



UNIwersytet Gdański
Wydział Chemii



Gdańsk 2016

Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej

PRZEDMIOT: KINETYKA I TERMODYNAMIKA ZWIĄZKÓW
KOORDYNACYJNYCH

Ćwiczenia laboratoryjne – semestr ZIMOWY – 30 godz.

Osoby prowadzące: **prof. UG, dr hab. Dagmara Jacewicz i dr Dariusz Wyrzykowski**

Ćwiczenia laboratoryjne są realizowane na podstawie instrukcji opracowanych przez pracowników Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej. Ćwiczenia odbywają się dwa razy w tygodniu i trwają przez 3 tygodnie. Na ostatnich zajęciach każdy student napisze 30 minutową wejściówkę z zagadnień przygotowanych przez prowadzących zajęcia oraz odda sprawozdanie z wykonanych ćwiczeń laboratoryjnych.

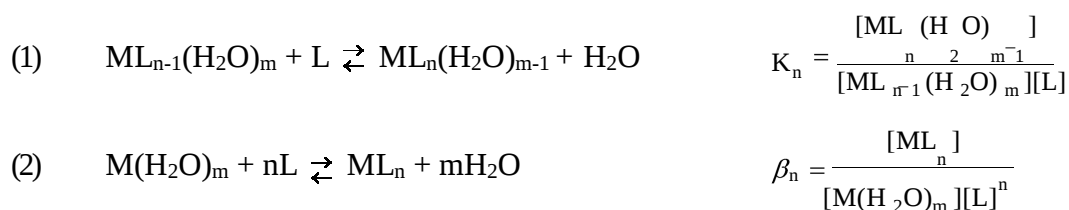
Przegląd literaturowy

I. Trwałość związków kompleksowych

Trwałość związków kompleksowych należy oceniać analizując dwa, odrębne zagadnienia, tj. ich trwałość kinetyczną oraz termodynamiczną.

W ujęciu kinetycznym kompleksy zostały podzielone na **labilne**, czyli takie których ligandy można łatwo zastąpić innymi ligandami oraz kompleksy **inertne (bierne)**, w których podstawienie ligandów zachodzi powoli. Do labilnych zalicza się kompleksy, w których wymiana ligandów zachodzi w czasie krótszym od 1 minuty (ściślej: czas połowicznego przereagowania $t_{1/2} < 1 \text{ min.}$), w temperaturze 25°C i w roztworach o $0,1 \text{ M}$ stężeniu substratów. W kinetyce istotne są szybkości i mechanizmy reakcji, czyli drogi, po których zachodzą procesy kompleksowania.

Z termodynamicznego punktu widzenia związki dzieli się na **trwałe** oraz **nietrwałe**. Trwałość termodynamiczna określana jest przez zmiany entalpii i entropii zachodzące w wyniku tworzenia kompleksów. Wielkości te zależą jedynie od stanu początkowego i końcowego reakcji kompleksowania (a więc nie zależą od drogi reakcji). Trwałość termodynamiczna kompleksu związana jest ze stężeniami cząstek kompleksowych i jonów w stanie równowagi. Ilościową miarą trwałości kompleksu jest stała trwałości, którą można w sposób ogólny zdefiniować według schematu podanego poniżej (dla $T = \text{const}$):



gdzie K_n to stopniowa stała trwałości (stopniowa stała tworzenia) (z ang. *successive stability constant*), a β_n to skumulowana (całkowita) stała trwałości (z ang. *overall stability constant*). Stała β_n jest powiązana ze stopniowymi stałymi trwałości $K_1, \dots, K_n$ zależnością:

$$(3) \quad \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \qquad \beta_n = \prod_{i=1}^n K_i$$

przy czym $K_1 > K_2 > \dots > K_n$.

Nie obserwuje się natomiast bezpośredniego związku między szybkością wymiany ligandów a wartością stałej trwałości kompleksu. Trwały związek ma znacznie niższą energię niż

ewentualne jego produkty. Z kolei labilność związku zależy od różnicy energii pomiędzy związkiem a kompleksem aktywnym. Jeżeli energia aktywacji jest duża, to reakcja jest powolna, a kompleks należy do biernych.

W rozumieniu termodynamicznym jony kompleksowe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ oraz $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ są prawie jednakowo trwałe, gdyż energia wiązania jon metalu-ligand jest w przybliżeniu jednakowa i wynosi, odpowiednio, 485 oraz 510 kJ/mol. Natomiast z kinetycznego punktu widzenia kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jest określany jako labilny (wymiana liganda zachodzi szybko), a kompleks $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jako inertny (wymiana liganda zachodzi wolno). Innym przykładem może być jon tetracyjanoniklanowy(II) powstający w reakcji opisanej poniższym równaniem:



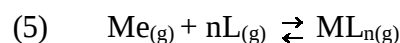
Skumulowana stała trwałości jonu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ma bardzo wysoką wartość ($\log \beta_4 = 22$), co oznacza, że kompleks jest bardzo trwały (termodynamicznie), a równowaga reakcji (4) jest silnie przesunięta w prawą stronę. Z kolei stała szybkości reakcji (k) wymiany jonów CN^- w kompleksie $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ma bardzo dużą wartość równą $2,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, a to oznacza, że kompleks jest kinetycznie labilny.

W przypadku związków kompleksowych występujących w stanie stałym (ale również niektóre aspekty mogą dotyczyć substancji ciekłych) można mówić o ich trwałości termicznej. W danej temperaturze (i przy stałym ciśnieniu) związek jest trwały (stabilny) termicznie jeżeli nie ulega żadnym przemianom fizycznym (tj. przemianom polimorficznym, topnieniu (lub krystalizacji w przypadku cieczy), sublimacji, procesom adsorpcji) oraz nie ulega przemianom chemicznym (tj. rozkład termiczny, reakcje ze składnikami atmosfery np. z tlenem, itp.).

