

Общая химия

Строение вещества

Методическое пособие

Томск 2010

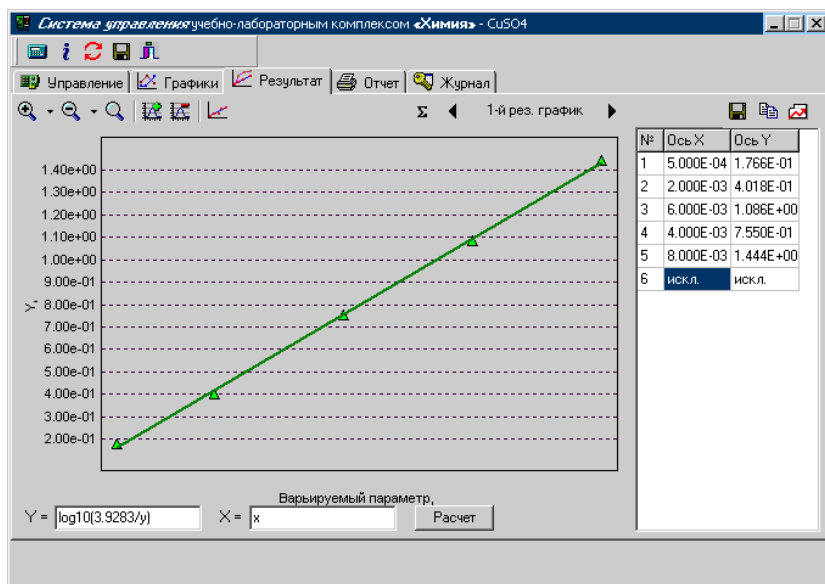
УДК 541.1
Строение вещества. Методическое пособие. — Томск: изд.
ООО «Универсальные образовательные технологии», 2010. — 39 с.

В методическом пособии рассмотрены вопросы строения атома, периодический закон, теория химической связи в молекулах и твердом теле, межмолекулярных взаимодействий, строение твердого тела. Пособие предназначено для преподавателей и студентов вузов. Пособие может также быть полезным для преподавателей химии в химических техникумах и нехимических вузов.

© Авторы, 2007 – 2010
© ООО «Универсальные образовательные технологии», 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Комплексные соединения	3
Теории химической связи в комплексных соединениях	5
<i>Электростатическая теория</i>	<i>6</i>
<i>Теория валентных связей</i>	<i>6</i>
<i>Теория кристаллического поля</i>	<i>7</i>
МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	9
Основная аппаратура. Калориметр	9
<i>Определение действительного изменения температуры в</i> <i>калориметрических опытах</i>	<i>9</i>
<i>Графический метод определения действительного изменения</i> <i>температуры</i>	<i>10</i>
Основная аппаратура. Фотоколориметр	11
<i>Метод градуировочного графика</i>	<i>12</i>
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	13
РАБОТА №1. Определение состава комплексных соединений ..	13
РАБОТА №2. Определение константы нестойкости комплексных соединений	16
РАБОТА №3. Определение концентрации комплексных соединений в растворах	20
СОДЕРЖАНИЕ	39



Определение неизвестной концентрации ионов меди

Для определения неизвестной концентрации ионов меди в растворе в мерную колбу вместимостью 25 мл вводится аликвота анализируемого раствора и разбавляется водой до метки. Раствор фотометрируется в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Перед фотометрированием анализируемого раствора определение I_0 необходимо повторить, сила тока остается прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле $A_x = \lg(I_0/I)$. По значению A_x с помощью уравнения прямой градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно в данном разделе общей химии рассматриваются вопросы строения атома, периодический закон, теория химической связи в молекулах и твердом теле, межмолекулярных взаимодействий, строение твердого тела (элементы кристаллохимии). Конечно, столь обширная тема не может быть достаточно полно отражена в одном учебном пособии. Поэтому здесь приведены основные положения теории строения атома и методов описания теории химической связи. Более подробно рассмотрены вопросы теории химической связи в комплексных соединениях и их свойств.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

По-видимому, у комплексных соединений пока ещё нет общепринятого определения. Если исходить из состава комплексных соединений, то можно использовать такое определение: *комплексным называется такое соединение, которое образуется из обычных соединений и в котором координационное число (число химических связей) центрального атома больше стехиометрической валентности этого элемента.*

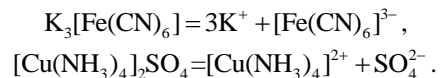
Группа частиц, окружающих центральный атом, в формулах комплексных соединений выделяется квадратными скобками. Она является катионом, анионом либо нейтральной частицей и существует как единое целое, как в кристаллической решётке, так и в растворах. Эта особенность данных соединений лежит в основе другого определения: *комплексным называется соединение, в узлах кристаллической решётки которого находится сложная частица (комплекс), состоящая из атома или иона металла (иногда неметалла), связанного с обычными молекулами или ионами, способная к существованию как единое целое и в растворах.*

В любом комплексном соединении имеется центральный элемент, который называется *комплексообразователем*. Вокруг него группируются другие молекулы, атомы или ионы, которые образуют *внутреннюю сферу* комплексного соединения и называются *лигандами*. Общее число лигандов, входящих во внутреннюю сферу, называется *координационным числом*.

Таким образом, главная составная часть комплексного соединения, которая называется *комплексом*, состоит из комплексообразователя и внутренней сферы. Комплекс может быть катионом, анионом или нейтральной частицей. В тех случаях, когда он является катионом или

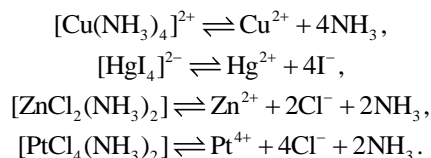
анионом, комплексное соединение содержит *внешнюю сферу* – противоположно заряженный ион.

Комплексные соединения при растворении в воде диссоциируют нацело на ионы внешней среды и комплексные ионы, например:



Ионы, образующиеся при диссоциации комплексных соединений, участвуют в ионообменных реакциях, по результатам которых можно установить координационные формулы соединений, т.е. какие ионы находятся во внутренней, а какие – во внешней сфере комплексного соединения.

Установлено, что все комплексные ионы и нейтральные комплексы незначительно диссоциируют на катионы комплексообразователя и лиганды, например:

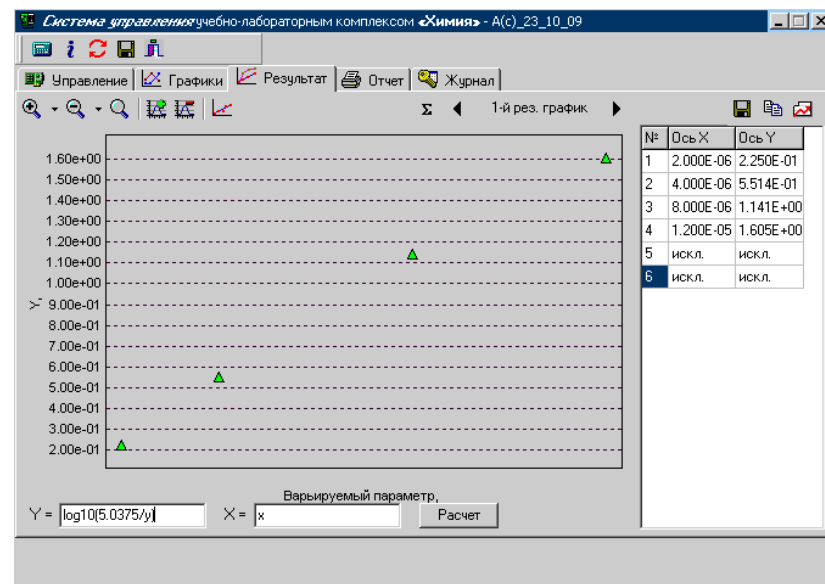


Взаимосвязь между концентрацией комплексного иона, свободных лигандов и комплексообразователя определяется константой равновесия этого обратимого процесса – константой диссоциации. Поскольку эта константа практически характеризует неустойчивость комплексного иона, она называется константой нестойкости и имеет обозначение (символ) K_n .

