



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

Εργαστηριακές Ασκήσεις Περιβαλλοντικής Χημείας – Περιβαλλοντικής Γεωχημείας

Προσδιορισμός σταθεράς σχηματισμού συμπλόκου ιόντος

Αγγελική Απ. Γαλάνη
Χημικός PhD,
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

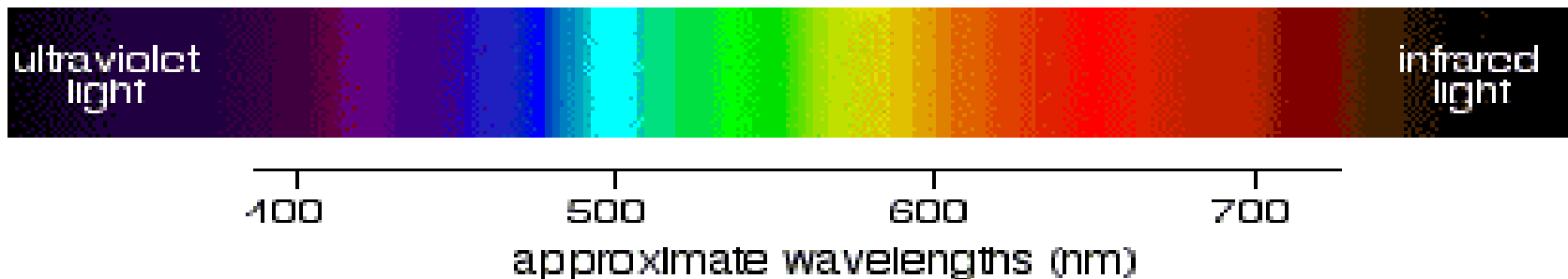
Ο σκοπός αυτού του πειράματος, είναι ο προσδιορισμός με τη χρήση φασματοφωτομετρίας ορατού, της τιμής της σταθεράς σχηματισμού K_f σύμπλοκης ένωσης.

Φασματοσκοπία

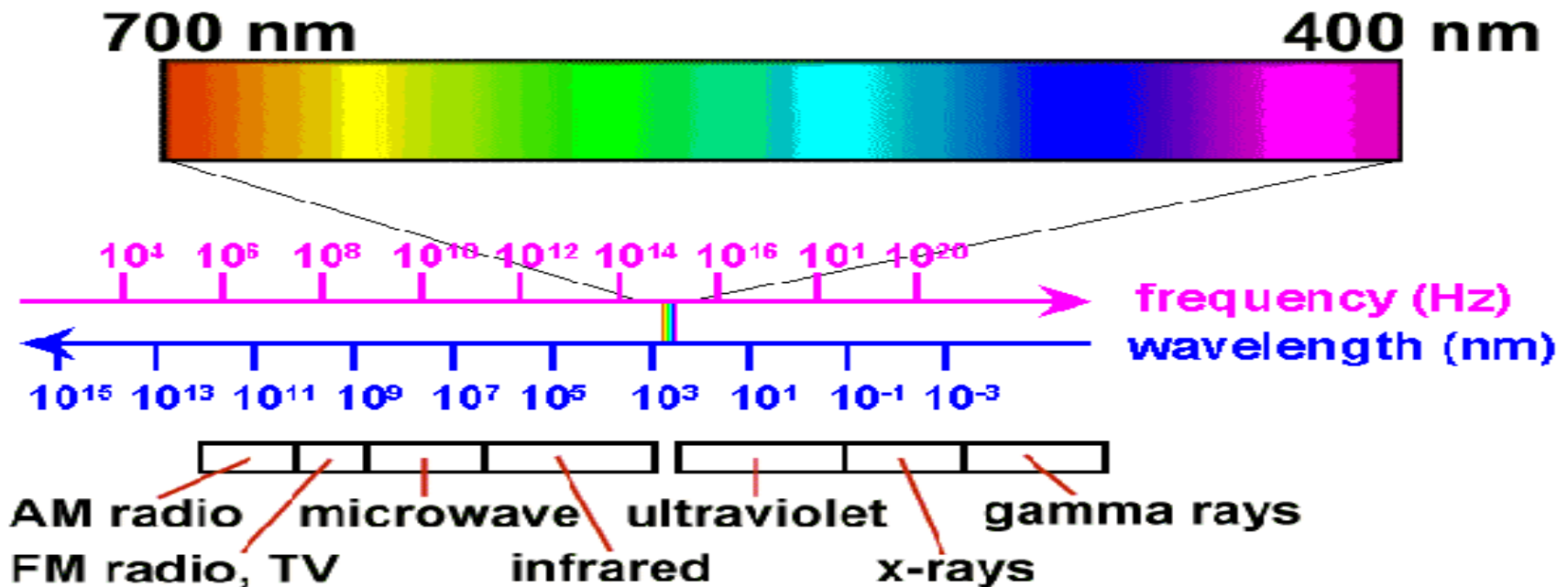
- Η φασματοσκοπία, μελετά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη.
- Στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη οφείλονται για παράδειγμα:
 - οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων σθένους όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής υπεριώδους - ορατού (UV), αλληλεπιδρά με την ύλη,
 - οι μοριακές δονήσεις και κάμψεις όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής του υπερύθρου (IR), αλληλεπιδρά με την ύλη.
 - ο προσανατολισμός μαγνητικών spin, στην περίπτωση εφαρμογής της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Φασματοσκοπία ορατού

