

**ĆWICZENIE II**  
**Kinetyka reakcji akwatacji kompleksu  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$**   
**Wpływ wybranych czynników na kinetykę reakcji akwatacji**

**Odczynniki chemiczne**

związek kompleksowy  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ; stężony  $\text{HNO}_3$  (16M);

**Szkło i sprzęt laboratoryjny**

- kolby miarowe 50 ml (6 sztuk), stoper, spekol, kuwety plastikowe, pipeta automatyczna (5mL), tipsy, probówki z korkiem (4 sztuki)
- waga analityczna, spekol, termostat, stoper;

**Uwaga: Prowadzący podejmuje decyzję o wyborze procedury**

**II-A. Wpływ stężenia kwasu**

1. Przygotować stoper.
2. Ustawić termostat łaźni wodnej na 60 °C.
3. Przygotować w trzy naważki związku kompleksowego  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  w taki sposób, aby po rozpuszczeniu ich w 50 mL roztworze kwasu azotowego(V) otrzymać roztwory o stężeniach 0.015 M.
4. Przygotować w trzech oznakowanych kolbach miarowych o objętości 50 mL roztwory  $\text{HNO}_3$  o stężeniach odpowiednio 0.10 M (**a-I**), 0.30 M (**a-II**) i 0.50 M (**a-III**) wykorzystując stężony  $\text{HNO}_3$  (16M).
5. Umieścić wszystkie kolby zawierające kwas w termostatowanej łaźni wodnej (uważając, aby się nie przewróciły) i poczekać, aż temperatura roztworów osiągnie wymaganą wartość.
6. Włączyć spekol 10 minut przed pomiarem.

7. Skalibrować spekol na pustą kuwetę ustawiając długość fali 550 nm (lub zakres fali 350 – 700 nm jeśli pomiar wykonywany jest na spektrofotometrze).
8. Gdy temperatura wszystkich roztworów kwasu osiągnie wymaganą wartość, rozpuścić pierwszą naważkę związku kompleksowego  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  w pierwszym roztworze termostatowanego kwasu i zawartość kolby dokładnie wymieszać (**roztwór a-I**).
9. Odmierzyć do suchej kuwety 2 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu, kuwetę włożyć do spekola, odczytać wartość absorbancji ( $A_0$ ) i zapisać godzinę ( $t_0$ ).
10. Pozostałą ilość roztworu soli włożyć na powrót do termostatowanej łaźni wodnej.
11. Kolejno w 5-cio minutowych odstępach czasu należy pobierać po 2 mL-porcje odpowiedniego roztworu, umieszczać w kuwecie, odczytywać wartość absorbcji zapisując jednocześnie godzinę. W taki sposób zarejestrować ok. 10 (lub 20) pomiarów. Po odpipetowaniu 2 mL roztworu, pozostałą ilość roztworu należy każdorazowo zamknąć szczelnie w kolbie miarowej i na powrót umieścić go w termostacie.
12. Zapisywać dokładny czas, a uzyskane wyniki zamieścić w dzienniku laboratoryjnym.
13. Procedurę opisaną w punktach 1-12 powtórzyć dla pozostałych dwóch (**a-II** i **a-III**) roztworów kompleksów w kwasie.
14. Po 3 godzinach zarejestrować dla wszystkich uzyskanych roztworów ostatnią wartość absorbancji ( $A_\infty$ ) i godzinę ( $t_\infty$ ).

| pomiar | $[\text{H}^+]$ | kompleks | T [ $^{\circ}\text{C}$ ] | $k_{\text{obs}}$ |
|--------|----------------|----------|--------------------------|------------------|
| a-I    | 0.1 M          | 0.015 M  | 60                       |                  |
| a-II   | 0.3 M          | 0.015 M  | 60                       |                  |
| a-III  | 0.5 M          | 0.015 M  | 60                       |                  |

### II-B. Wpływ stężenia kompleksu

1. Przygotować stoper.
2. Ustawić termostat łaźni wodnej na 60 °C.
3. Przygotować w trzech oznakowanych kolbach naważki związku kompleksowego  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  w taki sposób, aby po rozpuszczeniu ich w 50 mL roztworze kwasu

azotowego(V) otrzymać roztwory o stężeniach kompleksu wynoszących odpowiednio 0.005 M (**b-I**), 0.010 M (**b-II**) i 0.015 M (**b-III**).

4. Przygotować w trzech oznakowanych kolbach miarowych o objętości 50 mL roztwory  $\text{HNO}_3$  o stężeniu 0.30 M wykorzystując stężony  $\text{HNO}_3$  (16M).
5. Umieścić wszystkie kolby zawierające kwas w termostатовanej łaźni wodnej (uważając, aby się nie przewróciły) i poczekać, aż temperatura roztworów osiągnie wymaganą wartość.
6. Włączyć spekol 10 minut przed pomiarem.
7. Skalibrować spekol na pustą kuwetę ustawiając długość fali 550 nm (lub zakres fali 350 – 700 nm jeśli pomiar wykonywany jest na spektrofotometrze).
8. Gdy temperatura wszystkich roztworów kwasu osiągnie wymaganą wartość, rozpuścić pierwszą naważkę związku kompleksowego  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  w roztworze termostатовanego kwasu (**b-I**) i zawartość kolby dokładnie wymieszać.
9. Odmierzyć do suchej kuwety  $2 \text{ cm}^3$  otrzymanego roztworu, kuwetę włożyć do spekola, odczytać wartość absorbancji ( $A_0$ ) i zapisać godzinę ( $t_0$ ).
10. Pozostałą ilość roztworu soli włożyć na powrót do termostатовanej łaźni wodnej.
11. Kolejno w 5-cio minutowych odstępach czasu należy pobierać po 2 mL-porcje odpowiedniego roztworu, umieszczać w kuwecie, odczytywać wartość absorbancji zapisując jednocześnie godzinę. W taki sposób zarejestrować ok. 10 pomiarów. Po odpipetowaniu 2 mL roztworu należy każdorazowo zamknąć kolbę miarową i na powrót umieścić ją w termostacie.
12. Zapisywać dokładny czas, a uzyskane wyniki zamieścić w dzienniku laboratoryjnym.
13. Opisaną w punktach 1-12 procedurę przeprowadzić dla pozostałych dwóch roztworów kompleksów w kwasie (**b-II** i **b-III**).
14. Po 3 godzinach zarejestrować dla wszystkich uzyskanych roztworów ostatnią wartość absorbancji ( $A_\infty$ ) i godzinę ( $t_\infty$ ).

| pomiar     | $[\text{H}^+]$ | kompleks | T [ $^\circ\text{C}$ ] | $k_{\text{obs}}$ |
|------------|----------------|----------|------------------------|------------------|
| <b>b-I</b> | 0.3 M          | 0.005 M  | 60                     |                  |

|              |       |         |    |  |
|--------------|-------|---------|----|--|
| <b>b-II</b>  | 0.3 M | 0.010 M | 60 |  |
| <b>b-III</b> | 0.3 M | 0.015 M | 60 |  |

### **II-C. Wpływ temperatury**

1. Przygotować stoper.
2. Ustawić termostat łaźni wodnej na 45°C (c-I).
3. Przygotować w trzech oznakowanych kolbach naważki związku kompleksowego  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  w taki sposób, aby po rozpuszczeniu ich w 50 mL roztworze kwasu azotowego(V) otrzymać trzy roztwory o stężeniu 0.010 M.
4. Przygotować w trzech oznakowanych kolbach miarowych o objętości 50 mL roztwory  $\text{HNO}_3$  o stężeniu 0.30 M wykorzystując stężony  $\text{HNO}_3$  (16M).
5. Umieścić wszystkie kolby zawierające kwas w termostатовanej łaźni wodnej (uważając, aby się nie przewróciły) i poczekać, aż temperatura roztworów osiągnie wymaganą wartość.
6. Włączyć spekol 10 minut przed pomiarem.
7. Skalibrować spekol na pustą kuwetę ustawiając długość fali 550 nm (lub zakres fali 350 – 700 nm jeśli pomiar wykonywany jest na spektrofotometrze).
8. Gdy temperatura wszystkich roztworów kwasu osiągnie wymaganą wartość, rozpuścić pierwszą naważkę związku kompleksowego  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  w roztworze termostатовanego kwasu i zawartość kolby dokładnie wymieszać.
9. Odmierzyć do suchej kuwety 2 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu, kuwetę włożyć do spekola, odczytać wartość absorbancji ( $A_0$ ) i zapisać godzinę ( $t_0$ ).
10. Pozostałą ilość roztworu soli włożyć na powrót do termostатовanej łaźni wodnej.
11. Kolejno w 5-cio minutowych odstępach czasu należy pobierać po 2 mL-porcje odpowiedniego roztworu, umieszczać w kuwecie, odczytywać wartość absorbcji zapisując jednocześnie godzinę. W taki sposób zarejestrować ok. 10 pomiarów. Po odpipetowaniu 2 mL roztworu należy każdorazowo zamknąć kolbę miarową i na powrót umieścić ją w termostacie.
12. Zapisywać dokładny czas, a uzyskane wyniki zamieścić w dzienniku laboratoryjnym.
13. Po wykonaniu pomiarów w danej temperaturze ustawić termostat łaźni wodnej na 55°C i powtórzyć procedurę opisaną w punktach 8 – 12.

14. Punkt 13 powtórzyć dla temperatury 65°C

15. Po 3 godzinach zarejestrować dla wszystkich uzyskanych roztworów (termostatowanych w danej temperaturze ostatnią wartość absorbancji ( $A_\infty$ ) i godzinę ( $t_\infty$ )).

| pomiar | [H <sup>+</sup> ] | kompleks | T [°C] | k <sub>obs</sub> |
|--------|-------------------|----------|--------|------------------|
| c-I    | 0.3 M             | 0.010 M  | 45     |                  |
| c-II   | 0.3 M             | 0.010 M  | 55     |                  |
| c-III  | 0.3 M             | 0.010 M  | 65     |                  |

### Opracowanie wyników

1. Wartość molowego współczynnika ekstynkcji przy 550 nm dla kompleksu  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  wynosi  $\varepsilon = 2.10 \text{ [m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{]}$ .
2. Z wartości molowego współczynnika ekstynkcji wyznaczyć wartość  $A_0$ .
3. Na podstawie uzyskanych wyników przygotować i uzupełnić poniższą tabelę:

| czas t [s] | (A <sub>t</sub> ) | (A <sub>t</sub> - A <sub>0</sub> ) | ln(A <sub>t</sub> - A <sub>0</sub> ) | (A <sub>t</sub> - A <sub>0</sub> ) <sup>-1</sup> |
|------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--|
|            |                   |                                    |                                      |  |
|            |                   |                                    |                                      |  |
|            |                   |                                    |                                      |  |
|            |                   |                                    |                                      |  |

4. Sporządzić 3 wykresy zależności: a)  $(A_t - A_0) = f(t)$ ; b)  $\ln(A_t - A_0) = f(t)$ ; c)  $(A_t - A_0)^{-1} = f(t)$  i na tej podstawie określić rząd reakcji.
5. Na podstawie odpowiedniego wykresu wyznaczyć wartość stałej szybkości reakcji akwatacji.
6. Napisać ogólne wyrażenie obrazujące szybkość badanej reakcji.
7. Wyjaśnić, dlaczego do przygotowania roztworów zastosowano  $\text{HNO}_3$ , a nie  $\text{HCl}$ .
8. Podać zapis reakcji akwatacji i zaproponować mechanizm.

## **Literatura**

1. Wilkinson G.; Gillard R.D.; McClevery J.A., *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press, Oxford, **1**:1-31; **2**:23; **4**:817 (1987).
2. Butler I.S.; Harrod J.F., *Inorganic Chemistry*; Benjamin/Cummings, Redwood City, Ca, 189ff (1989).
3. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley, New York (1997).
4. Huheey J.E., *Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed.; Harper & Row: New York, 524 (1983).
5. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa, (1998).
6. Cygański A., *Metody elektroanalityczne*, WNT, Warszawa (1991).
7. Gran G., Determination of the Equivalence Point In Potentiometric Titrations. Part II in *Analyst*, **77**:661 (1952).

Pracownia specjalizacyjna 2017