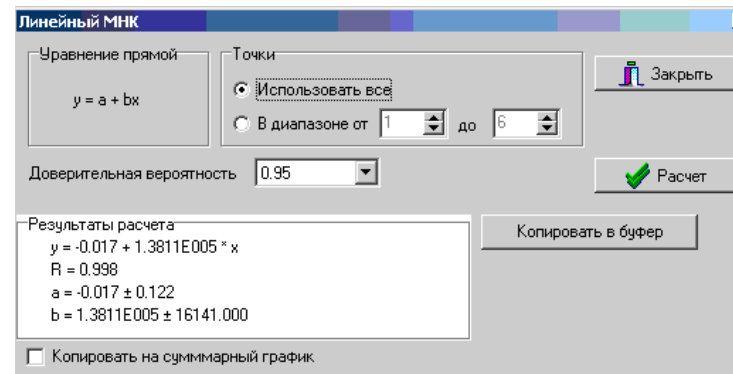
Константа нестойкости комплексных ионов – справочная величина. Например, для иона тетраамминмеди(II) и тетрагидродигидрат(II)-иона она выражается следующими уравнениями и численными значениями:

$$K_n = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2.1 \times 10^{-13}, \quad (1)$$

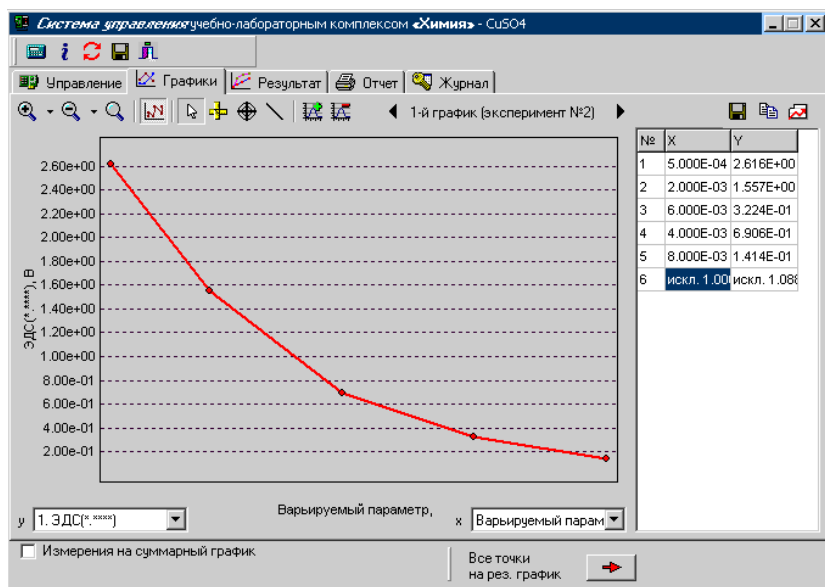
$$K_n = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]} = 1.5 \times 10^{-30}. \quad (2)$$




Для нахождения уравнения прямой описывающего градуировочный график методом МНК нажимается кнопка . Далее производится расчет параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчет».



В результате получится градуировочный график следующего вида.

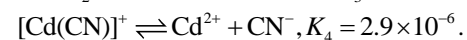
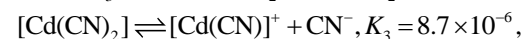
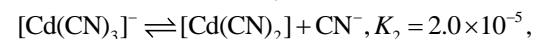
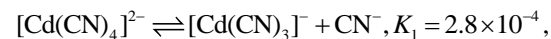


Для оценки значения оптической плотности и построения градуировочного графика необходимо передать полученные значения интенсивности на результирующий график путем нажатия кнопки . Далее рассчитывается значение оптической плотности как $A = \lg(I_0/I)$. Для этого в закладке «Результат» вводится формула для пересчета оси Y в правом нижнем углу (например, $\log_{10}(5.0375/y)$) и нажимается кнопка «Расчет».

В этих уравнениях формулы комплексообразователей, лигандов и комплексных ионов в квадратных скобках означают их молярную концентрацию в растворе.

Из уравнений константы нестойкости видно, что чем больше равновесные концентрации комплексообразователя и лигандов, тем большим является численное значение константы нестойкости. Другими словами: чем больше константа нестойкости, тем неустойчивее комплекс, и наоборот: чем меньше константа нестойкости, тем комплекс устойчивее. Устойчивость комплекса и численные значения константы нестойкости зависят от прочности химической связи между комплексообразователем и лигандами, а прочность связи – от природы этих частиц.

Процесс диссоциации комплексов является ступенчатым, т.е. лиганды отделяются не все сразу, а один за другим. Например, ступенчатая диссоциации иона тетрацианокадмия описывается следующими уравнениями:



Сопоставление численных значений констант ступенчатой диссоциации показывает, что каждый следующий ион CN^- отделяется от комплексообразователя труднее, чем предыдущий. Константа нестойкости комплекса равна произведению констант его ступенчатой диссоциации: $K_{\text{н}} = K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.4 \times 10^{-13}$. Наличие промежуточных продуктов ступенчатой диссоциации комплексов обычно не учитывается.

ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Полная необратимая диссоциация комплексных соединений при растворении в воде на комплексные ионы и ионы внешней сферы свидетельствуют о том, что связь между этими частями соединений является ионной. Частичная обратимая диссоциация комплексов, небольшие численные значения $K_{\text{н}}$ свидетельствуют о том, что связь комплексообразователя с лигандами является ковалентно-полярной с большей или меньшей степенью ионности.

Комплексные соединения, в которых связь между комплексообразователем и лигандами имеет в большей степени ионный характер, называются нормальными; соединения, в которых эти связи имеют в основном ковалентный характер, называются ковалентными. Ковалентные комплексы в водных растворах более устойчивы, они отличаются и по другим свойствам, например, поведением при нагревании.

Для объяснения химической связи между комплексообразователем и лигандами разработаны электростатическая теория, теория валентных связей, теория кристаллического поля и теория молекулярных орбиталей.

Электростатическая теория

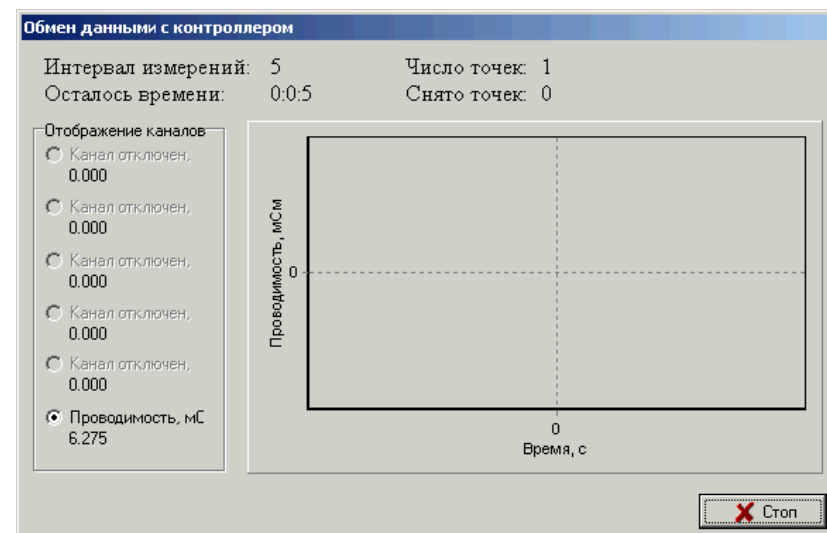
Согласно этой теории, причиной образования комплексов является электростатическое притяжение между катионом комплексообразователя и анионами – лигандами (ион – ионное взаимодействие). Если лигандами являются полярные молекулы – диполи (NH_3 , H_2O и т.п.), то идет ион-дипольное взаимодействие. В тех случаях, когда молекула-лиганд неполярная или малополярная (CO_2 , CO , и т.п.), то в электростатическом поле комплексообразователя в ней индуцируется диполь, который является причиной её притяжения к комплексообразователю.