II. Badania trwałość termodynamicznej związków kompleksowych

1. Stężeniowa stała tworzenia kompleksu (K_b) miarą trwałości termodynamicznej związków kompleksowych

Dla reakcji opisanej równaniem:



Skumulowana (całkowita) termodynamiczna stała trwałości β_n kompleksu jest zdefiniowana poniżej:

$$(6) \quad \beta_n = \frac{[ML_n(g)]}{[M(g)][L(g)]^n} \quad (T = \text{const.})$$

Jej wartość zależy jedynie od temperatury, a stężenia reagentów w stanie równowagi występują w stanie gazowym. Z uwagi na fakt, że badania procesów kompleksowania w stanie gazowym nie są proste, pomiary prowadzi się w roztworach, uzyskując przybliżone wartości termodynamicznych stałych trwałości. Obecnie znanych jest przeszło 30 metod wyznaczania stałych trwałości (K. A. Connors, Binding constants, Wiley, New York 1987). Do najczęściej stosowanych oraz najbardziej popularnych metod badania równowag w roztworach można zaliczyć metodę miareczkowania potencjometrycznego, spektrofotometrycznego oraz konduktometrycznego. Dla reakcji zdefiniowanej równaniem:



Termodynamiczna stała tworzenia przyjmuje postać:

$$(8) \quad K = \frac{a_{MeL}}{a_{Me} \cdot a_L} = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} \cdot \frac{f_{MeL}}{f_{Me} \cdot f_L}$$

Wyznaczenie współczynników aktywności f nie jest proste, dlatego w **praktyce wyznacza się stężeniowe stałe trwałości**. Stężeniowa stała tworzenia kompleksu K_b :

$$(9) \quad K = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} \cdot \frac{f_{MeL}}{f_{Me} \cdot f_L}$$

$$(10) \quad K = K_b = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} \quad \text{oraz} \quad \frac{f_{MeL}}{f_{Me} \cdot f_L} = 1$$

Warunek $\frac{f_{MeL}}{f_{Me} \cdot f_L} = 1$ uzyskuje się przez utrzymywanie stałej siły jonowej roztworu dodając do

badanych roztworów nadmiaru rozpuszczalnych soli, np. $NaClO_4$, KNO_3 .

Zależność między stałą tworzenia kompleksu K_b a zmianą standardowej entalpii swobodnej ΔG^0 (w warunkach izotermiczno-izobarycznych) jest następująca:

$$(11) \quad K_b = e^{\frac{(-\Delta_b G)}{RT}}$$

Po zlogarytmowaniu równanie (11) przyjmuje postać:

$$(12) \quad \ln K_b = -\frac{\Delta_b G}{RT} \quad \Rightarrow \quad \Delta_b G = -RT \ln K_b$$

Wartość ΔG określa możliwość przebiegu reakcji chemicznej:

$\Delta G < 0$ – proces samorzutny $K_b > 1$

$\Delta G = 0$ – stan równowagi $K_b = 1$

$\Delta G > 0$ – proces wymuszony $K_b < 1$

Im wyższa jest wartość stałej K_b tym bardziej stan równowagi reakcji tworzenia kompleksu przesunięty jest w stronę produktów. Oznacza to, że **im wyższa jest wartość K_b tym większa jest trwałość termodynamiczna kompleksu.**

2. Dlaczego znajomość stałych tworzenia kompleksów jest tak ważna?

Stałe tworzenia kompleksów mają fundamentalne znaczenie w poznaniu zachowania się jonów metali w roztworach. Znajomość wartości stałych K_b jest niezbędna do zrozumienia roli jonów metali w biologii, środowisku naturalnym, przemyśle kosmetycznym, spożywczym oraz w różnorodnych procesach przemysłowych. Dostarczają również informacji na temat możliwości wykorzystania jonów metali w biomedycynie (np. terapia chelatacyjna).

3. Czy wartość stałej tworzenia (K_b) związków kompleksowych jest wystarczająca do opisu reakcji kompleksowania?

Stała tworzenia (K_b) dostarcza ogólnych informacji o oddziaływaniach jonu metalu z ligandem. Powstawanie kompleksu jest związane z:

- zrywaniem „starych” wiązań, tj. dehydratacją zarówno jonu metalu jak i liganda,
- zrywaniem lub powstawaniem wiązań wodorowych (reorganizacją),
- powstawaniem nowych wiązań chemicznych (oddziaływania elektrostatyczne, hydrofobowe, itp.)
- zmianą własności środowiska reakcji (reakcje konkurencyjne związane z wymianą protonu w procesie tworzenia się kompleksu),
- zmianą w strukturze konformacyjnej reagentów (swoboda konformacyjna wolnego z związanego liganda).

Wymienione wyżej procesy zachodzą jednocześnie i z tego powodu analiza poszczególnych z nich nie jest prosta.

Znajomość parametrów termodynamicznych reakcji (ΔH , ΔS) pozwala lepiej zrozumieć charakter przemian fizykochemicznych oraz czynniki wpływające na trwałość powstających połączeń, aniżeli znajomość jedynie wartości stałej K_b .

4 Jakich informacji dostarczają parametry termodynamiczne reakcji kompleksowania?

Wartość stałej trwałości określa energia swobodna Gibbsa, która jest funkcją zmian entalpii i entropii towarzyszących procesom tworzenia się kompleksów.

$$(13) \quad \Delta_b G = -RT \ln K_b = \Delta H - T\Delta S$$

Wiązaniu liganda z jonem metalu towarzyszą zmiany w oddziaływaniach wewnątrz- i międzycząsteczkowych wszystkich składników badanego układu, a w tym również cząsteczek rozpuszczalnika oraz mogących tworzyć się produktów pośrednich. Efekty te znajdują swoje odzwierciedlenie w wartościach entalpii i entropii reakcji, których wzajemna relacja wpływa na wartość ΔG , a tym samym na K_b . A zatem, o trwałości termodynamicznej kompleksu decyduje zmiana entalpii oraz zmiana entropii reakcji:

$$(14) \quad -RT \ln K_b = \Delta_b G = \Delta H - T\Delta S$$

$$(15) \quad \log K_b = \frac{\Delta S}{2,303R} - \frac{\Delta H}{2,303RT}$$

Zrywanie wiązań (dysocjacja) jest procesem endotermicznym, ponieważ wymaga dostarczenia do układu energii na sposób ciepła $\Delta H > 0$.

Tworzenie wiązań chemicznych to proces egzotermiczny, w którym energia uwalniana jest na sposób ciepła. Jest to związane z tym, że powstający układ jest stabilniejszy termodynamicznie niż nie skoordynowane indywidua (jony metalu i ligand), a tym samym uboższy energetycznie $\Delta H < 0$.

Różnica energii (ciepła) dysocjacji wiązań chemicznych i energii powstawania nowych wiązań jest miarą entalpii reakcji.

Wzrost siły i liczby oddziaływań (wiązań) powoduje uwalnianie większej ilości ciepła, a więc ΔH przyjmować będzie bardziej ujemne wartości.

Jak wynika z zależności $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, im bardziej ujemna jest wartość entalpii wiązania tym większa jest wartość stałej K_b , a tym samym wzrasta stabilność termodynamiczna kompleksu.

5. Jakie czynniki wpływają na efekt energetyczny reakcji?

Na globalny efekt energetyczny reakcji mają wpływ następujące czynniki:

- efekty pola ligandów (wielkość parametru rozszczepienia D_q – zależny od liczby elektronów walencyjnych jonu metalu oraz geometrii koordynacyjnej kompleksu),
- siła oddziaływania jon metalu – ligand (zależna od rodzaju jonu metalu {potencjału jonowego jonu metalu} oraz rodzaju liganda),
- entalpia desolvatacji jonów metali i ligandów w trakcie tworzenia się kompleksów,
- steryczne oraz elektrostatyczne odpychanie się (oddziaływanie) ligandów w kompleksie,
- entalpia związane z efektami zmian konformacji wolnych i skoordynowanych ligandów,
- entalpia związana ze zmianą stopnia sprotonowania indywiduów biorących udział w reakcji.

