

Краткое теоретическое обоснование:

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, т. е. комплексные соединения подвержены в значительной степени электролитической диссоциации. Ионы или молекулы, находящиеся во внешней сфере, связаны в комплексном соединении гораздо слабее, чем ионы или молекулы, находящиеся во внутренней сфере. Такая различная прочность связи обуславливает характер диссоциации комплексных соединений. Диссоциация комплексных соединений протекает по стадиям. На первой стадии комплексное соединение диссоциирует как сильный электролит, то есть практически полностью. Далее, комплексный ион диссоциирует как слабый электролит по ступеням, т. е. лиганды отделяются от комплексообразователя постепенно.

Диссоциация комплекса идет лишь в незначительной степени и может быть охарактеризована величиной общей константы ионизации данного комплекса, которая определяется как произведение констант диссоциации по отдельным ступеням.

Чем больше величина этой константы, тем сильнее комплекс диссоциирует, тем менее он устойчив. Эта константа называется константой нестойкости. Обратная величина константы нестойкости называется константой устойчивости.

Усилить диссоциацию и даже полностью разрушить комплексный ион можно тремя способами:

- 1) разбавлением и нагреванием раствора, содержащего этот ион;
- 2) добавлением реагентов, образующих с одним из компонентов комплексного иона малорастворимые или еще менее диссоциирующие молекулы или ионы;
- 3) применением окислителей или восстановителей.

Константу нестойкости можно установить экспериментально, используя фотометрический метод - Метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путем измерения светопоглощения раствора полученного соединения. Различают фотометрический колориметрический метод анализа (субъективный), используемый в лабораторной работе, и метод анализа с применением фотоэлементов (объективный).

Сущность фотометрического анализа заключается в следующем: определяют уменьшение интенсивности потока монохроматического света после прохождения его через определенной толщины слой окрашенного раствора и, учтя законы светопоглощения, делают вывод о концентрации растворенного вещества.

Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера определяет зависимость между поглощением излучения раствором и концентрацией в нем поглощаемого вещества:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

где I_0 и I – начальная и конечная интенсивность света, ϵ - коэффициент поглощения, c - концентрация раствора, l - толщина слоя раствора, поглощающего свет.

Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ обозначают символом D и называют оптической плотностью.

Цель работы:

Определить констант нестойкости и энергии Гиббса тиоцианатного комплекса железа (III).

Ход эксперимента:

Оборудование и реактивы: фотоколориметр; мерная колба объемом 200 мл – 1 шт.; мерные колбы объемом 50 мл – 8 шт.; пипетки градуированные объемом 10 мл – 2 шт.; пипетка мерная объемом 5 мл – 1 шт.; пипетка мерная объемом 1 мл – 1 шт.; маркированные химические стаканы объемом 100 мл – 3 шт.; химический толстостенный стакан объемом 75 мл – 1 шт.; шприц – 1 шт.; стандартный раствор соли железа – 2 г/моль; азотная кислота – раствор, разбавленный 1:1; роданид калия – 1 М раствор.

Выполнение эксперимента:

В ходе лабораторной работы в маркированный химический стакан отобрана порция стандартного раствора соли железа объемом около 10 мл. Далее в мерный стакан пипеткой отобрано 5 мл стандартного раствора, уровень жидкости дистиллированной водой доведен до метки, раствор тщательно перемешан. В результате получен рабочий раствор соли железа объемом 100 мл.

В мерную колбу мерной пипеткой отобрано 5 мл рабочего раствора. При помощи шприца добавлен 1 мл азотной кислоты. Градуированной пипеткой отобрано 2 мл раствора роданида калия. Данные действия повторены для семи других колб с шагом изменения объема роданида калия в 1 мл. После этого уровень жидкости во всех колбах дистиллированной водой доведен до уровня метки. Растворы тщательно перемешаны. В результате получено семь окрашенных растворов. После этого приготовлен в аналогии с предыдущими растворами раствор сравнения – при этом он не содержит рабочего раствора и имеет прозрачный цвет.

В первую кювету фотоколориметра помещен раствор сравнения, во вторую кювету – первый приготовленный исследуемый раствор. Обе кюветы помещены в фотоколориметр, измерена оптическая плотность раствора при длине волны в 480 нм. После этого кювета с исследуемым раствором извлечена, дважды промыта следующим раствором, залита им и помещена в колориметр. Все действия повторены для оставшихся колб, записаны значения оптических плотностей.

Экспериментальные данные:

Таблица 1 – Содержание протокола лабораторной работы

Концентрация стандартного раствора соли железа C_{Fe} , г/л:	2
Объем стандартного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора $V_{ст}$, мл:	5
Объем приготовленного рабочего раствора соли железа $V_{раб}$, мл:	200
Объем рабочего раствора, взятый для выполнения опыта в колбах на 50 мл V_{Fe} , мл:	5
Концентрация раствора роданида калия C_{KCN} , моль/л:	1
Толщина кюветы l , см:	1
Длина волны λ , нм:	480

Таблица 2 – Зависимость оптической плотности от количества роданида калия

№	V_{Fe} , мл	$V(HNO_3)$, мл	V_{KSCN} , мл	D
1	5	1	2	0,541
2	5	1	3	0,594
3	5	1	4	0,645
4	5	1	5	0,662
5	5	1	6	0,682
6	5	1	7	0,718
7	5	1	8	0,779
8	0	1	4	<i>p-p сравнения</i>

Обработка экспериментальных данных

Основные расчетные формулы:

1. Содержание роданида калия в конечном растворе, моль/л:

$$[KSCN] = \frac{C_{KSCN} \cdot V_{KSCN}}{50}, \text{ где}$$

C_{KSCN} – концентрация раствора роданида калия, моль/л;

V_{KSCN} – объем роданида калия, взятый для приготовления рабочего раствора, мл;

50 – объем исследуемых растворов, мл.

2. Содержание железа в колбах на 50 мл, моль/л:

$$[Fe]_{\text{общ}} = \frac{C_{\text{раб}} \cdot V_{Fe}}{50}, \text{ где}$$

$C_{\text{раб}}$ – концентрация рабочего раствора соли железа, моль/л;

V_{Fe} – объем рабочего раствора, взятый для выполнения опыта в колбах на 50 мл, мл.

3. Концентрация рабочего раствора соли железа, моль/л:

$$C_{\text{раб}} = \frac{C_{Fe} \cdot V_{cm}}{200 \cdot M_{Fe}}, \text{ где}$$

C_{Fe} – концентрация стандартного раствора соли железа, г/л;

V_{cm} – объем стандартного раствора, взятый для приготовления рабочего раствора, моль/л;

M_{Fe} – молярная масса железа, $M_{Fe} = 55,84$ г/моль;

200 – объем приготовленного раствора соли железа, мл.

4. Константа нестойкости:

$$K_n = \frac{b}{a}, \text{ где}$$

a – линейный член уравнения линии тренда;

b – угловой коэффициент уравнения линии тренда.

5. Изменение энергии Гиббса диссоциации роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_d G_{298}^0 = -RT \ln K_n, \text{ где}$$

R – универсальная газовая постоянная, Дж·К⁻¹·моль⁻¹;

T – температура, К.

6. Изменение энергия Гиббса образования роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_f G_{298}^0$$

$$\Delta_f G_{298}^0$$

$$\Delta_f G_{298}^0$$

Расчетная часть:

Таблица 3 – Обработка результатов эксперимента

[Fe] _{общ} , ммоль/л	V _{KSCN} , мл	D	[Fe] _{общ} /D, ммоль/л	[KSCN], моль/л	[KSCN] ⁻¹ , л/моль	[KSCN] ⁻² , л ² /моль ²	[KSCN] ⁻³ , л ³ /моль ³
0,09	2	0,541	0,166	0,04	25,0	625,0	15625,0
0,09	3	0,594	0,152	0,06	16,7	277,8	4629,6
0,09	4	0,645	0,140	0,08	12,5	156,3	1953,1
0,09	5	0,662	0,136	0,10	10,0	100,0	1000,0
0,09	6	0,682	0,132	0,12	8,3	69,4	578,7
0,09	7	0,718	0,125	0,14	7,1	51,0	364,4
0,09	8	0,779	0,116	0,16	6,3	39,1	244,1

Примеры вычислений:

Концентрация рабочего раствора соли железа, моль/л:

$$C_{\text{раб}} = \frac{C_{\text{Fe}} V_{\text{см}}}{200 \cdot M_{\text{Fe}}} = \frac{2 \cdot 5}{200 \cdot 55,84} = 0,0009 \text{ моль/л}$$

Содержание железа в колбах на 50 мл, моль/л:

$$[Fe]_{\text{общ}} = \frac{C_{\text{раб}} V_{\text{Fe}}}{50} = \frac{0,0009 \cdot 5}{50} = 0,00009 \text{ моль/л}$$

Содержание роданида калия в конечном растворе, моль/л:

$$[KSCN] = \frac{C_{KSCN} \cdot V_{KSCN}}{50} = \frac{1 \cdot 2}{50} = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$[KSCN]^{-1} = (0,04)^{-1} = 25 \text{ л/моль}$$

$$[KSCN]^{-2} = (0,04)^{-2} = 625 \text{ л}^2/\text{моль}^2$$

$$[KSCN]^{-3} = (0,04)^{-3} = 15625 \text{ л}^3/\text{моль}^3$$

$$\frac{[Fe]_{\text{общ}}}{D} = \frac{0,00009}{0,541} \approx 0,000166 \text{ моль/л}$$

Графическая часть:

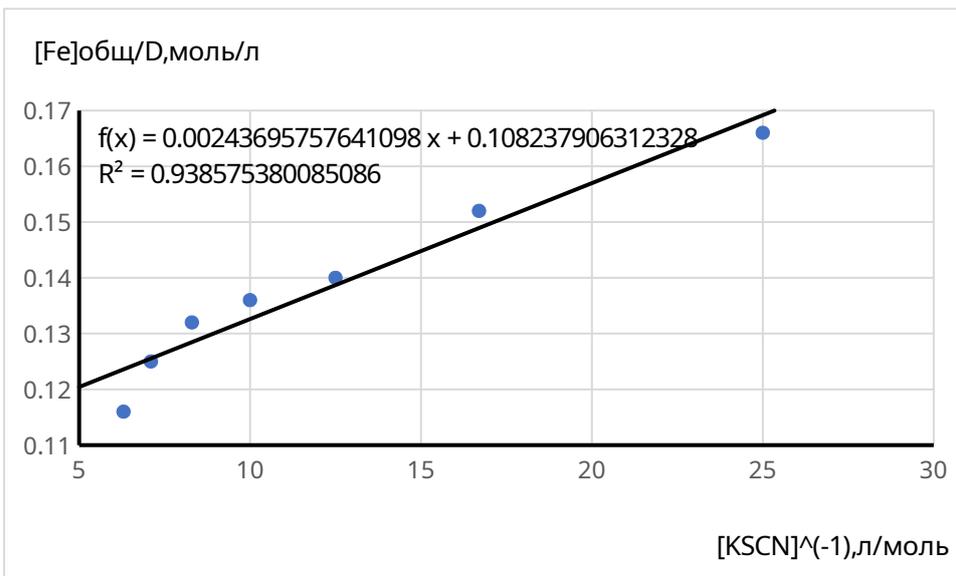


График 1 – Функциональная зависимость $[Fe]_{общ}/D$ от $[KSCN]^{-1}$

Уравнение линии тренда:

$$\frac{[Fe]_{общ}}{D} = 0,0024 \cdot [KSCN]^{-1} + 0,1082$$

Константа нестойкости:

$$K_n^{ii}$$

Изменение энергии Гиббса диссоциации роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_d G_{298}^0 \text{ кДж/моль}$$

Энергия Гиббса образования роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_f G_{298}^0 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{кДж/моль} = -10,53 + 89,96 + 9,43 \approx 88,86 \text{ кДж/моль}$$

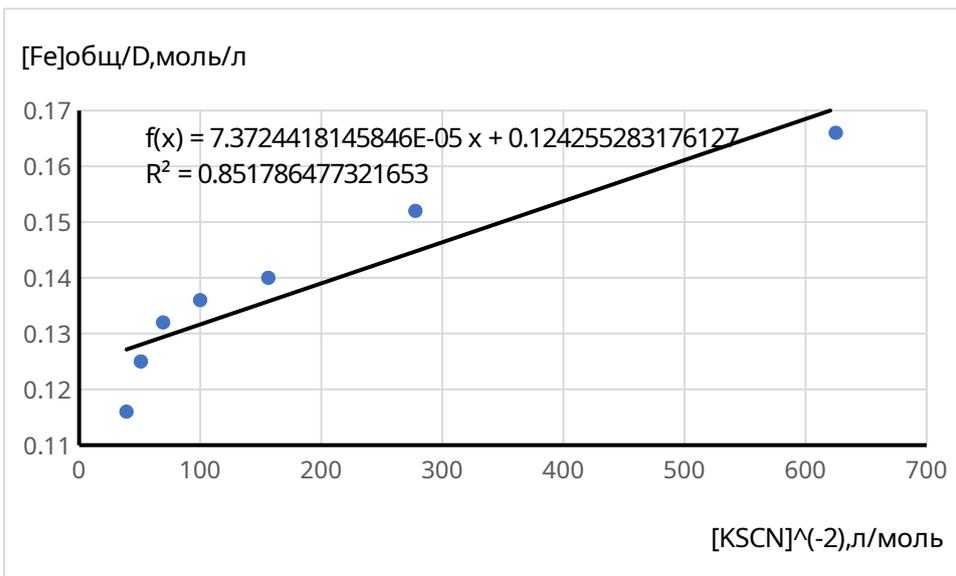


График 2 – Функциональная зависимость $[Fe]_{общ}/D$ от $[KSCN]^{-2}$

Уравнение линии тренда:

$$\frac{[Fe]_{общ}}{D} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot [KSCN]^{-2} + 0,1243$$

Константа нестойкости:

$$K_n^{ii}$$

Изменение энергии Гиббса диссоциации роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_d G_{298}^0$$

Энергия Гиббса образования роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_f G_{298}^0$$

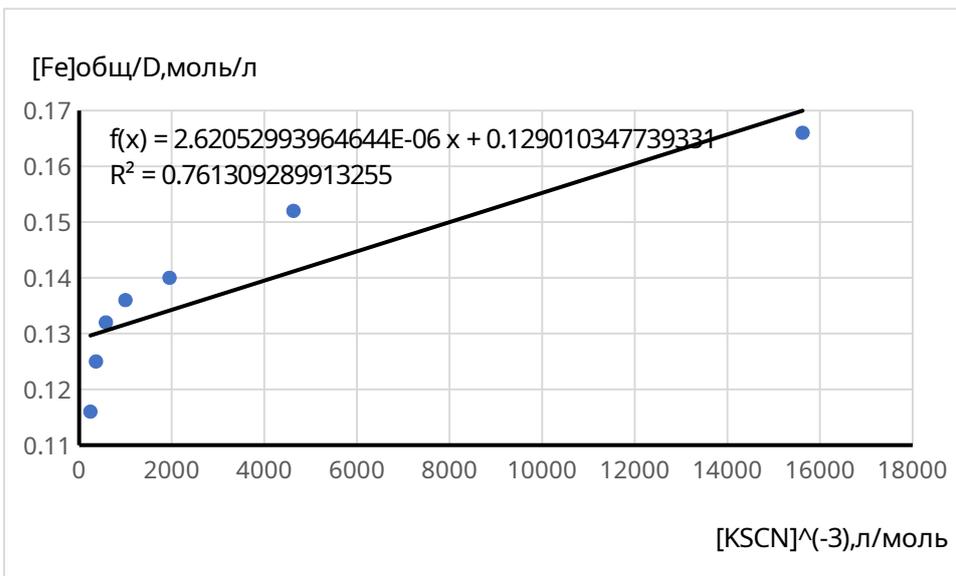


График 3 – Функциональная зависимость $[Fe]_{общ}/D$ от $[KSCN]^{-3}$

Уравнение линии тренда:

$$\frac{[Fe]_{общ}}{D} = 3 \cdot 10^{-6} \cdot [KSCN]^{-3} + 0,129$$

Константа нестойкости:

$$K_n^{Fe \ddot{i} \ddot{i}}$$

Изменение энергии Гиббса диссоциации роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_d G_{298}^0 Fe \ddot{i}$$

Энергия Гиббса образования роданидного комплекса железа, кДж/моль:

$$\Delta_f G_{298}^0 \ddot{i}$$

$$\ddot{i} - 10,53 + 3 \cdot 89,96 + 26,45 \approx 285,8 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 4 – Конечные результаты

№	Формула комплекса	K_n	$\Delta_d G_{298}^0, \text{кДж / моль}$	$\Delta_f G_{298}^0, \text{кДж / моль}$
1	$[\text{FeCNS}]^{2+}$	0,022	9,43	88,86
2	$[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+$	0,00006	18,37	187,76
3	$[\text{Fe}(\text{CNS})_3]^0$	0,000021	26,45	285,8

Сравнение со справочными данными:

$$\varepsilon_1 \Delta_f G_{298}^0 = \frac{|88,86 - 73,17|}{73,17} \cdot 100\% \approx 21,4\%$$

$$\varepsilon_2 \Delta_f G_{298}^0 = \frac{|187,76 - 154,93|}{154,93} \cdot 100\% \approx 21,1\%$$

$$\varepsilon_3 \Delta_f G_{298}^0 = \frac{|285,8 - 237,23|}{237,23} \cdot 100\% \approx 20,5\%$$

$$\bar{\varepsilon} \Delta_f G_{298}^0 = \frac{20,41 + 24,41 + 20,92}{3} \approx 21\%$$

Вывод:

В ходе выполнения данной лабораторной работы было определено значение константы нестойкости роданидного комплекса железа фотометрическим методом. Полученные значения позволяют сделать вывод об устойчивости комплекса на основании значения константы нестойкости: чем глубже проходит процесс образования ионов комплекса, тем меньше значение его константы нестойкости и тем он устойчивее. На примере Таблицы 4 видно, что чем меньше константа нестойкости комплекса, тем большую энергию необходимо прикладывать для разрыва химических связей и диссоциации комплекса – значит, комплекс более устойчив. При этом для образования более устойчивого комплекса затрачивается так же большая энергия образования.

Среднее расхождение полученных энергий Гиббса образования комплексов от их теоретического значения составило 21%. Данное расхождение вызвано отличием объемов фактических растворов от теоретических, а также неточностью линейной аппроксимации, с помощью которой были определены константы нестойкости. Кроме того, метод фотометрического колориметрического анализа является субъективным методом. Сравнительно небольшая относительная погрешность свидетельствует о верно осуществленной методике эксперимента и достижении цели работы.