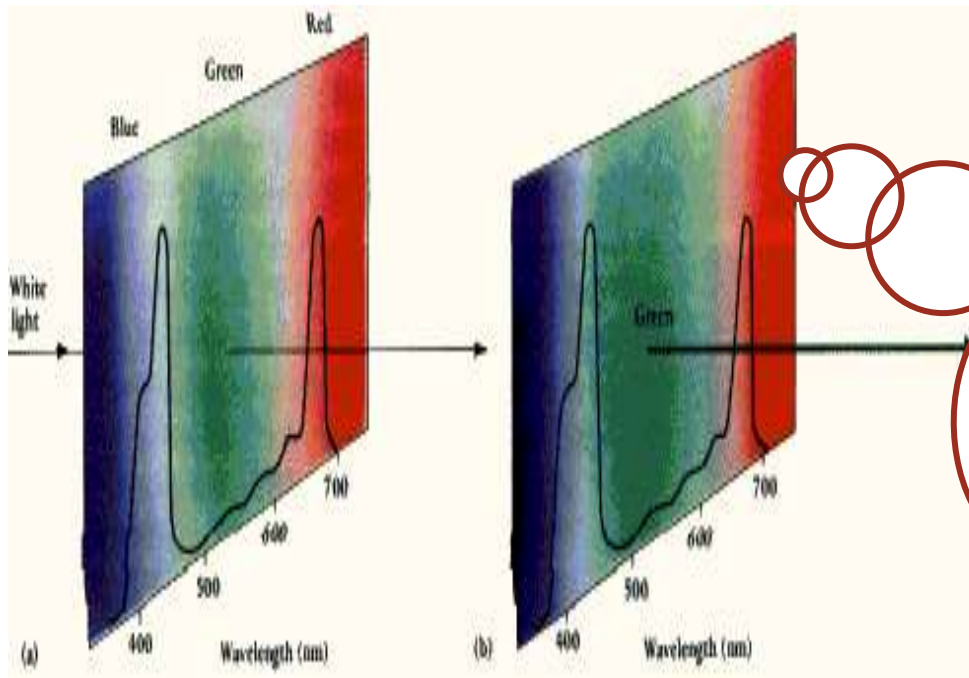
- Η επιφάνεια ενός αντικειμένου αντανακλά ορισμένα χρώματα και απορροφά όλα τα άλλα. Εμείς αντιλαμβανόμαστε μόνο τα χρώματα που αντανακλώνται.
- Κάθε συχνότητα του ορατού φάσματος, αντιστοιχεί σε μια απόχρωση του μπλε, του πράσινου και του κόκκινου. Κάθε άλλο χρώμα είναι συνδυασμός αυτών των τριών βασικών χρωμάτων.
- Το μάτι ενός ανθρώπου, αντιλαμβάνεται μόνο το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στο ορατό φως και έχει τριών ειδών κύτταρα δέκτες. Το κάθε ένα αντιλαμβάνεται ένα από τα τρία βασικά χρώματα.



- Άλλα χρώματα όπως για παράδειγμα το κίτρινο, διαθέτουν παραπάνω από μια συχνότητες και διεγείρουν περισσότερα από ένα τύπο κυττάρων.
- Ένα αντικείμενο εμφανίζεται λευκό όταν αντανακλά όλα τα μήκη κύματος, και φαίνεται μαύρο, όταν απορροφά όλα τα μήκη κύματος.



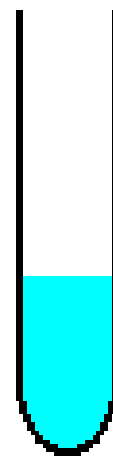
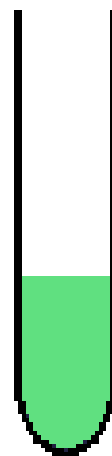
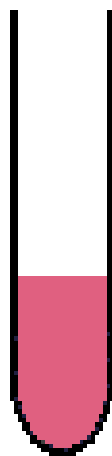
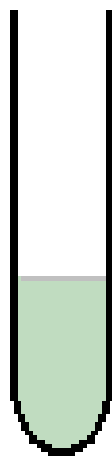
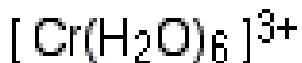
Βλέπουμε αυτό που δεν απορροφάται



<https://www.wou.edu/las/physci/ch462/tmcolors.htm>

Για παράδειγμα
το πράσινο
χρώμα της
χλωροφύλλης
που βλέπουμε
είναι αυτό που
δεν
απορροφάται.

Τα στοιχεία μετάπτωσης βρίσκονται στο d μπλοκ του Περιοδικού Πίνακα και ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά των ενώσεων που σχηματίζουν, είναι ότι οι περισσότερες είναι έντονα χρωματισμένες.