6. Jakie czynniki wpływają na zmianę entropii procesu kompleksowania?

Jeżeli wiązanie substratu (np. jonu metalu) z ligandem przebiega z równoczesnym uwalnianiem z bezpośredniej sfery koordynacyjnej substratu większej liczby cząsteczek niż liczba przyłączanych ligandów, wówczas zmiana energii swobodnej silnie zależy od zmiany entropii, której dodatnia wartość w takiej sytuacji zwiększa się. Ma to również swoje konsekwencje we wzroście ujemnej wartości $\Delta_b G$.

Czynnik entropowy ma szczególne znaczenia np. w procesie tworzenia kompleksów chelatowych, np.:



W powyższej reakcji 3 mole cząsteczek dwukleszczowego liganda etylenodiaminy (en) wymieniają 6 moli cząsteczek ligandu NH_3 . Zwiększenie entropii wynika z faktu, że liczba moli cząsteczek substratów jest równa 4, a produktów 7.

Globalny efekt entropowy reakcji kompleksowania związany jest z:

- ograniczeniem swobody ruchu reagentów w efekcie kompleksowania,
- liczbą oraz wielkością utworzonych pierścieni chelatowych (napięcia między wiązaniami),
- ograniczeniem swobody konformacyjnej ligandów związanych z jonem metalu (lub jonami metali).

7. Wartości parametrów termodynamicznych a przebieg reakcji chemicznej

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
-	+	Czynnik entalpowy (egzotermiczny) i czynnik entropowy korzystny w całym zakresie temperatur.
-	-	Czynnik entalpowy (egzotermiczny) korzystny, czynnik entropowy niekorzystny. Temperatura sprzyjająca przebiegowi reakcji jest niższa niż $T = \Delta H / \Delta S$
+	+	Czynnik entalpowy (endotermiczny) niekorzystny, czynnik entropowy korzystny. Temperatura sprzyjająca przebiegowi reakcji jest wyższa niż $T = \Delta H / \Delta S$
+	-	Czynnik entalpowy (endotermiczny) i czynnik entropowy są niekorzystne do przebiegu reakcji w całym zakresie temperatur.

III. Badania trwałości termicznej związków kompleksowych

W badaniu trwałości termicznej związków kompleksowych najczęściej wykorzystywanymi technikami badawczymi są:

1. **Termograwimetria** - oznaczana międzynarodowym skrótem **TG** lub **TGA**, to technika, za pomocą której określa się zmiany masy próbki występujące jako skutek narzuconego próbkę reżimu temperaturowego.
2. **Różnicowa analiza termiczna** - oznaczana międzynarodowym skrótem **DTA** (z ang. *Differential Thermal Analysis*), to technika, za pomocą której określa się efekty cieplne jakie towarzyszą przemianom fizycznym i chemicznym badanej próbki podczas jej ogrzewania lub ochładzania. Efekty egzotermiczne mogą być wynikiem procesów polimeryzacji, kondensacji monomerów, przemian polimorficznych, krystalizacji lub utleniania termicznego, zaś efekty endotermiczne spowodowane są najczęściej procesami topnienia, rozkładu termicznego czy depolimeryzacji.
3. **Różnicowa kalorymetria skaningowa** - oznaczana międzynarodowym skrótem **DSC** (z ang. *Differential Scanning Calorimetry*), to technika, w której mierzy się różnice energii doprowadzanych do substancji badanej S i wzorcowej R (którym często jest puste naczynko), jako funkcję temperatury lub czasu. Różnica energii doprowadzonej do próbki i do wzorca odpowiada entalpii reakcji lub entalpii przemiany.

Przykłady zastosowań analizy termicznej w chemii związków nieorganicznych i kompleksowych:

- analiza struktury związków chemicznych,
- badanie przemian fazowych (np. konstruowania diagramów równowag fazowych),
- oznaczanie entalpii przemian,
- badanie mechanizmu i kinetyki przebiegu reakcji chemicznych,
- opracowywanie metod otrzymywania nowych materiałów o pożądanych właściwościach,
- śledzenie powstawania związków kompleksowych w fazie stałej (synteza zw. kompleksowych),
- określenie składu jakościowego i ilościowego badanych próbek.

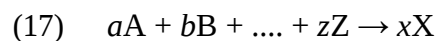
IV. Czynniki wpływające na szybkości reakcji

Szybkość reakcji chemicznych zależy od rodzaju oraz chemicznego charakteru reagujących substancji, stężenia substratów, temperatury, ciśnienia (w przypadku substancji gazowych), pH, siły jonowej roztworu, rodzaju rozpuszczalnika i obecności katalizatora.

1. Zależność szybkości reakcji od stężeń reagujących substancji

Wpływ stężenia na szybkość reakcji można ustalić eksperymentalnie, zmieniając stężenie jednego z reagujących substratów w stałej temperaturze. Stężenie substratu lub produktu można oznaczyć bezpośrednio np. poprzez pomiar zmian ciśnienia w reakcjach gazowych lub pośrednio np. poprzez pomiar parametrów fizykochemicznych (pojawienie lub zanikanie barwy, osadu lub zmętnienia, pH, przewodnictwa, lepkości czy gęstości).

Stechiometria równania reakcji w niewielu przypadkach pozwala wyciągnąć wnioski, w jakim stopniu szybkość badanej reakcji zależy od stężeń reagentów. Najczęściej bowiem reakcje chemiczne przebiegają etapami, a o szybkości reakcji decyduje jej najwolniejszy etap (lub etapy). Wyznaczone doświadczalnie równanie, podające zależność szybkości reakcji od stężeń reagentów nosi nazwę równania kinetycznego i opisuje najwolniejszy etap reakcji. Znajomość takiego równania dostarcza także informacji o mechanizmie reakcji. Dla reakcji opisanej ogólnym równaniem:

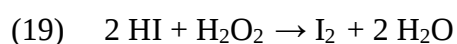


szybkość reakcji można wyrazić empirycznie równaniem kinetycznym w postaci:

$$(18) \quad v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot \dots \cdot c_Z^z$$

Współczynnik k , występujący w równaniu $v = f(c)$, nazywany jest stałą szybkości reakcji. Jest on liczbowo równy szybkości danej reakcji, gdy stężenia substratów wynoszą 1 mol/dm^3 . Natomiast symbole $c_A, c_B \dots c_Z$ określają stężenia lub aktywności molowe (tylko dla roztworów) lub ciśnienia cząstkowe (tylko dla gazów) substratów biorących udział w reakcji. Suma wykładników potęgowych $a, b \dots z$ określa sumaryczny rząd badanej reakcji.