В электростатической теории внутреннее строение комплексообразователя и лигандов не учитывается и взаимодействие между ними ограничивается лишь кулоновскими силами притяжения и отталкивания. Однако в этой теории учитываются поляризующие свойства комплексообразователя и поляризуемость лигандов, если это имеет место.


Теория валентных связей

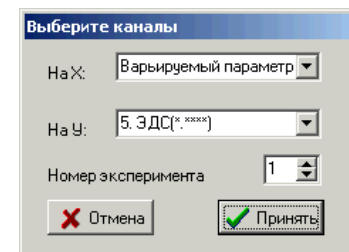
Теория валентных связей, как известно, основана на предположении о том, что химическая связь всегда является двухэлектронной связью. Это предположение распространяется и на химические связи в комплексах.

Механизм образования общих электронных пар в комплексах – донорно-акцепторный: донорами электронных пар являются лиганды, а акцептором – комплексообразователь. Это положение согласуется с составом большинства комплексных соединений: комплексообразователями являются металлы, в атомах и, в особенности, в катионах которых всегда имеются свободные орбитали, а лигандами – молекулы с неподеленными электронными парами и анионы, в которых такие неподеленные электронные пары имеются всегда.

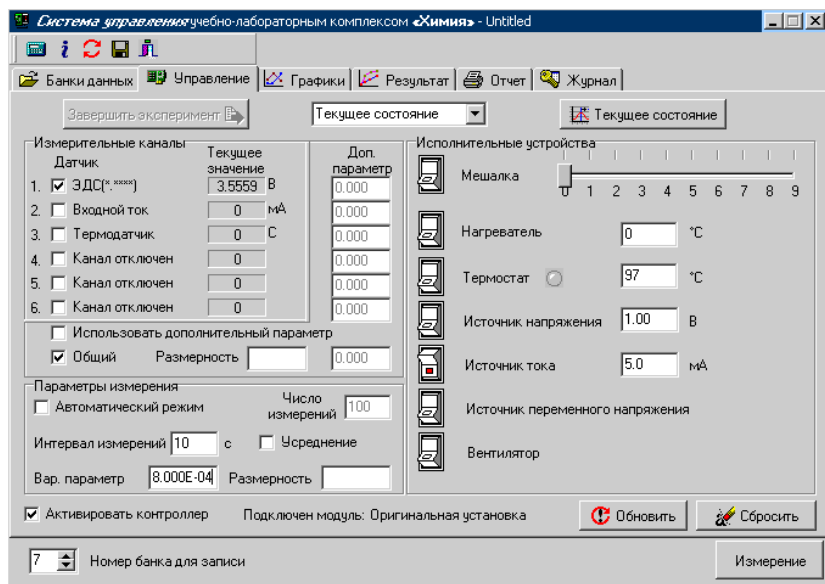


После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения интенсивности передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Выбирается для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал, в нашем случае – «1. ЭДС(*.****)».



В результате получится график следующего вида:



Далее в соответствующем поле вводится значение параметра: концентрация фотометрируемого раствора. Для каждого стандартного раствора производится измерение интенсивности светового потока путем нажатия кнопки «Измерение». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

В образовании связей комплексообразователя участвуют свободные орбитали различных энергетических подуровней, поэтому происходит их гибридизация. Наиболее прочные связи образуются в тех случаях, когда в гибридизации участвуют d-орбитали, поэтому самыми распространёнными комплексообразователями являются d-элементы. Но образование комплексных соединений возможно и тогда, когда в гибридизации участвуют только s- и p-орбитали. Теория валентных связей объясняет строение и координационные числа, а также магнитные свойства комплексных соединений.

Теория кристаллического поля

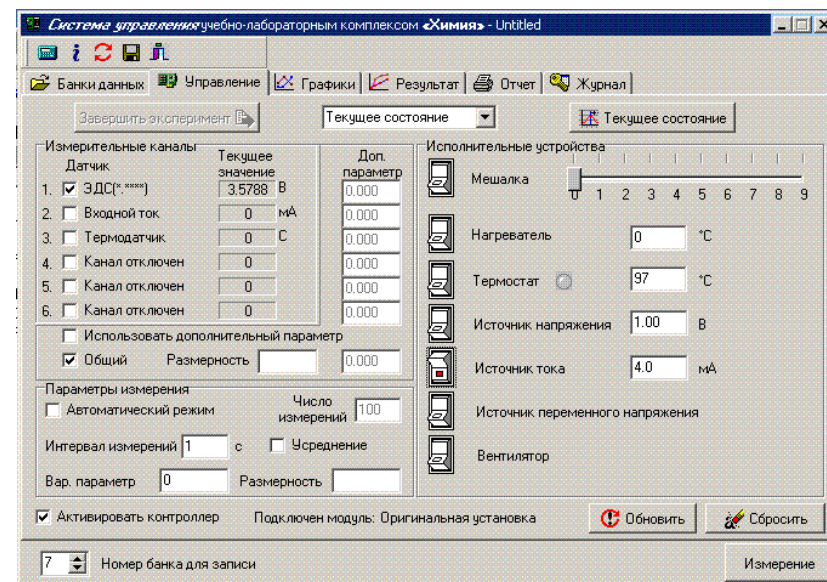
Теория кристаллического поля основана на предположении, что связи между комплексообразователями и лигандами являются, как и в электростатической теории, ионными или ионно-дипольными. Лиганды рассматриваются только как точечные заряды, не имеющие внутреннего строения. Но комплексообразователь, в отличие от электростатической теории, рассматривается на уровне его электронного строения.

В теории кристаллического поля изучаются те изменения, которые происходят в электронном строении комплексообразователя, окружённого лигандами, а также то, как отражаются эти изменения на свойствах комплексных соединений. Согласно основным представлениям теории в электростатическом поле лигандов происходит расщепление внешнего энергетического подуровня комплексообразователя. Расщеплением подуровня в квантовой механике называется явление, открытое экспериментально (эффект Штарка), когда в электростатическом поле энергия p-, d-, и f-орбиталей одного и того же энергетического подуровня становится неодинаковой, происходит расщепление соответственного подуровня. В комплексных соединениях характер расщепления внешнего энергетического подуровня комплексообразователя зависит от состава и строения соединений.

С помощью теории кристаллического поля объясняются магнитные и оптические свойства комплексных соединений и их внутренняя асимметрия. К достоинствам этой теории относится и то, что её математический аппарат является довольно простым. Однако, исходное положение теории кристаллического поля о том, что связь между комплексообразователем и лигандами является ионной, ограничивает круг комплексных соединений, к которым можно применять эту теорию. Теоретические расчёты теории кристаллического поля дают результаты, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными, только для нормальных (ионных) комплексов. Но для соединений, связи в которых

близки к ковалентным, теория кристаллического поля не может дать даже качественного объяснения явления комплексообразования.

Поэтому для объяснения свойств комплексных соединений применяются все рассмотренные теории (электростатическая, валентных связей, кристаллического поля) и, кроме того, наиболее общая теория – молекулярных орбиталей. Однако ознакомление с теорией молекулярных орбиталей выходит за рамки изучения общей и неорганической химии и, как правило, изучается в курсах квантовой химии и специальных курсах неорганической химии.



Затем стандартный раствор (начиная с наименьшей концентрации) помещается в кювету с $l = 3$ см. Кювета устанавливается в кюветное отделение модуля «Фотокolorиметр». Длину волны и силу тока остается прежней.