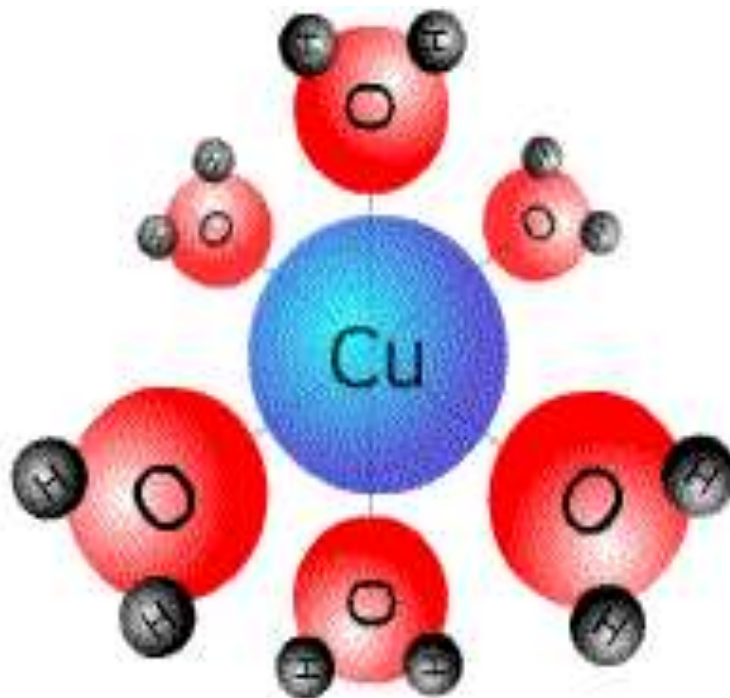
<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/colour.html>

Σχηματισμός μεταλλικών συμπλόκων σε υδατικά διαλύματα

Επειδή το νερό μπορεί να λειτουργεί ως βάση κατά Lewis και τα ιόντα μεταβατικών μετάλλων μπορούν να λειτουργήσουν ως οξέα κατά Lewis. Έτσι τα περισσότερα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις.

Όλα τα άλατα που περιέχουν μεταβατικό μέταλλο πρώτης σειράς (δηλ. Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) σχηματίζουν οκταεδρικά σύμπλοκα ιόντα όταν διαλύονται στο νερό.

Για παράδειγμα, ο Cu^{2+} που σε υδατικό διάλυμα γράφεται ως $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$.



http://alevelchem.com/aqa_a_level_chemistry/unit3.6/inorg02.htm

Σύνπλοκα Co³⁺Μέγιστο
απορρόφησης (nm)Χρώμα
απορροφούμενου φωτόςΧρώμα που
βλέπουμε

700

red

green



600

orange

blue



535

yellow

violet



500

blue-green

red



475

blue

yellow-orange



310

ultraviolet

tail of absorption
band in visible
gives pale yellow

Σταθερά σχηματισμού σύμπλοκου ιόντος ή αλλιώς σταθερά σταθερότητας K_f σύμπλοκου ιόντος

Η σταθερά σχηματισμού ενός συμπλόκου ιόντος K_f (ή αλλιώς σταθερά σταθερότητας συμπλόκου ιόντος), είναι μια σταθερά χημικής ισορροπίας.



$$K_f = \frac{[ML_a]}{[M][L]^a}$$

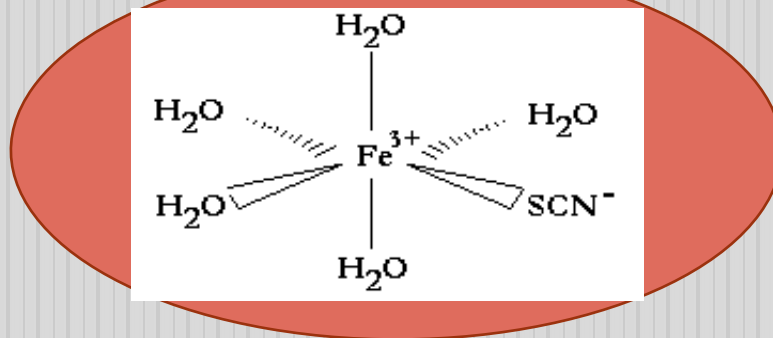
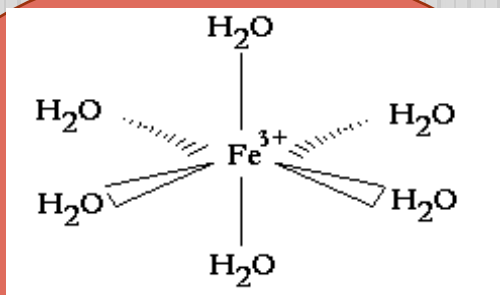
Η K_f αποτελεί μέτρο της ισχύος της αλληλεπίδρασης μεταξύ του κεντρικού μεταλλοϊόντος και των υποκαταστατών του συμπλόκου.