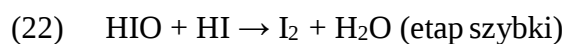
Na przykład reakcję utleniania jodowodoru nadtlakiem wodoru przedstawia równanie:



Badania wykazały, że szybkość tej reakcji opisuje równanie:

$$(20) \quad v = k \cdot c_{\text{HI}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

w którym stężenie HI występuje w pierwszej potęgze (a nie w drugiej, jak sugeruje stechiometria równania). Na tej podstawie zaproponowano następujący mechanizm reakcji:



2. Zależność szybkości reakcji od temperatury

W 1889 roku szwedzki chemik Svante Arrhenius przeprowadził szereg eksperymentów i na tej podstawie sformułował równanie opisujące zależność stałej szybkości reakcji od temperatury (równanie Arrheniusa).

$$(23) \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji

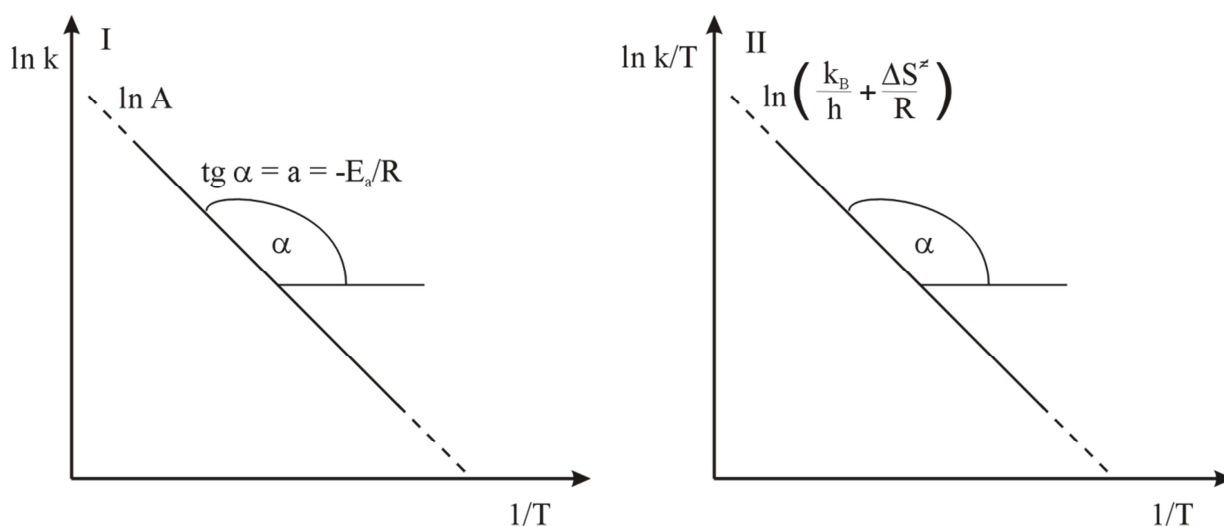
A – czynnik przedwykładniczy

E_a – energia aktywacji [kJ]

R – stała gazowa [J/mol K]

T – temperatura bezwzględna [K]

Na Rys. 2 I przedstawiono zależność logarytmu stałej szybkości ($\ln k$) w funkcji odwrotności temperatury ($1/T$). Zgodnie z równaniem Arrheniusa stała szybkości k zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Im większa jest energia aktywacji, tym mniejsza jest stała szybkości reakcji. W przypadku niskich energii aktywacji i małego nachylenia krzywej Arrheniusa szybkość reakcji wzrasta nieznacznie wraz z temperaturą. Natomiast w przypadku wysokich energii aktywacji, szybkość reakcji silnie zależy od temperatury, tzn. gwałtownie wzrasta.



Rys. 2. (I) Wykres Arrheniusa – logarytm stałej szybkości w funkcji odwrotności temperatury

(II) Wykres Eyringa – zależność $\ln(k/T)$ w funkcji odwrotności temperatury

Teoria kompleksu aktywnego pozwala uzyskać tzw. równanie Eyringa (24). Określa ono zależność stałej szybkości k od temperatury T , entalpii aktywacji $\Delta H^\ddagger$ i entropii aktywacji $\Delta S^\ddagger$.

$$(24) \quad \ln \frac{k(T)}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

gdzie: k_B – stała Boltzmanna, $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

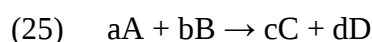
h – stała Plancka, $h = 6,623 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Zgodnie z równaniem (24) zależność $\ln(k/T)$ w funkcji odwrotności temperatury jest prostoliniową (Rys. 2 II). Energię aktywacji można wyznaczyć wtedy, gdy wyznaczona została stała szybkości reakcji przynajmniej dla dwóch temperatur. Równanie Arrheniusa i Eyringa mają ograniczony zakres stosowalności.

V. Okres półtrwania, połowicznej przemiany ($t_{1/2}$) – jest to czas potrzebny do przereagowania połowy początkowej ilości substratów. Im dłuższy jest czas połowicznej przemiany, tym mniejsza jest wartość stałej szybkości reakcji i odwrotnie.

VI. Rzędowość i cząsteczkowość (molekularność) reakcji

Dla prostej nieodwracalnej reakcji:



szybkość reakcji opisuje następujące równanie:

$$(26) \quad v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

gdzie: c_A , c_B to stężenia substancji A i B

k – stała szybkości reakcji,

a , b – wykładniki potęgowe

W przypadku reakcji biegnących w fazie gazowej w równaniach kinetycznych zamiast stężeń molowych można zastosować ciśnienia cząstkowe.

Wykładniki potęgowe (a i b) przy stężeniach poszczególnych substratów określają rząd reakcji. Rozróżniono dwa typy rzędów reakcji: cząstkowy lub sumaryczny. Cząstkowy rząd reakcji można wyznaczyć np. w przypadku reakcji elementarnych. Przyjmuje on wówczas wartości równe stechiometrycznym współczynnikom substratów w reakcji chemicznej, np. jeśli $a = 1$, wtedy reakcja jest pierwszego rzędu względem A, gdy $a = 2$ to reakcja jest drugiego rzędu względem A itp. Z kolei sumaryczny rząd reakcji to wielkość

empiryczna wyznaczana na podstawie doświadczalnego równania kinetycznego, określająca sumę wykładników potęg w równaniu kinetycznym. Dla równania (26), rząd reakcji = a + b.

Najczęściej stosowane metody wyznaczania rzędu reakcji to graficzna, czasów połówkowych, Zawidzkiego i izolacyjna. W metodzie graficznej należy oznaczyć doświadczalnie stężenia substratu dla kilku wybranych czasów reakcji. Następnie trzeba poszukać zakresu współrzędnych, w którym zależność stężenia w funkcji czasu, $c=f(t)$, jest prostoliniowa. Gdy w układzie półlogarytmicznym $\log(c_i)=f(t)$ zależność jest prostoliniowa to reakcja będzie pierwszego rzędu, jeżeli zależność $1/c=f(t)$ jest prostoliniowa to reakcja będzie II rzędu. Metodę graficzną można zastosować do określenia rzędu reakcji, gdy stężenie początkowe reagentów nie jest znane (reakcje fotochemiczne, radiacyjne).

