamiętać, by pod koniec miareczkowania ścianki kolby spłukać wodą. W czasie uzupełniania tryskawki wodą destylowaną należy zadbać, by wykręcana z niej rurka nie była kładziona na stole laboratoryjnym, który jest „brudny” w porównaniu z czystością wody destylowanej.