Σταθερά διάστασης σύμπλοκου ιόντος K_d

Η σταθερά διάστασης ενός σύμπλοκου ιόντος K_d , είναι ακριβώς το αντίστροφο της τιμής της K_f . Δηλαδή για την ισορροπία $M + aL \leftrightarrow ML_a$

$$\text{Θα ισχύει } K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[M][L]^a}{[ML_a]}$$

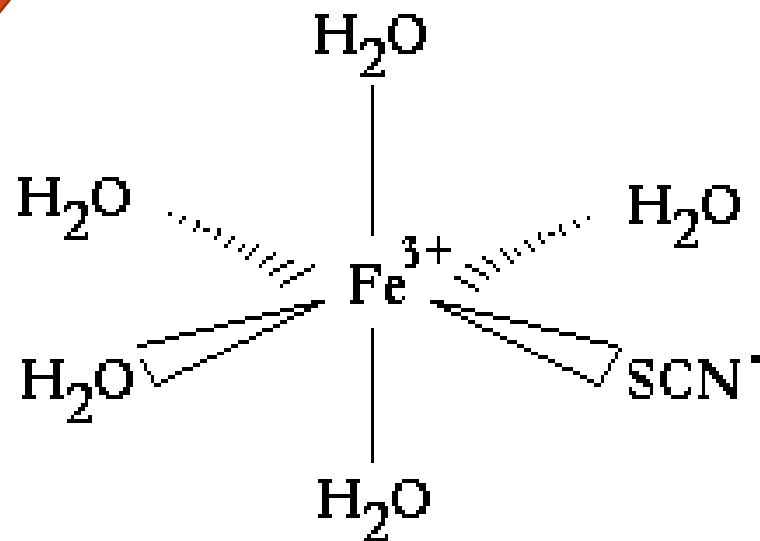
Σταθερά σχηματισμού K_f του συμπλόκου $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$



$$K_f = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

Το αιματέρυθρο σύμπλοκο $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, απορροφά στην περιοχή του ορατού σε $\lambda_{\text{max}} \equiv 447\text{nm}$.

$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ στο νερό



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1^ο Μέρος: Κατασκευή Πρότυπης καμπύλης

Σκεύη-Αντιδραστήρια

- ✓ Διάλυμα $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M
- ✓ Διάλυμα HNO_3 0,5 M
- ✓ Διάλυμα NH_4SCN 0,0002 M
- ✓ Στατό δοκιμαστικών σωλήνων
- ✓ 5 δοκιμαστικοί σωλήνες
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού
- ✓ Σιφόνιο μετρήσεως 5 mL
- ✓ Σιφόνιο μετρήσεως 10 mL

Μέτρα Ασφαλείας

- ✓ Απαραίτητη η χρήση ποδιάς, γαντιών και προστατευτικών γυαλιών.

1. Κατασκευή πρότυπης καμπύλης

Σκοπός είναι ο υπολογισμός μέσω αυτής, της άγνωστης συγκέντρωσης $[\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}]$ των δειγμάτων, στο 2^ο μέρος της πειραματικής διαδικασίας.

Κατασκευάζουμε πρότυπη καμπύλη, μετρώντας την απορρόφηση πέντε πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$.

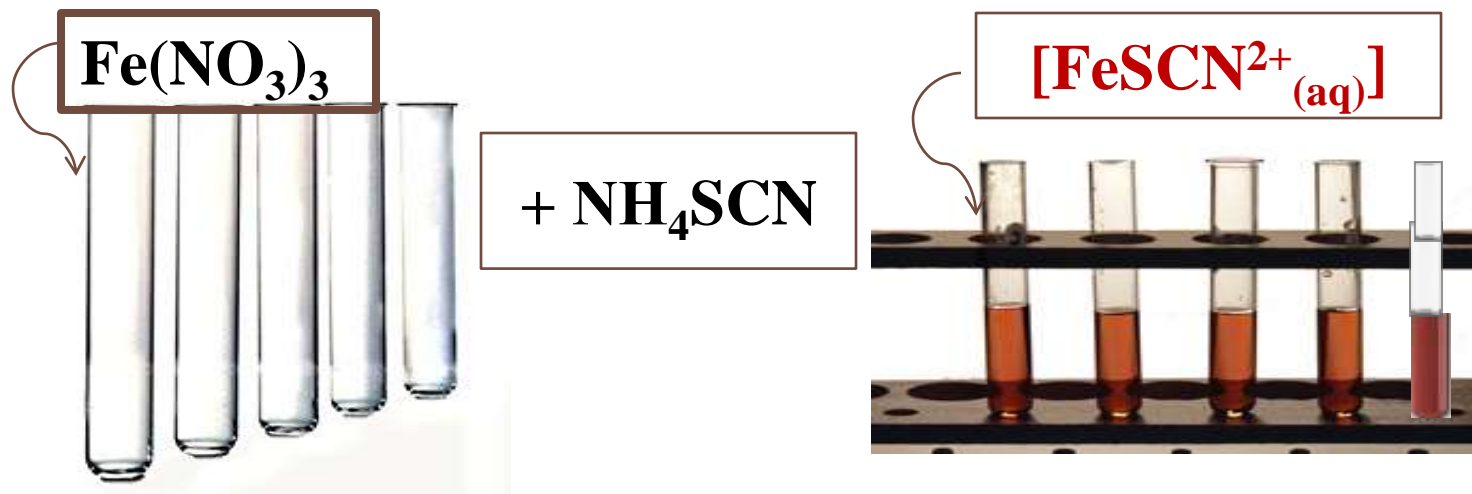
- Η ισορροπία $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$ υπακούει όπως όλες οι χημικές ισορροπίες στην αρχή Le Chatelier.
- Στην περίπτωση άρα που η συγκέντρωση του $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ είναι πολύ μεγαλύτερη της $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η ισορροπία είναι πλήρως μετατοπισμένη δεξιά και επίσης πως η αρχική συγκέντρωση $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$ είναι ίση με τη συγκέντρωση του $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$ στην κατάσταση ισορροπίας.