Metoda czasów połówkowych polega na określeniu zależności czasu połówkowego od stężenia. Jeśli np. $t_{1/2}$ nie zależy od stężenia początkowego to reakcja jest pierwszego rzędu. Odmianą tej metody jest metoda Zawidzkiego (jednakowych stopni przereagowania) stosowana dla reakcji przebiegających z równowagą przesuniętą w stronę substratów lub przebiegającą bardzo wolno. Metoda ta polega na wykorzystywaniu wyników doświadczalnych w celu tworzenia różnych postaci scałkowanych równań kinetycznych, a następnie wybiera się rząd reakcji, odpowiadający najlepszym wynikom dla stałej szybkości

Do wyznaczania sumarycznego rzędu reakcji zastosować również można metodę oznaczania rzędu reakcji względem każdego substratu. Typowym przykładem jest metoda izolacyjna, w której należy przeprowadzić niezależne serie eksperymentów zmieniając stężenie początkowe tylko jednego reagenta, natomiast stężenia reszty substratów pozostawić bez zmian.

Często stosuje się pojęcie cząsteczkowości (molekularności), które odnosi się do reakcji elementarnych postulowanych jako poszczególne etapy mechanizmu reakcji. Molekularność definiuje się jako liczbę cząsteczek, atomów, rodników, jonów ulegającą zderzeniu w etapie decydującym o szybkości reakcji. Cząsteczkowość jest zwykle równa rzędowości reakcji, natomiast stwierdzenie odwrotne jest nieprawdziwe.

Rzędowość i cząsteczkowość reakcji można wyznaczyć tylko doświadczalnie, nie można obliczyć ich teoretycznie. W większości reakcji sumaryczny rząd jest liczbą niecałkowitą, co oznacza, że dana reakcja biegnie przez etapy pośrednie. Najwolniejszy etap badanej reakcji decyduje o sumarycznym rzędzie reakcji.

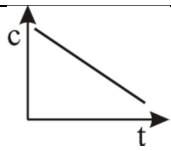
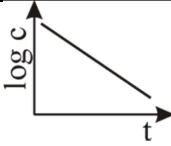
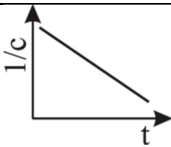
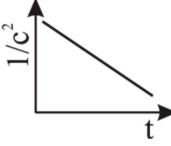
Tak jak już wyżej wspomniano cząsteczkowość jest bardzo często równa rzędowości reakcji np. dla dwucząsteczkowej reakcji: $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ ($v = k_{H_2} c_{I_2}$) rzędowość wynosi 2.

Istnieje duża ilość reakcji, gdzie obie te wielkości nie są sobie równe, np dla dwucząsteczkowej reakcji $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ ($v = k c_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}^{0,5} c_{\text{I}_2}^{0,5}$) rzędowość wynosi 1.

VII. Kinetyczna klasyfikacja reakcji chemicznych

W tabeli 1 zestawiono równania kinetyczne reakcji chemicznych i ich rozwiązania.

Tabela 1 Ważniejsze parametry kinetyczne reakcji chemicznych

rzęd reakcji	równanie kinetyczne	k (stała szybkości reakcji)	$t_{1/2}$ (okres półtrwania)	zależność stężenia w funkcji czasu	Przykład
0	$-\frac{dc}{dt} = k_0$	$k_0 = \frac{c_0 - c}{t}$	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k_0}$		reakcje fotochemiczne reakcje enzymatyczne reakcje katalityczne
1	$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$		hydroliza estrów, inwersja sacharozy, rozkład N_2O_5 izomeryzacja, rozpad promieniotwórczy
2	$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$	$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} \right)$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0}$		dysocjacja termiczna NO_2 , reakcje dimeryzacji
3	$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$	$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{c_0^2 - c^2}{c_0 \cdot c^2} \right)$	$t_{1/2} = \frac{3}{2 k_3 c_0^2}$		$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

W reakcjach zerowego rzędu szybkość nie zależy od stężeń reagentów, jest stała i równa stałej szybkości reakcji. Zależy natomiast od innych czynników, takich jak dyfuzja

substratów i produktów w niektórych reakcjach katalitycznych czy natężenie promieniowania w reakcjach fotochemicznych.

W reakcji pierwszego rzędu stężenie reagentów zmniejsza się wykładniczo w czasie, a okres połowicznej przemiany nie zależy od początkowego stężenia substancji, zależy natomiast od stałej szybkości reakcji. Im wyższa wartość stałej k , tym szybciej przebiega reakcja, a okres połowicznego rozpadu jest krótszy. Większość procesów biologicznych np. wzrost bakterii, wydalenie z organizmu niektórych leków czy mutacja pod wpływem promieniowania zachodzi zgodnie z równaniem pierwszego rzędu. Znajomość szybkości tych procesów jest pomocna w medycynie, np. przy dokładnym określaniu ilości leku, którego stężenie będzie decydowało o działaniu leczniczym.

W reakcjach drugiego rzędu na początku reakcji stężenia reagentów maleją bardzo szybko a następnie zmieniają się powoli, a niewielkie stężenia substratów pozostają przez dłuższy czas. Znaczna ilość substancji zanieczyszczających środowisko zanika z szybkością opisaną równaniem kinetycznym reakcji drugiego rzędu, dlatego też niewielkie ich ilości pozostają na długo w atmosferze.

Reakcje trzeciego rzędu przebiegają bardzo rzadko. Najczęściej oznaczają one konieczność równoczesnego zderzenia się trzech cząsteczek co jest bardzo mało prawdopodobne.

VIII. Mechanizmy reakcji chemicznych

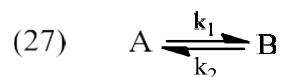
Mechanizm reakcji definiujemy jako rzeczywisty opis przebiegu danej reakcji chemicznej uwzględniający wszystkie jej etapy pośrednie. Dana reakcja nie posiada jednego i stałego mechanizmu nawet dla ściśle określonych warunków. Zawsze należy dobrać taki, który nie będzie sprzeczny z danymi eksperymentalnymi. Mechanizm badanej reakcji może ulec zmianie w momencie, kiedy zostaną zmienione warunki przebiegu reakcji np. temperatura, ciśnienie czy zastosowany katalizator. Mechanizm reakcji można zaproponować dzięki doświadczalnemu wyznaczeniu szybkości reakcji i analizie jej równania kinetycznego.

Kinetyka reakcji prostych i złożonych

Reakcje proste to takie reakcje, które można opisać jednym równaniem stechiometrycznym. W przyrodzie tego typu reakcje można zaobserwować bardzo rzadko. Przykładem może być rozpad cząsteczek chloru pod wpływem promieniowania UV.

Przeważająca liczba reakcji to reakcje złożone, które są kombinacją kilku reakcji prostych. Najczęściej spotykane to reakcje odwracalne, równoległe, następne i enzymatyczne.

Reakcje odwracalne to takie reakcje, które przebiegają zgodnie z prawem działania mas. Najprostszym przykładem jest reakcja typu:

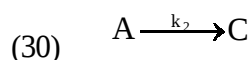
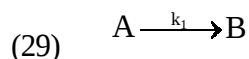


dla której równania kinetyczne przyjmują następującą postać:

$$(28) \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

W reakcjach odwracalnych po pewnym czasie ustala się stan równowagi dynamicznej, tzn. stężenia zarówno substratów jak i produktów osiągają takie wartości, dla których szybkość reakcji $A \rightarrow B$ i $B \rightarrow A$ jest taka sama a stężenia reagentów są stałe. W stanie równowagi relacje pomiędzy stężeniami substratów i produktów są opisywane za pomocą stałej równowagi reakcji odwracalnych. Przykładami reakcji odwracalnych są procesy estryfikacji oraz syntezy amoniaku.

Reakcje równoległe to takie reakcje, w których ten sam substrat występuje w dwóch lub więcej reakcjach np. jeśli substancja A rozpadnie się tworząc dwa lub więcej produktów:

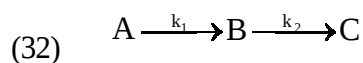


Reakcje te są w stosunku do siebie konkurencyjne. Jeżeli powyższe reakcje przebiegają zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu, to równania te dla poszczególnych składników mają postać:

$$(31) \quad \frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

W przypadku gdy jeden z produktów przeważa, mówi się o reakcji i produkcie głównym oraz o reakcji i produktach ubocznych. Przykładem reakcji równoległych jest nitrowanie toluenu, fenolu czy chlorowanie fenolu.

Reakcje następne to takie reakcje, w których produkt jednej reakcji (nazywany produktem przejściowym) jest substratem reakcji następnej. Reakcje następne najprostszym wypadku przebiegają według następującego schematu:



Równania kinetyczne dla poszczególnych składników można zapisać w następujący sposób:

$$(33) \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

W reakcjach tego typu szybkość przemiany substratu A jest określona przez najwolniejszy etap reakcji następnej. Przykładami omawianej reakcji są reakcje łańcuchowe oraz procesy wchłaniania i eliminacji leków z organizmu.

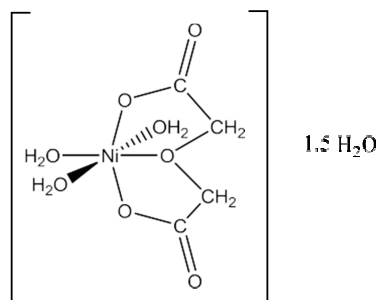
ZALECANA LITERATURA

1. M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski, „Wstęp do chemii koordynacyjnej”, PWN W-wa (2010).
2. S. F. A. Kettle, „Fizyczna chemia nieorganiczna”, PWN W-wa (1999).
3. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN W-wa (2010).
4. W. Ufnalski, „Równowagi jonowe” WNT W-wa (2004).
5. S. Dietrich, Termiczna analiza różnicowa, PWN Warszawa (1974).
6. J. Keeler, “Kinetics of Chemical Reactions”, University of Cambridge, Department of Chemistry, 25, IA Chemistry (2009).

Część doświadczalna

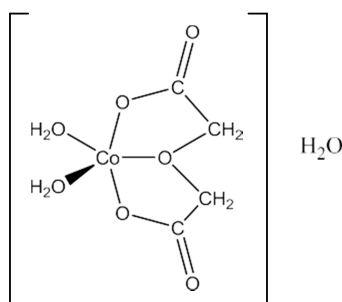
1. Synteza związków kompleksowych

a) Synteza $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 271,93 \text{ g/mol}$)



Do roztworu wodnego kwasu diglikolowego, H_2DGA , (1,2 g, 9 mmol) dodawać stałego Na_2CO_3 (0,96 g, 9 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszać na mieszadle magnetycznym do momentu całkowitego uwolnienia CO_2 , a następnie dodać 25 cm^3 roztworu wodnego $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zawierającego 2,13 g (9 mmol) soli. Otrzymaną mieszaninę mieszać przez kilka minut, następnie zatężyć i dodać kilka cm^3 acetonu. Roztwór odstawić na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Zielone kryształy związku odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć acetonem oraz eterem dietylowym. Preparat suszyć w temperaturze 30°C na powietrzu, a następnie zważyć.

b) Synteza $[\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 244,93$)



Do 15 cm^3 roztworu wodnego Na_2CO_3 (2,54 g, 24 mmol) dodawać małymi porcjami 15 cm^3 roztworu wodnego H_2DGA (3,22 g, 24 mmol). Roztwór należy ciągle mieszać na mieszadle magnetycznym. Otrzymaną mieszaninę dodawać porcjami do roztworu wodnego $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,7 g, 24 mmol), a następnie mieszać jeszcze przez kilka minut. Do mieszaniny dodać 50 cm^3 acetonu i pozostawić do krystalizacji na powietrzu na 2 godziny. Fioletowe kryształy związku odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć acetonem oraz eterem dietylowym i suszyć w temperaturze 30°C na powietrzu. Zważyć otrzymany preparat.

Do

sprawozdania:

1. Zapisać równania reakcji otrzymywania związków kompleksowych.

2. Obliczyć wydajności reakcji otrzymywania kompleksów.

2. Badanie czystości preparatów – ilościowe oznaczanie jonów niklu(II) i kobaltu(II)

Czystość otrzymanych preparatów należy wyznaczyć na podstawie zawartości procentowej jonów niklu(II) i kobaltu(II). Oznaczanie jonów metalu przeprowadzić metodą miareczkowania kompleksometrycznego za pomocą mianowanego roztworu wersenianu disodowego (Na_2EDTA), w środowisku amoniakalnym, w obecności mureksydu jako wskaźnika kompleksometrycznego – patrz podstawowe podręczniki akademickie z zakresu chemii analitycznej.

Oznaczenie wykonać trzykrotnie.

Do sprawozdania:

1. Obliczyć zawartość procentową jonów niklu(II) i kobaltu(II) w badanych związkach i porównać z teoretyczną. Na tej podstawie obliczyć czystość otrzymanych preparatów.

2. Wyjaśnij, jaką rolę pełni mureksyd w miareczkowania kompleksometrycznym. Narysuj wzór strukturalny mureksydy. Czy można zastąpić mureksyd w ilościowym oznaczaniu jonów niklu(II) i kobaltu(II)?

3. Badania wpływu środowiska reakcji (pH) na wartość stałych tworzenia kompleksów jonów Ni^{2+} oraz Co^{2+} z anionem diglikolanowym

Wyznaczyć stałe kwasowo-zasadowe kwasu diglikolowego H_2DGA techniką miareczkowania potencjometrycznego. W tym celu przygotować w kolbce miarowej 25 cm^3 $8,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ roztworu kwasu H_2DGA . Próbkę odważonego kwasu należy bezpośrednio rozpuścić w przygotowanym wcześniej roztworze, który jest $3,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ względem HCl oraz $0,1\text{ M}$ względem NaClO_4 .

Miareczkowanie przeprowadzić przy użyciu automatycznego titratora firmy Cerko Lab® System (<http://www.lab.cerko.pl/index.php/pl/oferta/potencjometria>) wyposażonego w elektrodę kombinowaną. Przed pomiarem elektrodę należy skalibrować.

Warunki pomiarowe: objętość analitu (roztwór kwasu H_2DGA) 5 cm^3 , $0,1\text{ M}$ mianowany roztwór KOH jako titrant, temperatura pomiaru $25\text{ }^\circ\text{C}$ (termostat Lauda Ecoline E100), 92 kroki miareczkowania, objętość jednej porcji titranta $0,02\text{ cm}^3$, odstępy między kolejnymi krokami miareczkowania 60 s).

Stałe kwasowo-zasadowe badanego kwasu obliczyć przy wykorzystaniu programu Hyperquad2008 (<http://www.hyperquad.co.uk/HQ2008.htm>).

Do sprawozdania:

1. Narysować wykresy zależności zmian SEM oraz pH od objętości dodanego titranta.
2. Na jednym wykresie przedstawić krzywe miareczkowania potencjometrycznego (punkty pomiarowe) oraz krzywą dopasowania wyznaczoną programem Hyperquad2008, $pH = f(V)$.
3. Porównać wyznaczone stałe dysocjacji kwasu diglikolowego z danymi literaturowymi.
(Literatura: Yasuda, M., K. Yamasaki and H. Ohtaki. Bull. Chem. Soc. Japan 33:1067 (1960) lub inne dostępne źródła.)
4. Na podstawie wyników obliczeń programem Hyperquad2008 przedstawić zależność udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w roztworze kwasu diglikolowego od pH.
5. Na podstawie poniższego opisu przedstawić na wykresie $K_{MDGA} = f(pH)$ jak zmienia się wartość warunkowej stałej trwałości badanych kompleksów K_{MDGA} w zależności od pH roztworu. Do obliczeń można wykorzystać arkusz kalkulacyjny Excel® (lub inne dostępne programy). Do obliczeń należy wykorzystać wyznaczone na zajęciach stałe dysocjacji kwasu.

Opis problemu:

Stężenie kwasu diglikolowego H_2DGA w roztworze jest równe sumie stężeń równowagowych poszczególnych jego indywiduów. Stężenia poszczególnych indywiduów zależą od pH roztworu oraz od stałych dysocjacji kwasu (K_{a1} oraz K_{a2}).

$$c_{H_2DGA} = [DGA^{2-}] + [HDGA^-] + [H_2DGA]$$

Znając wartości stałych dysocjacji kwasu H_2DGA i dokonując odpowiednich przekształceń otrzymujemy wyrażenie opisujące zależność stałej tworzenia kompleksu od pH roztworu.

$$c_{H_2DGA} = [DGA^{2-}] + [HDGA^-] + [H_2DGA] = [DGA^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}} \right)$$

$$\alpha_{proton} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}$$

$$c_{H_2DGA} = [DGA^{2-}] \alpha_{proton}$$

$$K_{MDGA} = \frac{[MDGA]}{[M] \cdot c_{H_2DGA}} = \frac{[ML]}{[M][DGA^{2-}]} \cdot \frac{1}{\alpha_{proton}} = K \cdot \frac{1}{\alpha_{proton}}$$

gdzie,

K – stała tworzenia kompleksu niezależna od pH roztworu

K_{MDGA} – warunkowa stała tworzenia kompleksu

α_{proton} – współczynnik sprotonowania liganda (kwasu diglikolowego). Jest to funkcja pH oraz stałych kwasowo-zasadowych liganda.

Literatura zalecana (<http://www.lab.media.pl/>): **D. Wyrzykowski**, "Izotermiczna kalorymetria miareczkowa", Laboratorium, Aparatura, Badania, 2012, 6, 6-11.

4. Charakterystyka termiczna związków kompleksowych

W Zespole Pracowni Fizyko-Chemicznych przeprowadzić analizy termiczne otrzymanych kompleksów przy użyciu następujących urządzeń:

a) Analizator termiczny TG 209 firmy Netzsch sprzężony z spektrometrem IF S66 firmy Bruker.

(opis analizatora: <http://www.chem.ug.edu.pl/zpfizch/old.htm>)

b) Analizator termiczny STA 449 F3 Jupiter® firmy Netzsch sprzężony z kwadropolowym spektrometrem masowym QMS 403 C Aeolos® firmy Balzers.

(opis analizatora: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/produkty/detail/pid,33.html>)

Warunki pomiarowe: masa próbki 5 – 10 mg, zakres temperatury 30 – 600 °C, szybkość ogrzewania 10 K/min., tygły aluminiowe z przykrywką, pusty tygiel aluminiowy jako próbka odniesienia, gaz nośny Ar (5.0), szybkość przepływu argonu 20 mL/min.

Do sprawozdania:

1. Na podstawie analizy krzywych TG kompleksów oblicz zmiany masy próbki w badanym zakresie temperatur.
2. Na podstawie analizy krzywych DTG wyznaczyć temperatury, w których szybkość ubytku masy (%/min) jest największa.
3. Na podstawie analizy krzywych DSC ocenić charakter energetyczny poszczególnych etapów rozkładu.
4. Na podstawie analizy widm IR oraz MS zidentyfikować lotne produkty rozkładu badanych związków. Do interpretacji widm pomocne mogą być widma literaturowe dostępne na stronie <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
5. Porównać zakres temperatur oraz szybkości procesów dehydratacji obu związków. Zaproponować wyjaśnienie obserwowanych różnic.

6. Zapisać równania reakcji rozkładu badanych kompleksów w danym zakresie temperatur. Porównaj ubytek masy wyznaczony doświadczalnie oraz obliczony na podstawie stechiometrii równania reakcji.

7. Wyznaczyć czystość badanych związków na podstawie zawartości procentowej stałego produktu rozkładu.

5. Przygotowanie roztworów do badania szybkości reakcji podstawienia cząsteczek rozpuszczalnika cząsteczkami 1,10-fenantroliny lub 2,2-bipirydyłu w $[\text{Co}(\text{oda})(\text{DMSO})_n]$

Roztwory związku koordynacyjnego $[\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ o podanych w poniższej tabeli stężeniach należy przygotować poprzez rozpuszczenie stałego $[\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ w 10 ml DMSO. Natomiast roztwory fenantroliny i bipirydyłu należy przygotować rozpuszczając odpowiednie naważki 1,10-fenantroliny i 2,2-bipirydyłu w 50 ml DMSO.

stężenie $[\text{Co}(\text{oda})(\text{DMSO})_n]$	stężenie Phen	stężenie Bipy
3,02 mM	2,84 mM	2,88 mM
3,51 mM		
4,00 mM		
4,53 mM		
5,02 mM		
5,51 mM		
6,00 mM		
6,50 mM		
7,00 mM		

Badania szybkości reakcji zostaną przeprowadzone metodą stopped-flow przy zmiennym stężeniu $[\text{Co}(\text{oda})(\text{DMSO})_n]$ i stałym stężeniu liganda - phen i bipy, w trzech różnych temperaturach 25, 30 i 35 °C. Szybkość reakcji $[\text{Co}(\text{oda})(\text{DMSO})_n]$ z bipirydylem należy badać przy długości fali 363 nm, natomiast reakcję $[\text{Co}(\text{oda})(\text{DMSO})_n]$ z fenantroliną przy 360 nm. Całkowity czas reakcji należy ustawić na 0,2 s dla obu ligandów.

Opis zastosowanej metody:

Technika stopped-flow jest jedną z najbardziej popularnych metod przepływowych. Jako metodę analityczną najczęściej wykorzystuje się spektrofotometrię, ale możliwe są także inne metody np. konduktometria czy fluorescencja.

Na poniższym rysunku przedstawiono zestaw pomiarowy SX 18MV-R firmy Applied Photophysics, stosowany w badaniach kinetyki reakcji metodą stopped-flow. Typowy układ pomiarowy składa się z systemu monitorującego, układu mieszającego, monochromatora, detektor, lampy deuterowej i termostatu.



Rys. Zestaw aparatury SX.18MV-R firmy Applied Photophysics, stosowanej w metodzie stopped-flow

Na powyższym rysunku przedstawiono schemat blokowy urządzenia. Roztwory reagentów umieszcza się oddzielnie w dwóch strzykawkach roboczych A i B, a następnie przepycha się przewodami przez mieszalnik (mieszanie zachodzi bardzo szybko – 10^{-5} s), i kolejno przez celkę pomiarową aż do strzykawki powrotnej. Wypełnienie strzykawki powrotnej roztworem powoduje wypchnięcie tłoka uderzającego w mikrowłącznik. W tym momencie następuje zatrzymanie przepływu i początek pomiaru. Postęp reakcji w porcji roztworu zatrzymanego w celce pomiarowej kontrolowany jest spektrofotometrycznie.

Podczas pomiaru mierzona jest zmiana stężenia substratu lub/i produktu w funkcji czasu. Mieszaninę poreakcyjną ze strzykawki powrotnej usuwa się do naczynia na zlewki poprzez rurkę odpływową.

Do sprawozdania:

1. Wyznaczyć graficznie rząd reakcji, a następnie obliczyć obserwowalne stałe szybkości.
2. Sporządzić wykres zmian obserwowalnej stałej szybkości od stężenia 1, 10 fenantroliny i 2,2 bipirydyli.
3. Na podstawie zmian stałych szybkości w funkcji temperatury wyznaczyć $\Delta H^\ddagger$ i $\Delta S^\ddagger$.
4. W oparciu o uzyskane wyniki kinetyczne przedyskutować mechanizm reakcji.

UZUPEŁNIENIE

6. Badania stałych dysocjacji kompleksów jonów Ni^{2+} oraz Co^{2+} z anionem diglikolanowym metodą miareczkowania konduktometrycznego

Wyznaczyć stałe dysocjacji $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3]$ oraz $[\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ w roztworze wodnym techniką miareczkowania konduktometrycznego. W tym celu przygotować w kolbce miarowej 25 cm³ 5,0·10⁻³ M roztworu kompleksu (TITRANT). Miareczkowanie przeprowadzić przy użyciu automatycznego titratora firmy Cerko Lab® System (<http://www.lab.cerko.pl/index.php/pl/oferta/konduktometr>) wyposażonego w sondę konduktometryczną.

Warunki pomiarowe:

- temperatura pomiaru 25 °C (termostat Lauda Ecoline E100)
- stężenie TITRANTA (roztworu kompleksu) 5,0·10⁻³ M
- objętość TITRANDA (woda) 4 cm³,
- 30 kroków miareczkowania, objętość jednej dozy titranta 0,1 cm³, odstępy czasowe między kolejnymi dozami titranta 60 s).

Do sprawozdania:

1. Narysować wykresy zależności przewodnictwa właściwego roztworu kompleksu κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] od objętości dodanego titranta V [mL]
2. Narysować wykresy zależności przewodnictwa molowego roztworu kompleksu Λ [$\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$] od pierwiastka ze stężenia roztworu kompleksu $c^{1/2}$ (zależność Kohlrausha) $\Lambda = f(c^{1/2})$ (A. Cygański, Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT Warszawa(1999), str. 40)
3. Narysować wykresy zależności $\frac{1}{\Lambda} = f(c \cdot \Lambda)$, a następnie obliczyć molowe przewodnictwo graniczne oraz stałą tworzenia kompleksu $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3]$ oraz $[\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Obliczenia:

DANE Z PLIKU POMIAROWEGO .pom

V [mL]

κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] – przewodnictwo właściwe

$$\kappa [\mu\text{S/cm}] = \kappa [\text{S/cm}] \cdot 10^{-6} (1 \mu\text{S/cm} = 1 \cdot 10^{-6} \text{S/cm})$$

PRZEWODNICTWO MOŁOWE

$c [\text{mol/dm}^3]$ – stężenie molowe

$\Lambda [\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}]$ – przewodnictwo molowe

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000 [\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] - \text{do wzoru podstawiamy } \kappa \text{ w } [\text{S/cm}] \text{ oraz } c \text{ w } [\text{mol/dm}^3]$$

WYKRES

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{1}{K_d \cdot (\Lambda_o)^2} \cdot c \cdot \Lambda, \text{ czyli osie na wykresie: } x = c\Lambda, y = 1/\Lambda$$

Do wzoru podstawiamy Λ w $[\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}]$, c w $[\text{mol/dm}^3]$.

Powyższe równanie to zależność prostoliniowa $y = a + bx$, obliczamy regresję liniową, z której wyznaczymy parametry a oraz b

$$\Lambda_o = \frac{1}{a} - \text{przewodnictwo graniczne}$$

$$K_d = \frac{1}{(\Lambda_o)^2 \cdot b} - \text{stała dysocjacji}$$

Następnie obliczamy $\log K_d$, który jest równy ze znakiem odwrotnym stałej tworzenia (asocjacji) K_{ass} .