В ходе работы изменяется концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключается пункт «Автоматический режим» (необходимо снять галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: для всех работ рекомендуется проводить измерения через 10 с. Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «10».

Затем стандартный раствор помещается в кювету с $l = 3$ см. Кювета устанавливается в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Значение интенсивности для стандартного раствора фиксируется, и рассчитывается оптическая плотность по формуле $A = \lg(I_0/I)$. Фотометрирование стандартного раствора повторяется для остальных длин волн, учитывая, что определение I_0 повторяется каждый раз при изменении длины волны.

В качестве оптимальной выбирается та длина волны, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

Построение градуировочного графика

Готовится шесть эталонных растворов с содержанием меди (II) 0.0005, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01 моль/л. Для этого в шесть мерных колб вместимостью 25 мл вносится 0.25, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 мл стандартного раствора меди. В каждую из колб добавляется по 3 мл раствора аммиака. Растворы разбавляются дистиллированной водой до меток. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Раствор сравнения помещается в кювету с $l = 3$ см. Ручкой установки длин волн устанавливается выбранная длина волны $\lambda = 660$ нм на модуле «Фотоколориметр». В кюветное отделение модуля «Фотколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения. Далее устанавливается сила тока в столбце «Исполнительные устройства», так чтобы значение интенсивности соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности I_0 используется при расчете оптической плотности. Остальные опции в столбце «Исполнительные устройства» должны быть отключены.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА. КАЛОРИМЕТР

Для определения тепловых эффектов химических реакций, а также для измерения теплоемкости, служит специальный прибор – калориметр. Принцип любого калориметрического измерения заключается в том, что создаются условия для частичной изоляции системы от окружающей среды, в системе проводится реакция и измеряется изменение температуры при протекании химического процесса. Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью, в которой растворяют исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая взаимодействие калориметра с окружающей средой. Способы изоляции системы могут быть различные, но в данном случае применяется калориметр с изотермической оболочкой (изотермический калориметр). В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляются пробирки с исследуемыми веществами и датчик температуры. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло, называется калориметрической системой. Поглощение или выделение тепла приводит к изменению температуры. По изменению температуры, рассчитывают тепловые эффекты различных процессов или теплоемкости.

Определение действительного изменения температуры в калориметрических опытах

Измерение температуры является основой любого калориметрического опыта. В ходе калориметрических измерений, проводимых в изотермическом калориметре, всегда происходит теплообмен с окружающей средой. В результате чего *всегда* наблюдаются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурой начала и конца изучаемого процесса *всегда* отличается от изменения температуры процесса, определяемого в условиях исключающих тепловые потери. Поэтому при проведении калориметрических измерений, прежде всего, необходимо оценить величину тепловых потерь. Определение изменения температуры в изотермической калориметрии возможно графическим способом.

Графический метод определения действительного изменения температуры

Получение температурных данных

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 5 минут). Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температуры. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают законченным. Перемешивание жидкости мешалкой облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

Обработка полученных данных

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура – время. График имеет следующий вид:

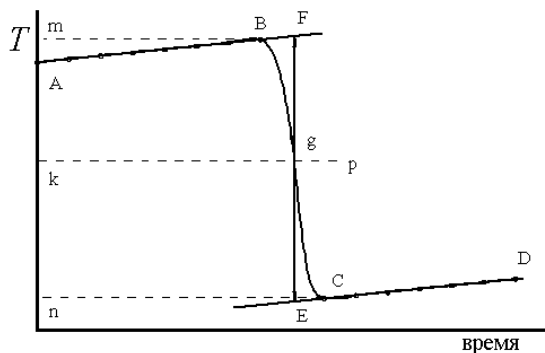
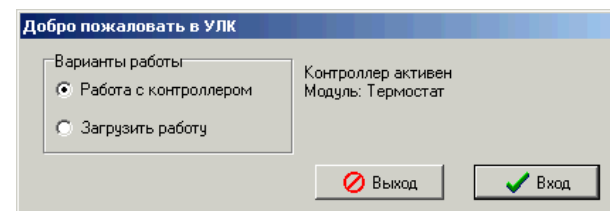
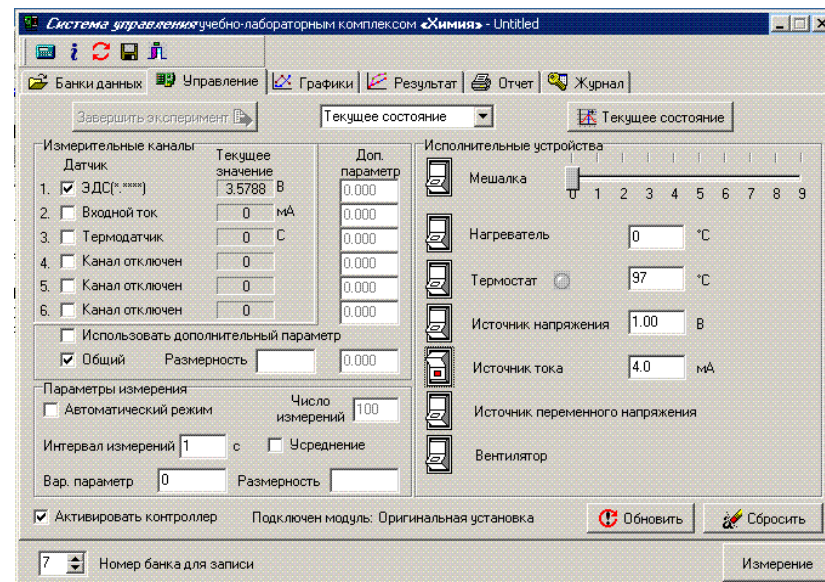


Рис. 1. График зависимости температуры от времени

Время, относящееся к участку AB , называется начальным периодом, BC – главным периодом, CD – конечным. Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая пер-



После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение интенсивности светового потока в условных единицах). Далее необходимо установить значение силы тока в столбце «Исполнительные устройства», так чтобы значение интенсивности соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности I_0 будет использовано при расчете оптической плотности. Остальные опции в столбце «Исполнительные устройства» должны быть отключены.



остаётся прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле $A_x = \lg(I_0/I)$. По значению A_x с помощью уравнения прямой градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

Определение концентрации катионов Cu^{2+} в виде аммиачного комплекса методом фотоколориметрии

Методика фотоколориметрического определения катионов меди основана на измерении светопоглощения медно-аммиачного комплекса, имеющего полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}}=610$ нм и $\varepsilon_{\text{max}}=1.0 \times 10^2$. Определению мешают ионы металлов, образующие окрашенные комплексы с аммиаком, например, кобальт и никель, или малорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего влияния элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

Определение рабочей длины волны

Для этого измеряется оптическая плотность раствора с наибольшей концентрацией в зависимости от длины волны. Готовят раствор с содержанием меди (II) 0.01 М. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 мл вносится 5 мл стандартного раствора меди. Затем в колбу добавляют 3 мл раствора аммиака. Раствор разбавляют дистиллированной водой до метки. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Раствор сравнения помещается в кювету с $l = 1$ см. Ручкой установки длин волн устанавливается наименьшая длина волны λ на модуле «Фотоколориметр». В кюветное отделение модуля «Фотколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения.

Модуль «Фотоколориметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером. Контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ-порта и включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Фотоколориметр». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

вой ложится на прямую CD . Точки B и C проецируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии BC зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА. ФОТОКОЛОРИМЕТР

Фотоколориметр предназначен для измерения светопоглощения окрашенных растворов в полихроматическом пучке света в видимой области спектра (400–660 нм). Важнейшими частями фотоколориметра являются: источник излучения, монохроматор, кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения, приемник излучения, измерительное или регистрирующее устройство. Принцип работы фотоколориметра основан на измерении интенсивности светового потока прошедшего через кювету с исследуемым раствором. Прибор выполнен по однолучевой схеме, когда поток излучения проходит поочередно через кюветы с раствором сравнения и исследуемым раствором.

Фотометрическое определение состоит из двух частей:

1. Переведение определяемого компонента в поглощающее электро-магнитные колебания соединение (окрашенное соединение).
2. Измерение интенсивности поглощения электромагнитных колебаний раствором полученного соединения.

При оценке изменения интенсивности светового потока, проходящего через слой светопоглощающего вещества, необходимо учесть потери света на отражение и рассеяние. Для этого сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор, и раствор сравнения.

При прохождении излучения через раствор светопоглощающего вещества поток излучения ослабляется. Понижение интенсивности зависит от концентрации поглощающего вещества и длины пути, прохо-

димого потоком. Эта зависимость выражается законом Бугера—Ламберта—Бера.

Обозначим интенсивность падающего потока света как I , I_0 – интенсивность потока света, прошедшего через раствор. Величину I/I_0 называют пропусканием и обозначают T ($0 \leq T \leq 1$). Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью A . Для абсолютно прозрачного раствора $A = 0$, для абсолютно непрозрачного – $A \rightarrow \infty$.

Уменьшение интенсивности излучения при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера. На практике для определения концентрации окрашенных растворов наиболее широко применяется метод градуировочного графика.

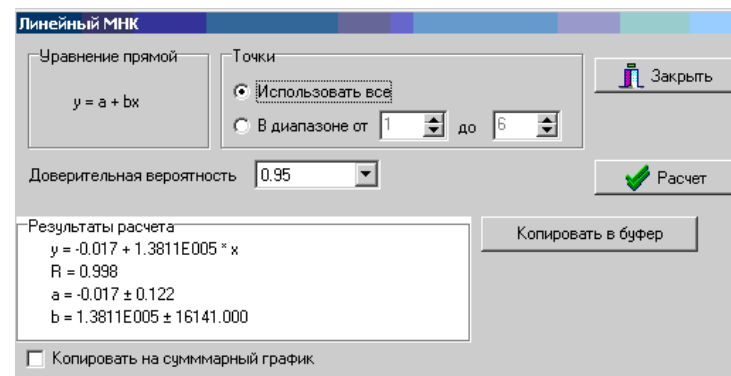
Метод градуировочного графика

В соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат.

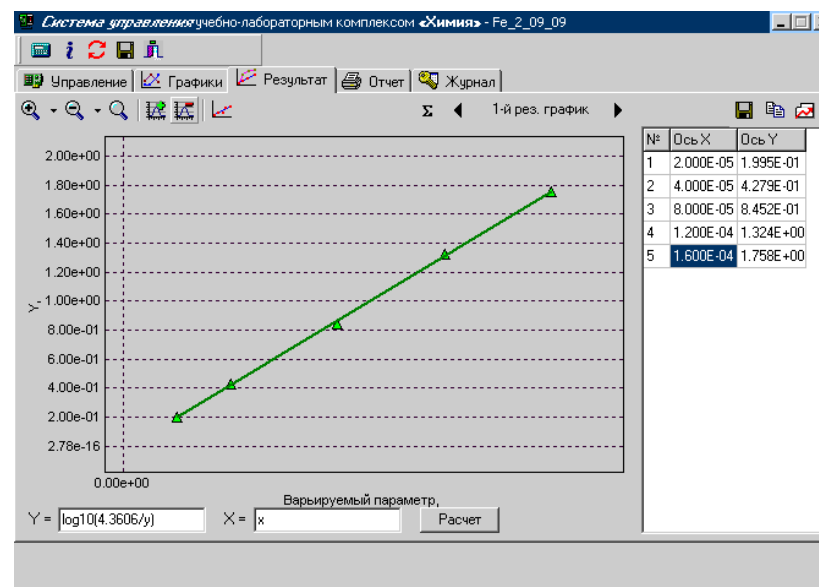
Готовят серию из 5–10 стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют оптическую плотность в оптимальных условиях при выбранных длине волны и толщине слоя.

Необходимо, чтобы выбранный интервал концентраций соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов.

По полученным результатам строят график зависимости $A = f(c)$. При соблюдении основного закона светопоглощения график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора в тех же условиях, что и для стандартных образцов, и находят по градуировочному графику его концентрацию.

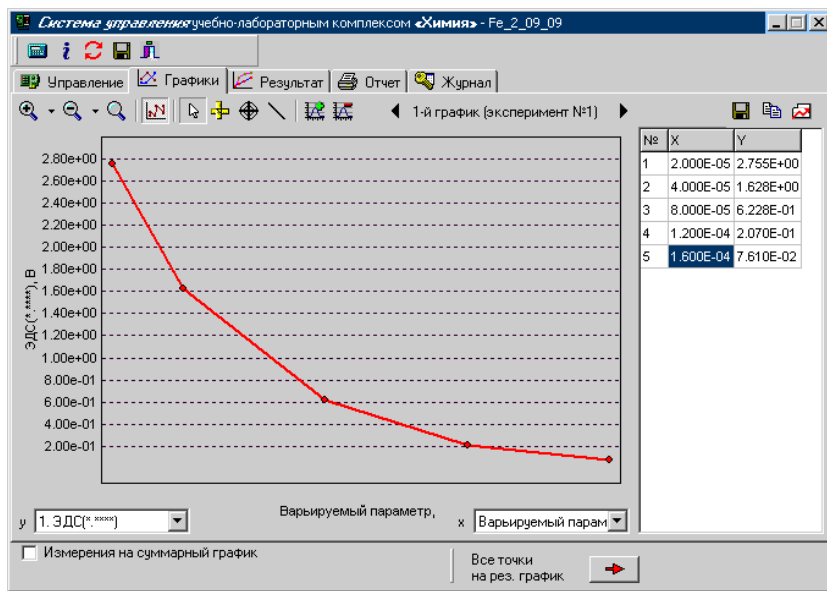


В результате получится градуировочный график следующего вида.



Определение неизвестной концентрации ионов железа

Для определения неизвестной концентрации ионов железа в растворе в мерную колбу вместимостью 25.0 мл вводят аликвоту анализируемого раствора и разбавляют водой до метки. Перед фотометрированием анализируемого раствора определение I_0 повторяется, сила тока



Для оценки оптической плотности и построения градуировочного графика полученные значения интенсивности передаются на результирующий график путем нажатия кнопки . Далее рассчитывается значение оптической плотности как $A = \lg(I_0/I)$. Для этого в закладке «Результат» вводится формула для пересчета оси Y в правом нижнем углу (например, $\log_{10}(5.0375/y)$) и нажимается кнопка «Расчет».

Для нахождения уравнения прямой описывающего градуировочный график методом МНК нажимается кнопка . Далее производится расчет параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчет».

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РАБОТА №1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель

Определить состав комплексного соединения методом потенциометрии.

Задачи

1. Измерить значение ЭДС приготовленных растворов.
2. Рассчитать значение функции закомплексованности.
3. Построить зависимость функции закомплексованности от концентрации KI в координатах $\lg \Phi - \lg c_{0,KI}$.
4. По тангенсу угла наклона определить состав комплекса.

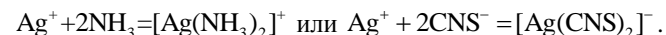
Приборы и реактивы

1. Общелабораторный модуль в комплекте с двумя стаканчиками на 50 мл, серебряным и хлоридсеребряным электродами.
2. Растворы: KI 2.0 моль/л, KNO_3 2.0 моль/л, $AgNO_3$ 0.5 моль/л, KCl 0.1 моль/л.
3. Мерный цилиндр, дистиллированная вода.

Обоснование

Сольватированные катионы металлов в водных и неводных растворах способны образовывать комплексные соединения с анионами или молекулами: $M + nL = ML_n$, где M и L – катионы металла и лиганда (заряды для простоты опущены).

Например,



Равновесный состав комплексов зависит от природы ионов и их концентраций. Устойчивость внутренней сферы комплексных соединений может быть количественно оценена величиной константы равновесия, которую называют константой устойчивости или обратной кон-

станте устойчивости – константой нестойкости. Общую (полную) константу равновесия записывают в виде

$$K = \frac{c_{ML_n}}{c_M c_L^n}, \quad (3)$$

где c_{ML_n} , c_M , c_L – равновесные концентрации веществ.

Например, для комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ константа устойчивости равна:

$$K = \frac{c_{[Ag(CN)_2]^-}}{c_{Ag^+} c_{CN^-}^2}, \quad (4)$$

а константа нестойкости:

$$K_H = \frac{c_{Ag^+} c_{CN^-}^2}{c_{[Ag(CN)_2]^-}}. \quad (5)$$

Для характеристики глубины протекания процесса комплексообразования используют, так называемую, функцию закомплексованности:

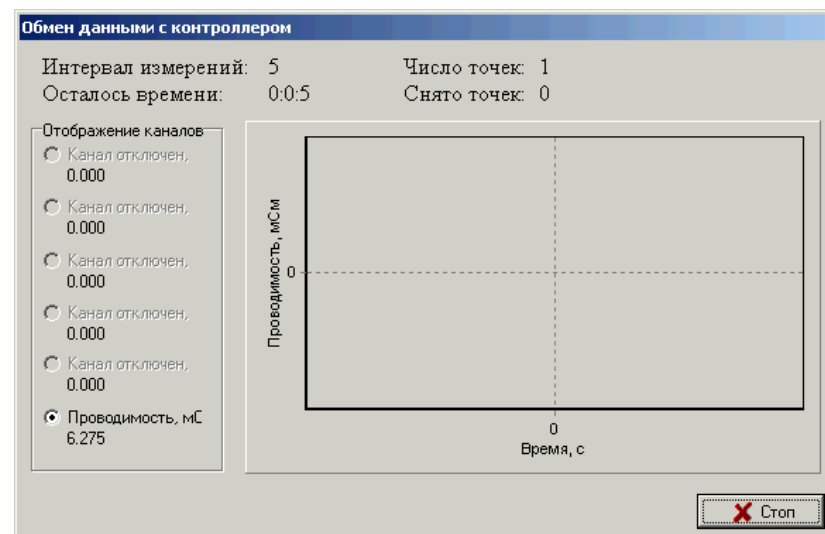
$$\Phi = \frac{c_{0,M}}{c_M}, \quad (6)$$

где c_M – равновесная концентрация ионов металла (концентрация ионов металла, не вошедших в комплексный ион), $c_{0,M}$ – начальная (общая) концентрация ионов металла.


Порядок выполнения работы

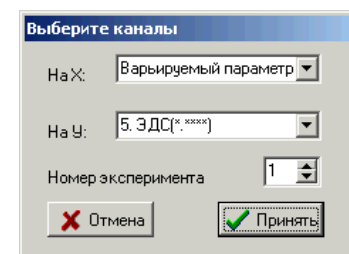
Предварительно, за 2–2.5 ч до начала измерений, готовятся растворы. В шесть мерных колбочек емкостью 50 мл наливается по 1 мл раствора нитрата серебра и указанный объем раствора иодида калия (0, 25, 28, 34, 36, 40 мл), затем доводят до метки дистиллированной водой. Ионная сила всех растворов одинакова и равна 1.96.

Тщательно вымытые стаканчики объемом 50 мл устанавливают в штатив модуля. В один из стаканчиков устанавливают серебряный электрод и термодатчик, а хлорид-серебряный электрод сравнения с постоянным значением электродного потенциала устанавливают в другой, и соединяют их солевым мостиком. Серебряный электрод тщательно

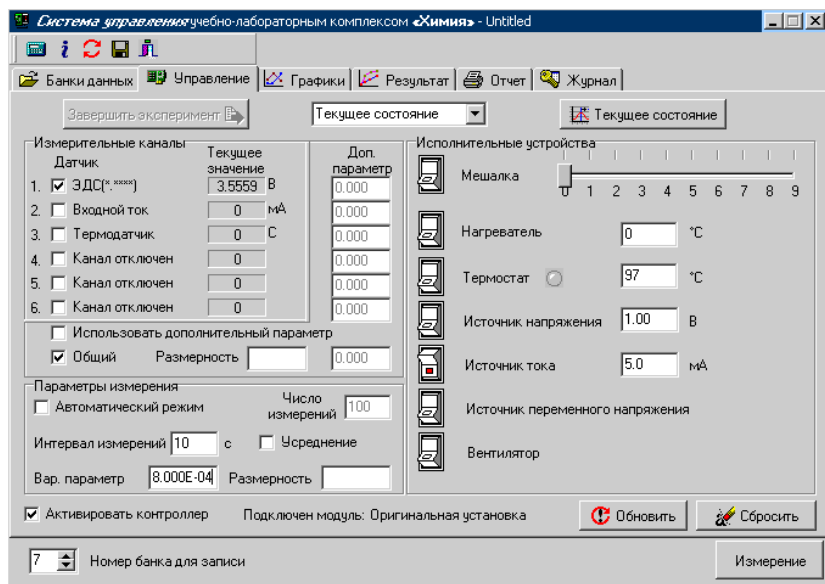


После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения интенсивности передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Выбирается для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал, в нашем случае – «1. ЭДС(*.****)».



В результате получится график следующего вида:



Далее в соответствующем поле вводится значение параметра: концентрация фотометрируемого раствора. Для каждого стандартного раствора производится измерение интенсивности светового потока путем нажатия кнопки «Измерение». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

очищают лезвием или тонкой наждачной бумагой и промывают дистиллированной водой.

В стаканчик с хлорид-серебряным электродом наливают раствор хлорида калия с концентрацией 0.1 моль/л. В стаканчик с серебряным электродом наливают 20 мл раствора с известной концентрацией ионов серебра и без комплексообразователя.

Электроды подключаются к положительному и отрицательному входам общелабораторного модуля $E_{вх}$. Модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал между измерениями «Инт: 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш цифровой клавиатуры. Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение. После установки значения выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные автоматически записываются в первый банк данных (устанавливается «Nэксп.: 1»).

После установления равновесия (3–5 мин) производят измерение ЭДС данного гальванического элемента. Измеренное значение ЭДС используется для расчета.

Для начала измерений нажимается клавиша «ENTER», при наведенной на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼»). Через 5 с после нажатия клавиши «Пуск» модуль сохранит измеренное значение ЭДС составленного гальванического элемента.

При необходимости просмотра данных эксперимента нажатием клавиши «5» выбирается окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

Затем каждый из приготовленных растворов поочередно наливается в стаканчик, устанавливаются электроды и снова измеряется ЭДС составленного гальванического элемента.

По окончании эксперимента рассчитываются величины Φ , соответствующие разным значениям концентрации иодида калия и строится график в координатах $\lg \Phi - \lg c_{0, KI}$. По тангенсу угла наклона прямой определяется состав комплекса (n).

РАБОТА №2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель

Определить константу нестойкости комплексного соединения методом потенциометрии.

Задачи

1. Измерить значение ЭДС приготовленных растворов.
2. Рассчитать значение функции закомплексованности.
3. Построить зависимость функции закомплексованности от концентрации KI в координатах $\lg \Phi - \lg c_{0, KI}$.
4. По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат определить константу нестойкости.

Приборы и реактивы

1. Общелабораторный модуль в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл), серебряным и хлоридсеребряным электродами.
2. Растворы: KI 2.0 моль/л, KNO₃ 2.0 моль/л, AgNO₃ 0.5 моль/л, KCl 0.1 моль/л.
3. Мерный цилиндр, дистиллированная вода.

Обоснование

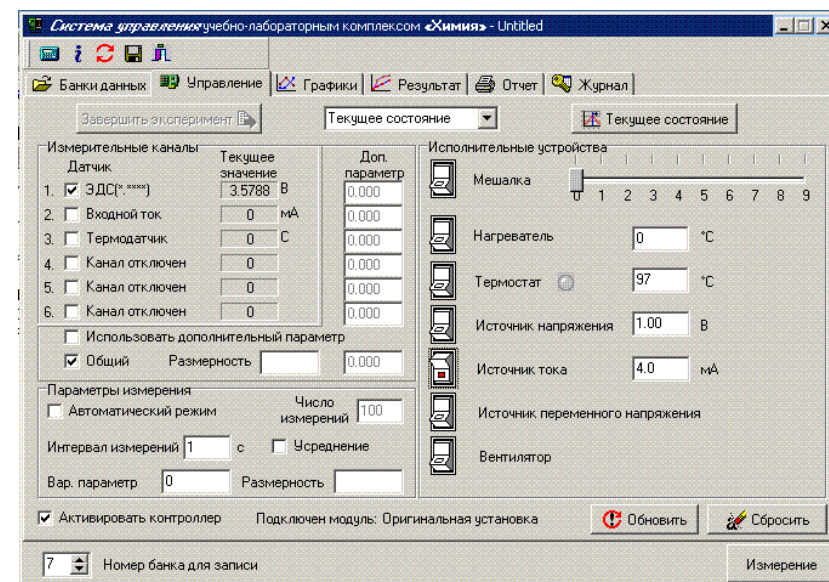
Для определения состава и константы устойчивости комплексного иона можно использовать метод потенциометрии, так как этот метод позволяет определить изменение равновесной концентрации ионов металла, происходящее при комплексообразовании. Для определения полной константы устойчивости и состава комплекса в растворах иодида серебра составляется гальванический элемент:



где Cl⁻|AgCl|Ag – хлорид-серебряный электрод сравнения с постоянным значением электродного потенциала.

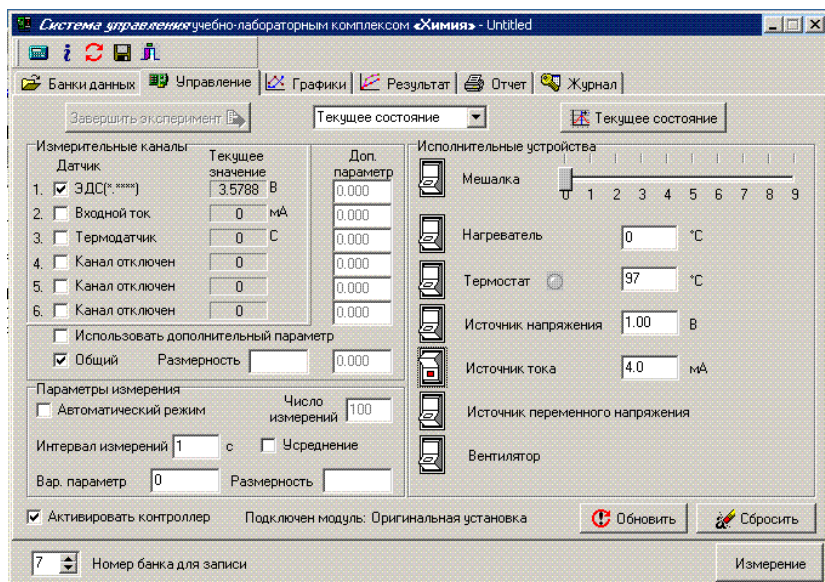
Константу устойчивости определяют в растворах с большой и постоянной ионной силой, создаваемой посторонним электролитом – фо-

ром сравнения. Далее устанавливается сила тока в столбце «Исполнительные устройства», так чтобы значение интенсивности соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности I_0 будет использовано при расчете оптической плотности. Остальные опции в столбце «Исполнительные устройства» должны быть отключены.



Затем стандартный раствор (начиная с наименьшей концентрации) помещается в кювету с $l = 1$ см. Кювета устанавливается в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Длина волны и сила тока остается прежней.

В ходе работы изменяется концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключается пункт «Автоматический режим» (необходимо снять галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: для всех работ рекомендуется проводить измерения через 10 с. Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «10».



Стандартный раствор помещается в кювету с $l = 3.0$ см. Кювета устанавливается в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Далее фиксируется значение интенсивности для стандартного раствора I и рассчитывается оптическая плотность по формуле $A = \lg(I_0/I)$. Фотометрирование стандартного раствора повторяется для остальных длин волн, учитывая, что определение I_0 необходимо повторять каждый раз при изменении длины волны.

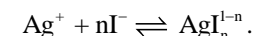
В качестве оптимальной выбирают ту длину волны, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

Построение градуировочного графика

Готовятся пять эталонных растворов с содержанием железа (III) 2.0×10^{-5} , 4.0×10^{-5} , 8.0×10^{-5} , 1.2×10^{-4} , 1.6×10^{-4} моль/л. Для этого в пять мерных колб вместимостью 25 мл вносятся 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 мл стандартного раствора железа. В каждую из колб добавляется по 1 мл HNO_3 (1:1), затем последовательно по 4 мл KCNS . Растворы разбавляются дистиллированной водой до меток. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Раствор сравнения помещается в кювету с $l = 1$ см. Ручкой установки длин волн устанавливается выбранная длина волны $\lambda = 660$ нм на модуле «Фотоколориметр». В кюветное отделение модуля «Фотоколориметр» устанавливается кювета с раство-

ном. Если ионная сила фона превосходит ионную силу реагентов, то образование комплексов не влияет на ионную силу раствора и коэффициенты активности остаются постоянными. В этих условиях константа устойчивости зависит от отношения концентраций реагентов.

Равновесие процесса комплексообразования в растворах иодида серебра может быть записано следующим образом:



Полная константа устойчивости в растворе с большой ионной силой равна:

$$K = \frac{c_{\text{AgI}_n^{1-n}}}{c_{\text{Ag}^+} c_{\text{I}^-}^n} \quad (7)$$

При проведении эксперимента концентрации лиганда примерно на два порядка превышают концентрацию серебра c_{Ag^+} . Тогда концентрация комплексного иона равна:

$$c_{\text{AgI}_n^{1-n}} \approx c_{0,\text{Ag}^+} \approx c_{\text{AgNO}_3}, \quad (8)$$

равновесная концентрация лиганда:

$$c_{\text{I}^-} \approx c_{0,\text{I}^-} \approx c_{0,\text{KI}}, \quad (9)$$

а константа устойчивости:

$$K = \frac{c_{0,\text{Ag}^+}}{c_{\text{Ag}^+} c_{0,\text{KI}}^n} \quad (10)$$

С учетом выражения (8) уравнение (10) можно записать в следующем виде:

$$K = \frac{\Phi}{c_{0,\text{KI}}^n}, \quad (11)$$

$$\lg K = \lg \Phi - n \lg c_{0,\text{KI}} \quad (12)$$

Используя эти уравнения можно определить константу устойчивости и состав комплексного иона. Запишем уравнение (12) в виде:

$$\lg \Phi = \lg K + n \lg c_{0, \text{KI}} \quad (13)$$

Это уравнение прямой линии. В нашем случае:

$$\Phi = \frac{c_{0, \text{Ag}^+}}{c_{\text{Ag}^+}} \quad (14)$$

определяемая величина, так как c_{0, Ag^+} определяется концентрацией AgNO_3 , а c_{Ag^+} определяется из потенциометрических измерений. ЭДС данного гальванического элемента равна:

$$E = E_{\text{xc}} - E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ - b \lg c_{\text{Ag}^+} = E' - b \lg c_{\text{Ag}^+} \quad (15)$$

Отсюда

$$\lg c_{\text{Ag}^+} = \frac{(E' - E)}{b}, \quad (16)$$

Тогда, рассчитав величины Φ , соответствующие разным значениям концентрации KI, можно построить график в координатах $\lg \Phi - \lg c_{0, \text{KI}}$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции прямой, даст значение $\lg K$, а тангенс угла наклона – даст значение n .

Функцию закомплексованности Φ можно вычислить и иначе. По экспериментальным данным находят значение:

$$\lg c_{\text{Ag}^+} = (E' - E) / b, \quad (17)$$

где E' – ЭДС гальванического элемента при отсутствии лиганда (но с фоном), а E – ЭДС в присутствии лиганда. Тогда:

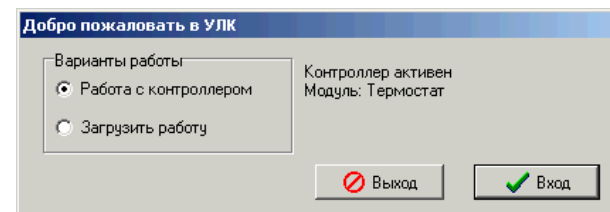
$$\Delta E = b \lg c_{0, \text{Ag}^+} - b \lg c_{\text{Ag}^+} = b \lg \Phi, \quad (18)$$

$$\lg \Phi = \frac{\Delta E}{b}. \quad (19)$$

Порядок выполнения работы

Предварительно, за 2 – 2.5 ч до начала измерений, готовятся растворы. В шесть мерных колбочек емкостью 50 мл наливается по 1 мл раствора нитрата серебра и указанный объем раствора иодида калия (0,

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения интенсивности светового потока в условных единицах). Далее необходимо установить значение силы тока в столбце «Исполнительные устройства», так чтобы значение интенсивности соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности I_0 будет использовано при расчете оптической плотности. Остальные опции в столбце «Исполнительные устройства» должны быть отключены.

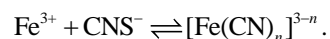
$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc} \text{ или } -\lg T = A = \varepsilon lc, \quad (21)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, моль/м²; l – толщина поглощающего слоя, м; c – концентрация раствора, моль/м³.

Порядок выполнения работы

Определение концентрации катионов Fe³⁺ в виде роданидного комплекса методом фотоколориметрии

Метод основан на взаимодействии Fe(III) в сильноокислой среде с роданид-ионами с образованием комплексного соединения, окрашенного в кроваво-красный цвет:



Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов. Чувствительность метода 0.05–1 мг/л ионов.

В зависимости от концентрации роданида и кислотности среды Fe(III) может образовывать различные комплексы состава $[\text{Fe}(\text{CNS})_n]^{3-n}$, где ($n = 1\div 6$). Обычно добавляют большой избыток роданида (при этом в растворе преимущественно образуется комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^-$).

Определение рабочей длины волны

Для этого измеряется оптическая плотность раствора с наибольшей концентрацией в зависимости от длины волны. Готовится раствор с содержанием железа (III) 1.6×10^{-4} М. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 мл вносится 0.25 мл стандартного раствора железа. Затем в колбу добавляется 1 мл HNO₃ (1:1) и 4 мл раствора KCNS. Раствор разбавляется дистиллированной водой до метки. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Приготовленный раствор сравнения помещается в кювету с $l = 1.0$ см. Ручкой установки длин волн устанавливается наименьшая длина волны λ на модуле «Фотоколориметр». В кюветное отделение модуля «Фотоколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения.

Модуль «Фотоколориметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью COM-порта. Контроллер включается в сеть.

25, 28, 34, 36 и 40 мл), затем доводят до метки дистиллированной водой. Ионная сила всех растворов одинакова и равна 1.96.

Тщательно вымытые стаканчики объемом 50 мл устанавливают в штатив модуля. В один из стаканчиков устанавливают серебряный электрод и термодатчик, а хлорид-серебряный электрод сравнения с постоянным значением электродного потенциала устанавливают в другой и соединяют их солевым мостиком. Серебряный электрод тщательно очищают лезвием или тонкой наждачной бумагой и промывают дистиллированной водой.

В стаканчик с хлоридсеребряным электродом наливают раствор хлорида калия с концентрацией 0.1 моль/л. В стаканчик с серебряным электродом наливают 20 мл раствора с известной концентрацией ионов серебра и без комплексообразователя.

Электроды подключаются к положительному и отрицательному входам общелабораторного модуля «Е_{вх}». Модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «ENTER».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал между измерениями «Инт: 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш цифровой клавиатуры. Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «ENTER», изменить выбранное значение. После установки значения выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «ENTER». Данные автоматически записываются в первый банк данных (устанавливается «Nэксп.: 1»).

После установления равновесия (3–5 мин) производят измерение ЭДС данного гальванического элемента. Измеренное значение ЭДС используется для расчета.

Для начала измерений нажимается клавиша «ENTER», при наведенной на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼»). Через 5 с после нажатия клавиши «Пуск» модуль сохранит измеренное значение ЭДС составленного гальванического элемента.

При необходимости просмотра данных эксперимента нажатием клавиши «5» выбирается окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «ENTER» номер точки будет изменяться.

Затем каждый из приготовленных растворов поочередно наливают в стаканчик, устанавливают электроды и снова измеряется ЭДС составленного гальванического элемента.

По окончании эксперимента рассчитываются величины Φ , соответствующие разным значениям концентрации иодида калия и строится график в координатах $\lg\Phi - \lg c_{0, \text{KI}}$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой, определяется константа устойчивости комплексного соединения.

РАБОТА №3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Цель

Определить концентрацию комплексных соединений меди (II) и железа (III) в растворе.

Задачи

1. Определить содержание ионов меди в виде аммиачного комплекса.
2. Определить содержание ионов железа в виде роданидного комплекса.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный модуль в комплекте с центральным контроллером и модулем «Фотоколориметр».
2. Раствор сульфата меди 0.05 моль/л.
3. Стандартный раствор соли Fe(III) ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 0.002 моль/л.
4. Дистиллированная вода.
5. Аммиак, 12%-й раствор.
6. Раствор роданида аммония (или калия), 10%.
7. Азотная кислота разбавленная 1:1.
8. Мерные колбы объемом 25 мл.
9. Набор кювет 1 см и 3 см.
10. Пипетки градуированные емкостью 1, 2 и 5 мл.

Обоснование

Большинство комплексных соединений d-переходных металлов окрашены, в силу расщепления d-подуровня в поле лигандов. В зависимости от типа лиганда, силы поля и окружения, величина расщепления может иметь различные значения и, как следствие этого, появляются различные спектры поглощения комплексных соединений в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Эта особенность часто используется в аналитической практике для определения содержания ионов переходных металлов. К числу таких распространенных методов можно отнести фотоколориметрический способ определения ионов меди (II) и ионов железа (III) в виде аммиачного и роданидного комплекса, соответственно.

Комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ придает раствору насыщенную синюю окраску, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ окрашивает раствор в интенсивный красный цвет. Причем насыщенность окраски раствора определяется именно содержанием в растворе комплексных ионов.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают фотометрический и спектрофотометрический методы. В основе фотометрического метода анализа лежит избирательное поглощение электромагнитных излучений различных участков спектра атомом, ионом или молекулой анализируемого вещества. При прохождении излучения через раствор светопоглощающего вещества поток излучения ослабляется. Понижение интенсивности зависит от концентрации поглощающего вещества и длины пути, проходящего потоком. Эта зависимость выражается законом Бугера — Ламберта — Бера.

Обозначим интенсивность падающего потока света как I , I_0 — интенсивность потока света, прошедшего через раствор. Величину I/I_0 называют пропусканием и обозначают T ($0 \leq T \leq 1$).

Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью A :

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (20)$$

Для абсолютно прозрачного раствора $A = 0$, для абсолютно непрозрачного — $A \rightarrow \infty$.

Уменьшение интенсивности излучения при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера: