

Istraživanje kinetike reakcije nastajanja kompleksa željeza(III) s tiocianatnim ionom u vodi metodom zaustavljenog protoka

ZADATAK

Odrediti konstantu brzine kompleksiranja iona Fe^{3+} s tiocianatnim ionom u vodi i konstantu brzine raspada nastalog kompleksa pomoću metode spektrofotometrije zaustavljenog protoka. Odrediti konstantu ravnoteže reakcije nastajanja tog kompleksa, odnosno njegovu konstantu stabilnosti.

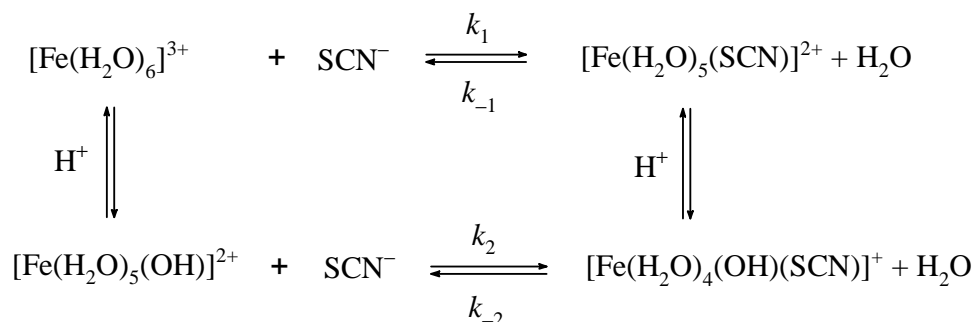
SVRHA RADA

Upoznati se s metodom zaustavljenog protoka. Istražiti kinetiku kemijske reakcije Ostwaldovom metodom izolacije.

UVOD

Željezo s tiocianatnim ionima u vodi tvori niz kompleksnih spojeva, molekulske formule $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{SCN})_x]^{3-x}$, gdje x može biti bilo koji broj od 1 do 6. Udio pojedine vrste ovisan je prije svega o koncentraciji željeza(III) i tiocianata, te o vrijednosti pH otopine. Svi kompleksi željeza s tiocianatom jarko su crvene boje. U ovoj su vježbi koncentracije iona željeza i tiocianata takve da u otopini isključivo nastaje monotiocianatni kompleks FeSCN^{2+} . Kako je reakcija i pri niskim koncentracijama reaktanata prilično brza, za praćenje kinetike potrebno je koristiti metodu spektrofotometrije zaustavljenog protoka (eng. stopped-flow spectrophotometry).

U kiselim vodenim otopinama ($\text{pH} < 2$) ion Fe^{3+} nalazi se pretežno u dva oblika koji su u ravnoteži, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. Svaki od tih oblika može reagirati s tiocianatnim ionom dajući pripadajući kompleks (shema 1). Brzina kojom se uspostavljaju kiselinško-bazne ravnoteže mnogo je veća u odnosu na brzine nastajanja i nestajanja kompleksa s SCN^- ionom što pojednostavljuje kinetički opis sustava. Također, s obzirom na to da se u ovoj vježbi koriste otopine niske vrijednosti pH, koncentracija hidroksno vrste ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$) mnogo je manja od koncentracije vrste $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. U takvim se uvjetima ukupan kinetički opis sustava može svesti samo na reakciju heksaakvaželjeza(3+) iona.



Shema 1. Reakcijski putovi kompleksiranja iona Fe^{3+} i SCN^- u vodi.

METODA

Brzina promatrane reakcije dana je jednačom

$$-\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{dt} = k_1 c_{\text{Fe}^{3+}} c_{\text{SCN}^-} - k_{-1} c_{\text{FeSCN}^{2+}} \quad (1)$$

U ovoj vježbi je željezo(III) u velikom suvišku u odnosu na tiocianatni ion, pa se koncentracija slobodnih iona Fe^{3+} tijekom reakcije može aproksimirati početnom koncentracijom, $c_{0, \text{Fe}^{3+}}$:

$$-\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{dt} = k_1 c_{0, \text{Fe}^{3+}} c_{\text{SCN}^-} - k_{-1} c_{\text{FeSCN}^{2+}} \quad (2)$$

Time je reakcija svedena na reakciju pseudoprvog reda s obzirom na tiocianatni ion. Koncentracija tiocianatnog iona u nekom trenutku dana je jednačom:

$$c_{\text{SCN}^-} = c_{\text{eq,SCN}^-} + x \quad (3)$$

gdje je $c_{\text{eq,SCN}^-}$ ravnotežna koncentracija tog aniona, a x je razlika trenutne i ravnotežne koncentracije reaktanta. I za produkt reakcije može se napisati slična jednačina:

$$c_{\text{FeSCN}^{2+}} = c_{\text{eq,FeSCN}^{2+}} - x \quad (4)$$

Kada se sustav nalazi u ravnoteži više nema promjene sastava reakcijske smjese s vremenom, a koncentracije sudionika reakcije su ravnotežne. U tom slučaju može se pisati:

$$-\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{dt} = 0 \quad (5)$$

Uvrštavanjem izraza (5) u izraz (2) dobiva se jednačina:

$$k_1 c_{0, \text{Fe}^{3+}} c_{\text{eq,SCN}^-} = k_{-1} c_{\text{eq,FeSCN}^{2+}} \quad (6)$$

Ukoliko se koncentracije tiocianatnog iona i kompleksa FeSCN^{2+} u jednačini (2) zamijene s onima u jednačinama (3) i (4), dobiva se izraz:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_{0, \text{Fe}^{3+}} x + k_1 c_{0, \text{Fe}^{3+}} c_{\text{eq,SCN}^-} + k_{-1} x - k_{-1} c_{\text{eq,FeSCN}^{2+}} \quad (7)$$

Iz jednačine (6) vidljivo je da će se drugi i četvrti član na desnoj strani jednačine (7) pokratiti. Izražavanjem varijable x preko koncentracije produkta reakcije dobiva se izraz

$$\frac{dc_{\text{FeSCN}^{2+}}}{dt} = (k_1 c_{0, \text{Fe}^{3+}} + k_{-1}) (c_{\text{eq,FeSCN}^{2+}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}}) \quad (8)$$

u kojem se prvi faktor može napisati kao zasebna konstanta:

$$k_{\text{obs}} = k_1 c_{0, \text{Fe}^{3+}} + k_{-1} \quad (9)$$

Integriranjem izraza (9)

$$\int_0^{c_{\text{FeSCN}^{2+}}} \frac{dc_{\text{FeSCN}^{2+}}}{(c_{\text{eq}, \text{FeSCN}^{2+}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}})} = \int_0^t k_{\text{obs}} dt \quad (10)$$

dobiva se jednačba

$$-\ln \left(\frac{c_{\text{eq}, \text{FeSCN}^{2+}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}}}{c_{\text{eq}, \text{FeSCN}^{2+}}} \right) = k_{\text{obs}} t, \quad (11)$$

odnosno

$$c_{\text{FeSCN}^{2+}} = c_{\text{eq}, \text{FeSCN}^{2+}} (1 - e^{-k_{\text{obs}} t}). \quad (12)$$

Metodom spektrometrije zaustavljenog protoka mjeri se ovisnost apsorbancije reakcijske smjese o vremenu. Prilikom reakcije kompleksiranja iona Fe^{3+} s tiocianatnim ionom u vidljivom dijelu elektromagnetskog zračenja apsorbira samo produkt. Stoga se apsorbancija reakcijske smjese može povezati s koncentracijom nastalog produkta jednačbom:

$$A = \varepsilon_{\text{FeSCN}^{2+}} c_{\text{FeSCN}^{2+}} l. \quad (13)$$

Uvrštavanjem jednačbe (12) u izraz (11) dobiva se:

$$\frac{A_t}{\varepsilon_{\text{FeSCN}^{2+}} l} = \frac{A_{\text{eq}}}{\varepsilon_{\text{FeSCN}^{2+}} l} (1 - e^{-k_{\text{obs}} t}), \quad (14)$$

odnosno

$$A_t = A_{\text{eq}} (1 - e^{-k_{\text{obs}} t}). \quad (15)$$

Za opis kinetičkih mjerenja u kojima je početna apsorbancija različita od nule koristi se jednačba slična jednačbi (15)

$$A_t = A_{\text{eq}} (1 - e^{-k_{\text{obs}} t}) + A_0 = A_0 + A_{\text{eq}} - A_{\text{eq}} e^{-k_{\text{obs}} t} = A_{\infty} - A_{\text{eq}} e^{-k_{\text{obs}} t} \quad (16)$$

u kojoj član A_0 odgovara apsorbanciji na početku reakcije, a A_{∞} apsorbanciji na kraju eksperimenta. Iz ovisnosti apsorbancije o vremenu metodom nelinearne regresije pomoću jednačbe (16) moguće je doći do vrijednosti parametara A_{∞} , A_{eq} i k_{obs} .

Konstanta stabilnosti kompleksa FeSCN^{2+} povezana je s konstantama brzine reakcije izrazom:

$$K = \frac{c_{\text{eq}, \text{FeSCN}^{2+}}}{c_{0, \text{Fe}^{3+}} c_{\text{eq}, \text{SCN}^-}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (16)$$

koji se može dobiti iz jednačbe (6).

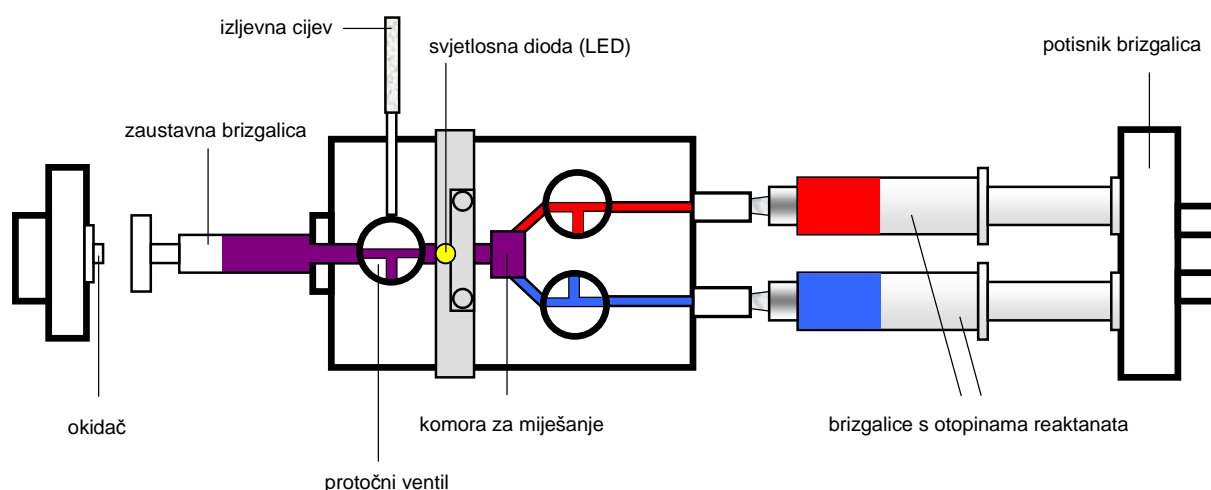
IZVEDBA EKSPERIMENTA

Pripremite 5 otopina željeza(III) u tikvicama od 10 mL dodavajući volumene otopina perklorne kiseline ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), željezova(III) perklorata ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) i natrijeva perklorata ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) koji su dani u tablici 1. Nadopunite tikvice do oznake destiliranom vodom. Otopina kalijeva tiocianata ($c = 4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) nalazi se na polici iznad instrumenta. U svim otopinama je koncentracija perklorne kiseline $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ čime je osigurano da željezo(III) bude u obliku $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, odnosno da produkt reakcije bude $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$. Dodatak natrijeva perklorata služi održavanju približno stalne ionske jakosti ($I_c = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 1. Priprava otopina željezovog(III) perklorata

Otopina	$V(\text{HClO}_4) / \text{mL}$	$V(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3) / \text{mL}$	$V(\text{NaClO}_4) / \text{mL}$
1	1,0	2,0	1,8
2	1,0	2,5	1,5
3	1,0	3,0	1,2
4	1,0	3,5	0,9
5	1,0	4,0	0,6

Izlijte otopine reaktanata u čašice od 10 mL. Isperite brizgalice s odgovarajućom otopinom tako da uvučete oko 1 mL otopine, povučete klip brizgalice do 5 mL, a zatim tu otopinu izbacite u plastičnu kanticu. Ponovite postupak ispiranja prilikom svake promjene otopine željeza(III). Zatim napunite brizgalice s otopinama reaktanata na način da nekoliko puta uvučete i istisnete 2–3 mL otopine ne izvlačeći vrh brizgalice iz otopine. Tim se postupkom iz brizgalica izbacuju mjehurići zraka koji mogu smetati u ovim kinetičkim mjerenjima. Uvucite po 5 mL otopina reaktanata u odgovarajuće brizgalice. Brizgalice umetnite u spektrometar zaustavljenog protoka kako je prikazano na shemi 1.

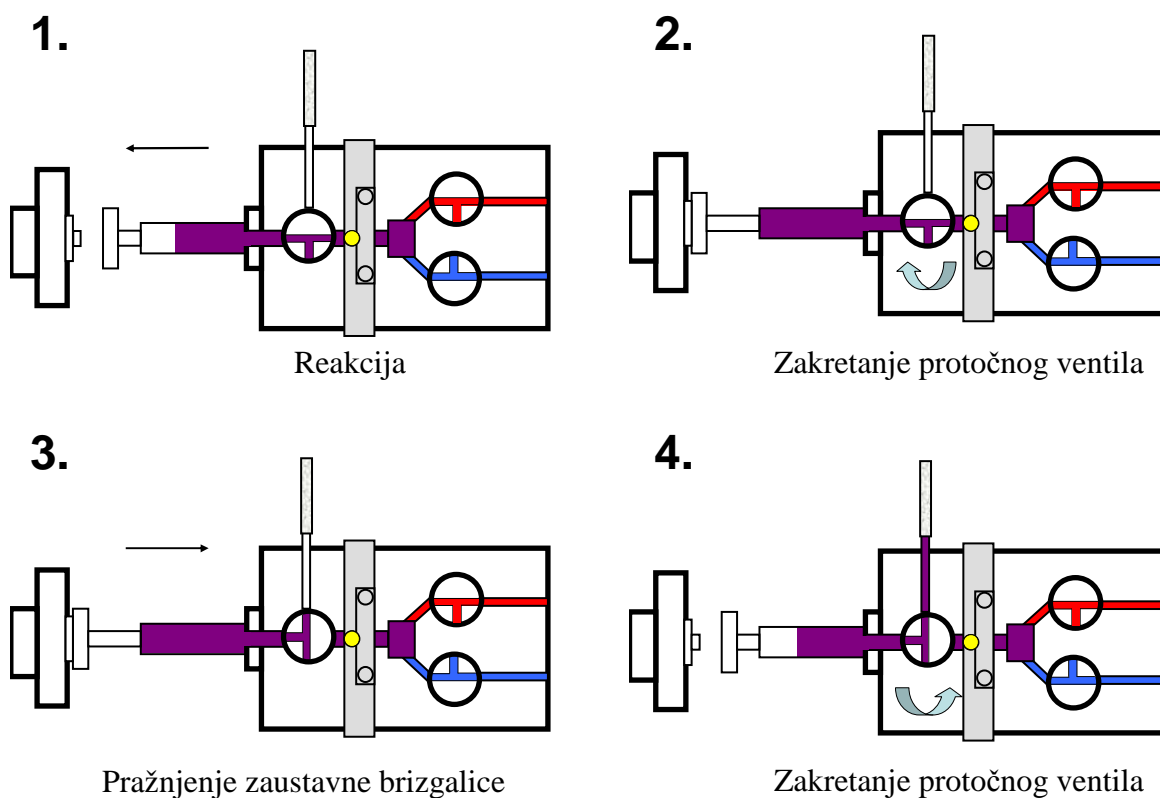


Shema 1. Shema spektrometra zaustavljenog protoka korištenog u ovoj vježbi.

Upalite svjetlosnu diodu pomicanjem prekidača koji se nalazi ispod ploče instrumenta prema gore. Pokrenite program *CCDKinetika* koji služi za prikupljanje podataka. Također pokrenite program *Kinetika* kojime ćete obrađivati prikupljene podatke. Upute za korištenje oba programa nalaze se uz računalo.

Prije eksperimenta zaustavna brizgalica mora biti odvojena od prekidača na udaljenosti od otprilike 2–3 cm. Eksperiment se izvodi na način da se potisnik brizgalice pogurne rukom uslijed čega dolazi do unosa otopina reaktanata u komoru za miješanje (shema 2.1). Reakcijska smjesa zatim putuje do zaustavne brizgalice koja se pritom pomiče do okidača čime započinje prikupljanje podataka. U vremenskom periodu prikupljanja podataka, od oko 2 s, bitno je održavati stalan pritisak na potisnom klipu kako bi se spriječio povratak reakcijske smjese (dovoljno je držati blagi pritisak). Nakon eksperimenta valja pomaknuti zaustavnu brizgalicu u početni položaj pri čemu se protočni ventil zakrene za 90 stupnjeva u smjeru kazaljke na satu (shema 2.2). Brizgalicu pažljivo pomaknite za 2–3 cm unatrag (shema 2.3), nakon čega vratite protočni ventil u početni položaj (shema 2.1) zakretanjem ventila za 90 stupnjeva u smjeru obrnutom od kazaljke na satu (shema 2.4).

Prije svake serije pokusa treba isprati instrument s otopinama reaktanata tako da se provedu 3–4 ubrizgavanja pri čemu se ne skupljaju podatci. Za svaku otopinu željeza napravite 5 ili više pokusa. Nakon završetka svih kinetičkih mjerenja instrument se ispiru destiliranom vodom kojom ostaje ispunjen do sljedećih eksperimenata. Vrlo je važno da u spektrometru zaustavljenog protoka nisu prisutni mjehurići zraka jer oni mogu unijeti znatne smetnje u spektrometrijska mjerenja. Nakon mjerenja ugastite svjetlosnu diodu.



Shema 2. Redoslijed radnji pri izvođenju eksperimenta pomoću spektrometra zaustavljenog protoka.

PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Podatke obradite programom *Kinetika*. Izračunajte srednje vrijednosti opaženih konstanti brzine reakcije, k_{obs} , te ih prikažite grafički u ovisnosti o početnoj koncentraciji iona Fe^{3+} . Odredite konstante brzine reakcije k_1 i k_{-1} pomoću jednadžbe (8) te izračunajte vrijednost konstante ravnoteže kompleksiranja iona Fe^{3+} s tiocianatnim ionom korištenjem jednadžbe (16).