1.1 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Σε πέντε δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέτουμε στον κάθε ένα:

- a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M (διαλυμένο σε HNO_3 0,5 M),
- b) NH_4SCN 0,0002 M (διαλυμένο σε HNO_3 0,5M).

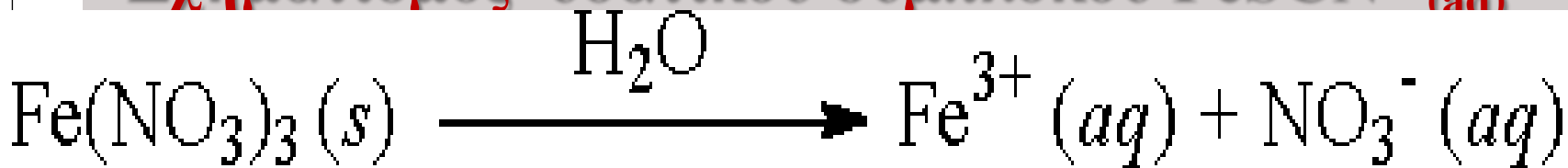
Οι ακριβείς ποσότητες των a) και b), δίνονται στον πίνακα 1



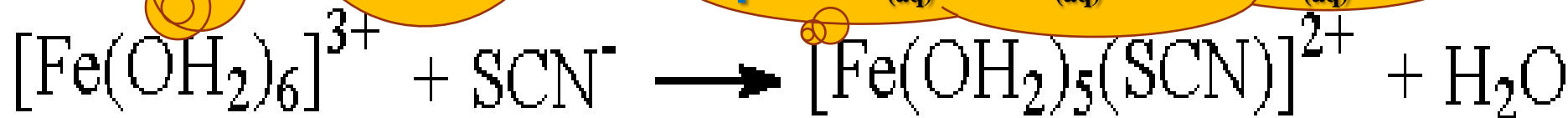
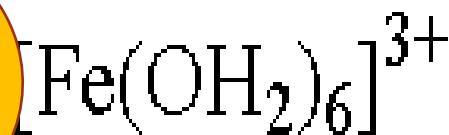
Πίνακας 1

| Πρότυπο Διάλυμα | Όγκος 0,2M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | Όγκος 0,0002 M NH_4SCN |
|--------------------|--|---|
| 1° | 8 mL | 2 mL |
| 2° | 7 mL | 3 mL |
| 3° | 6 mL | 4 mL |
| 4° | 5 mL | 5 mL |
| 5° | 4 mL | 6 mL |

Σχηματισμός υδατικού συμπλόκου $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$



$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
 Το οκταεδρικό σύμπλοκο που παράγεται όταν διαλύεται στερεό $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ σε νερό (δεν εμφανίζονται ιόντα NO_3^-). Το σύμπλοκο μπορεί να γραφεί και ως: $\text{Fe}^{3+}(aq)$.



<http://udel.edu/~dougr/Exp5.pdf>

<http://www.chem.purdue.edu/gchelp/cchem/aqua.html>

1.2 Μέτρηση της απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων

Η μέτρηση της απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται σε μήκος κύματος $\lambda = 447 \text{ nm}$



1.3 Υπολογισμός συγκέντρωσης $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$ πρότυπων διαλυμάτων

- Οι συγκεντρώσεις κάθε συστατικού **στα πρότυπα διαλύματα (1 έως 5)**, υπολογίζονται με βάση το νόμο της αραίωσης: $C_1V_1 = C_2V_2$
- Για παράδειγμα στο 1^ο πρότυπο διάλυμα οι συγκεντρώσεις θα είναι:
 - $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2] = \{(8 \text{ mL}) \cdot (0,2 \text{ M})\} / (10 \text{ mL}) = 0,16 \text{ M}$
 - $[\text{NH}_4\text{SCN}] = \{(2 \text{ mL}) \cdot (0,0002 \text{ M})\} / (10 \text{ mL}) = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$

ΠΡΟΣΟΧΗ



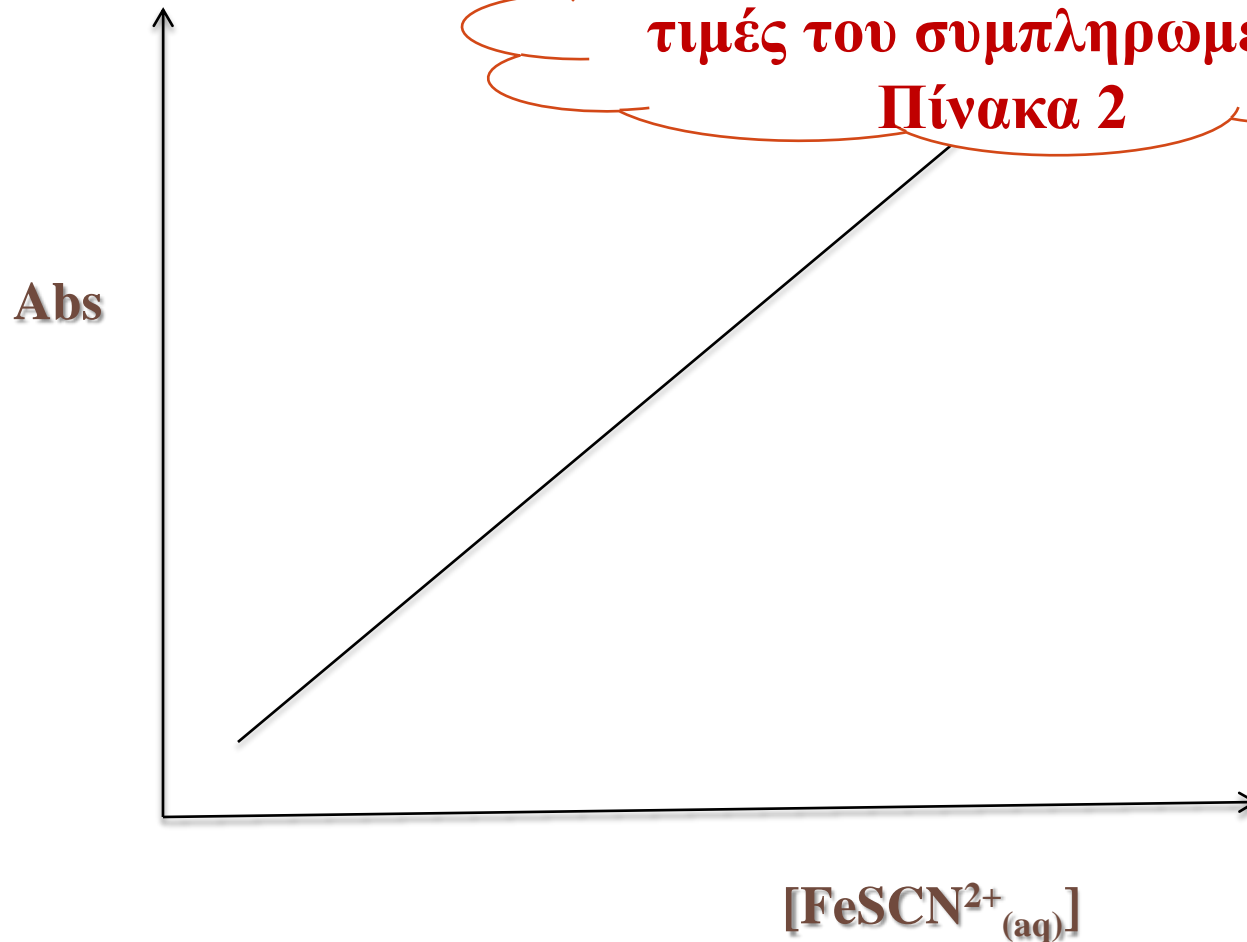
Λόγω της αρχής
Le Chatelier

Πίνακας 2

| Όγκος 0,2M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | Όγκος 0,0002 M NH_4SCN | $[\text{SCN}^-]$ στον τελικό συνολικό όγκο των 10 mL $= [\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}]$ | Τιμή Απορρόφησης (Abs) $[\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}]$ |
|--|---|---|---|
| 8 mL | 2 mL | | |
| 7 mL | 3 mL | | |
| 6 mL | 4 mL | | |
| 5 mL | 5 mL | | |
| 4 mL | 6 mL | | |

1.4 Κατασκευή πρότυπης καμπύλης και εύρεση εξίσωσης ευθείας αυτής

Χρησιμοποιώντας τις τιμές του συμπληρωμένου Πίνακα 2



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2^ο Μέρος: Προσδιορισμός τιμής K_f συμπλόκου

Σκεύη-Αντιδραστήρια

- ✓ Διάλυμα $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M
- ✓ Διάλυμα HNO_3 0,5 M
- ✓ Διάλυμα NH_4SCN 0,002 M
- ✓ Στατό δοκιμαστικών σωλήνων
- ✓ 5 δοκιμαστικοί σωλήνες
- ✓ Φασματοφωτόμετρο ορατού
- ✓ Σιφόνιο μετρήσεως 5 mL
- ✓ Σιφόνιο μετρήσεως 10 mL

Μέτρα Ασφαλείας

- ✓ Απαραίτητη η χρήση ποδιάς, γαντιών και προστατευτικών γυαλιών

2. Διαλύματα δειγμάτων -Υπολογισμός της K_F

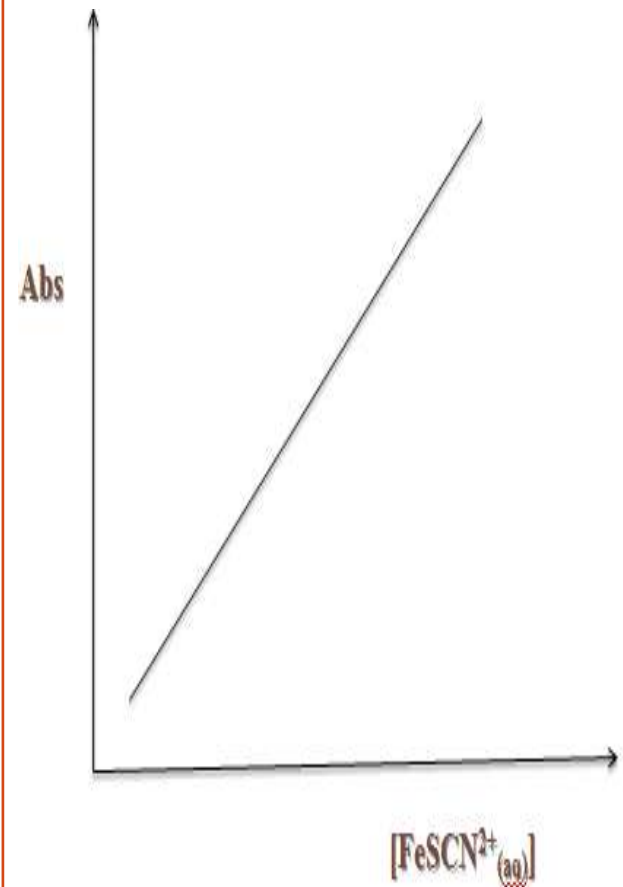
Μετρούμε την απορρόφηση μιας σειράς διαλυμάτων για τα οποία δεν είναι γνωστή η συγκέντρωση $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$:

Για αυτά τα διαλύματα, η αντίδραση

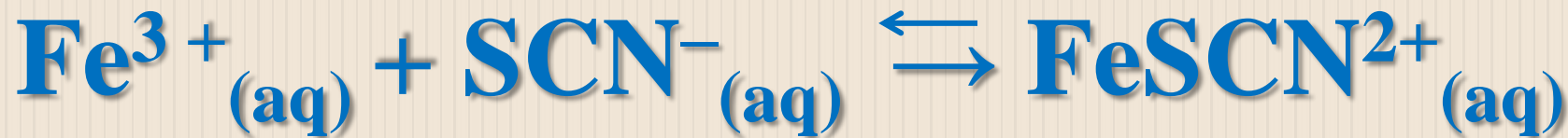


δεν θα είναι πλήρης

Μέσω της εξίσωσης της ευθείας της πρότυπης καμπύλης θα υπολογιστεί η συγκέντρωση $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$ για κάθε διάλυμα.



| | $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ | + | $\text{SCN}^{-}_{(aq)}$ | \leftrightarrow | $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$ |
|----------------------|---|---|---|-------------------|----------------------------|
| Αρχικά | $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{αρχ}}$ | | $[\text{SCN}^{-}]_{\text{αρχ}}$ | | - |
| Αντιδρούν/Παράγονται | $[\text{FeSCN}^{2+}]$ | | $[\text{FeSCN}^{2+}]$ | | $[\text{FeSCN}^{2+}]$ |
| Ισορροπία | $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{αρχ}} - [\text{FeSCN}^{2+}]$ | | $[\text{SCN}^{-}]_{\text{αρχ}} - [\text{FeSCN}^{2+}]$ | | $[\text{FeSCN}^{2+}]$ |



Θα ισχύει ότι

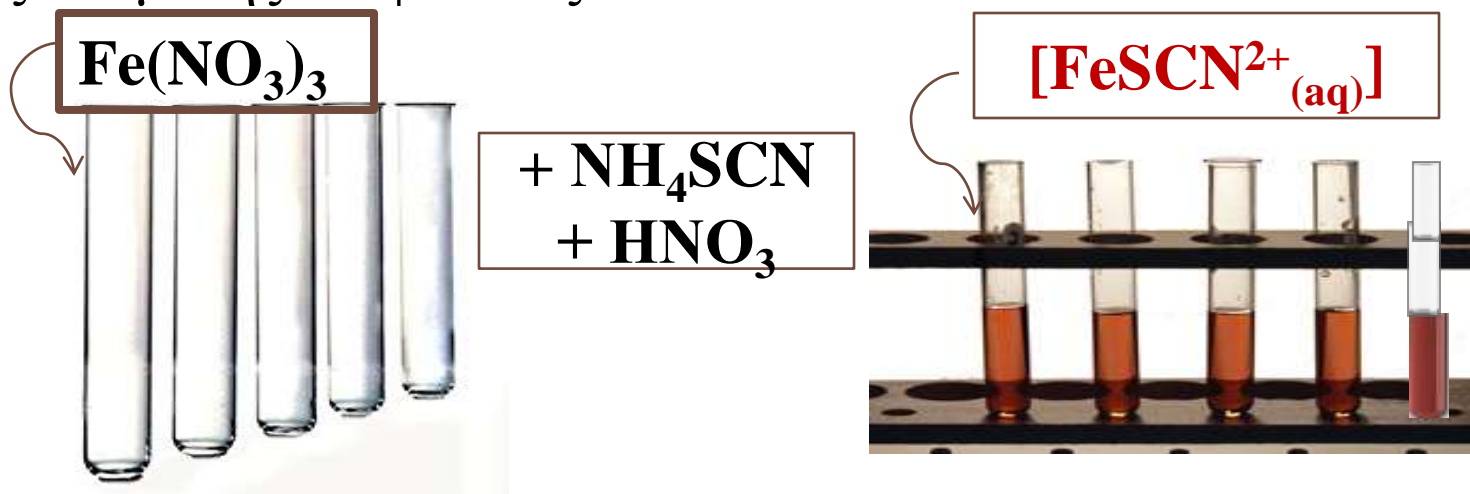
$$K_F = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{\{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{αρχ}} - [\text{FeSCN}^{2+}]\}\{[\text{SCN}^{-}]_{\text{αρχ}} - [\text{FeSCN}^{2+}]\}} \quad (\text{Σχέση 1})$$

2.1 Παρασκευή διαλυμάτων δειγμάτων

Σε πέντε δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέτουμε στον κάθε ένα

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002M (διαλυμένο σε HNO_3 0,5M)
- NH_4SCN 0,002 M ((διαλυμένο σε HNO_3 0,5M)
- HNO_3 0,5 M

Οι ακριβείς ποσότητες των a), b), c) δίνονται στον Πίνακα 3, της επόμενης διαφάνειας



Πίνακας 3

| Όγκος 0,002M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | Όγκος 0,002 M NH_4SCN | Όγκος HNO_3 0,5 M |
|---|--|-------------------------------|
|---|--|-------------------------------|

| | | |
|------|------|------|
| 5 mL | 1 mL | 4 mL |
|------|------|------|

| | | |
|------|------|------|
| 5 mL | 2 mL | 3 mL |
|------|------|------|

| | | |
|------|------|------|
| 5 mL | 3 mL | 2 mL |
|------|------|------|

| | | |
|------|------|------|
| 5 mL | 4 mL | 1 mL |
|------|------|------|

| | | |
|------|------|------|
| 5 mL | 5 mL | 0 mL |
|------|------|------|

2.2 Μέτρηση απορρόφησης δειγμάτων

Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνεται σε μήκος κύματος $\lambda = 447 \text{ nm}$



2.3 Υπολογισμός αρχικών συγκεντρώσεων $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ και $[\text{SCN}^-]$ δειγμάτων

Χρησιμοποιώντας τη
σχέση $C_1V_1=C_2V_2$

Πίνακας 4

| Όγκος 0,002M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | Όγκος 0,002 M NH_4SCN | Όγκος HNO_3 0,5 M | $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]_{\text{αρχ}}$ | $[\text{NH}_4\text{SCN}]_{\text{αρχ}}$ |
|---|---|-------------------------------|---|--|
| 5 mL | 1 mL | 4 mL | | |
| 5 mL | 2 mL | 3 mL | | |
| 5 mL | 3 mL | 2 mL | | |
| 5 mL | 4 mL | 1 mL | | |
| 5 mL | 5 mL | 0 mL | | |

2.2 Υπολογισμός της συγκέντρωσης $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}_{(\text{aq})}]$ των δειγμάτων

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση ευθείας της πρότυπης καμπύλης

Πίνακας 5

| Τιμή Απορρόφησης (Abs) $[\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}]$ | Υπολογισμός Συγκέντρωσης $[\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}]$ |
|--|--|
|--|--|

| | |
|--|--|
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

2.4 Υπολογισμός K_f

Χρησιμοποιώντας τη
Σχέση 1, (διαφάνεια 29)

Πίνακας 5

| $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]_{\text{αρχ}}$ | $[\text{NH}_4\text{SCN}]_{\text{αρχ}}$ | $[\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}]$ | K_t |
|---|--|-------------------------------------|-------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Μέσος Ορος $K_f =$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/zCourse/All_Year/Ch201/aMy_FilesLab/06Lb_Expt/03Exp_Kf_KSCN/Kf_FeSCN.pdf
- <https://www.wou.edu/las/physci/ch462/tmcolors.htm>
- <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/cchem/aqua.html>
- <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/cchem/aqua.html>
- <http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>
- <https://infohost.nmt.edu/~jaltig/FerricThiocyanate.pdf>
- <http://scc.losrios.edu/~nussl/chem401/LABS/Lab%2006%20Equilibrium%20Constant.pdf>
- <http://udel.edu/~dougr/Exp5.pdf>
- https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Equilibrium_Constants/E4%3A_Complex_Ion_Formation_Constants
- Δεληγιαννάκης Ιωάννης, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Φυσικοχημείας», Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων