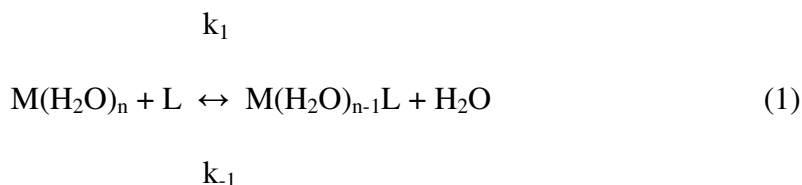


8. Trwałość termodynamiczna i kinetyczna

związków kompleksowych

Tworzenie związku kompleksowego w roztworze wodnym następuje poprzez wymianę cząsteczek wody w akwakompleksie $[M(H_2O)_n]^{m+}$ na inne ligandy, L. Reakcję wymiany można przedstawić schematycznie:



Dla uproszczenia pominięto ładunki jonów oraz przyjęto, że ligand zajmuje jedno miejsce koordynacyjne. Stan równowagi powyższej reakcji ustali się, gdy szybkość reakcji przebiegającej w prawą stronę zrówna się z szybkością reakcji odwrotnej

$$k_1[M(H_2O)_n][L] = k_{-1}[M(H_2O)_{n-1}L] \quad (2)$$

Przy założeniu takiej samej wartości współczynników aktywności jonów, stała równowagi K_1 zwana stopniową stałą tworzenia (trwałości) związana jest ze stałymi szybkości k_1 i k_{-1} zależnością

$$K_1 = \frac{[M(H_2O)_{n-1}L]}{[M(H_2O)_n][L]} = k_1/k_{-1} \quad T, I = \text{const} \quad (3)$$

gdzie: T- temperatura,

I – siła jonowa.

Trwałość kompleksu jest pojęciem termodynamicznym i określa tendencję związku lub jonu do występowania w roztworze w stanie równowagi. Miarą jej jest wartość K, związana z entalpią swobodną układu (ΔG^0) zależnością

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

Im wyższa wartość K, tym związek jest trwalszy. Wartości stopniowych stałych trwałości (K_n) na ogół maleją wraz ze wzrostem liczby podstawionych ligandów (tabela 8.1).

W niektórych przypadkach następuje załamanie tej tendencji z powodu zmiany liczby koordynacji, specjalnego efektu sterycznego lub zmiany struktury elektronowej jonu centralnego. Przykładem mogą być kompleksy żelaza(II) z fenantroliną (tabela 8.1), dla których wartości K_3 jest o pięć rzędów wielkości większa od wartości K_2 . Efekt ten związany

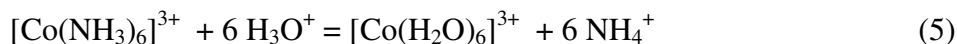
jest ze zmianą struktury elektronowej żelaza z $t_{2g}^4 e_g^2$ w jonie $[\text{Fe}(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ na t_{2g}^6 w jonie $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$.

Tabela 8.1. Zestawienie stopniowych stałych tworzenia wybranych związków kompleksowych w temperaturze 25°C.

Jon	Ligand	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄
Fe ²⁺	fen	5,9	5,2	10,2	-
Cu ²⁺	en	10,55	9,05	-	-
Ni ²⁺	en	7,66	6,40	4,55	-
Cr ³⁺	EDTA	23	-	-	-
Fe ³⁺	SCN ⁻	2,3	1,9	1,4	0,8
	EDTA	25,1	-	-	-

Trwałość kinetyczna określa tendencję do wymiany ligandów w wewnętrznej sferze koordynacyjnej. Jej miarą jest stała szybkości reakcji, k. Kompleksy, dla których wymiana ligandów zachodzi wolno, nazywamy biernymi, natomiast te, które wymieniają ligandy szybko, nazywamy labilnymi.

Różnica pomiędzy biernością i trwałością może być przedstawiona na przykładzie jonów $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ i $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Jon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ może istnieć w kwaśnym roztworze wodnym przez wiele dni, chociaż jest termodynamicznie trwały, o czym świadczy wysoka wartość stałej równowagi ($K \sim 10^{25}$) reakcji uwodnienia kompleksu z amoniakiem*:



Tego typu jon jest bierny (niska wartość stałej szybkości reakcji), lecz nietrwały (niska wartość stałej tworzenia kompleksu z amoniakiem). Z kolei jon $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ jest trwały ($K \sim 10^{22}$), natomiast bardzo szybko wymienia jony cyjankowe z wewnętrznej sfery koordynacyjnej na znaczone izotopowo jony CN⁻ dodane do wodnego roztworu kompleksu. Tego typu kompleks zaliczamy do labilnych i trwałych.

Na trwałość i bierność kompleksów metali przejściowych mają duży wpływ struktura elektronowa jonu centralnego i rodzaj liganda. Kompleksy Co(III) o konfiguracji elektronowej t_{2g}^6 i Cr(III) o konfiguracji t_{2g}^3 są na ogół bierne. Jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^4 e_g^2$) jest labilny, natomiast jony $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (t_{2g}^6) są bierne. Większość kompleksów dwuwartościowych jonów pierwszego szeregu metali przejściowych (np. Cr(II), Cu(II)) zaliczamy do labilnych.

* Powstający w reakcji (5) jon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ulega w roztworze wodnym redukcji do $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z pojęciem trwałości termodynamicznej i kinetycznej związków kompleksowych na przykładzie kompleksów: Ni(II), Cu(II), Cr(III), Co(III), Fe(II), i Fe(III).

Zakres materiału naukowego

Równowagi związków kompleksowych w roztworach wodnych. Stopniowe i skumulowane stałe trwałości. Labilność i bierność kompleksów. Czynniki wpływające na trwałość związków kompleksowych. Efekt chelatowy. Szybkość i stała szybkości reakcji. Wpływ temperatury na szybkość reakcji.

Obowiązująca literatura

1. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, rozdz. 15.1-15.10, 15.12.1.
2. Inczedy J.: Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1979, rozdz. 1.
3. Sienko M.J., Plane R.A.: Chemia. Podstawy i własności, PWN, Warszawa, 1980, rozdz. 10.

Odczynniki, naczynia i przyrządy

0,5 mol/dm³ Cr(NO₃)₃•9H₂O, 0,5 mol/dm³ NiSO₄•7H₂O, 0,5 mol/dm³ CuSO₄, 10⁻³ mol/dm³ FeSO₄•7H₂O, 0,2 mol/dm³ FeCl₃, [Co(NH₃)₆]Cl₃ (stały), 0,2 mol/dm³ [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl•2H₂O (preparat handlowy CrCl₃•6H₂O), 0,5 mol/dm³ etylenodiamina, 0,2 mol/dm³ EDTA, 0,2 mol/dm³ NH₄SCN, 1,0 mol/dm³ HCl, 1,0 mol/dm³ NaOH, 10⁻³ mol/dm³ 1,10-fenantrolina, probówki, pipety (1 cm³), papierki uniwersalne.

Sposób wykonania

Przeprowadzić podane poniżej doświadczenia, zanotować obserwacje i oszacować względną szybkość zachodzących reakcji.

Trwałość termodynamiczna związków kompleksowych

Do dwóch probówek odmierzyć po 0,5 cm³ 0,2 mol/dm³ FeCl₃. Do pierwszej z nich dodać 1 cm³ 0,2 mol/dm³ NH₄SCN, a następnie 1 cm³ 0,2 mol/dm³ EDTA. Do drugiej

próbówki dodać 1 cm³ 0,2 mol/dm³ EDTA, a następnie 1 cm³ NH₄SCN. Obserwować zmianę barwy.

Wpływ struktury elektronowej jonu centralnego na trwałość kinetyczną związków kompleksowych

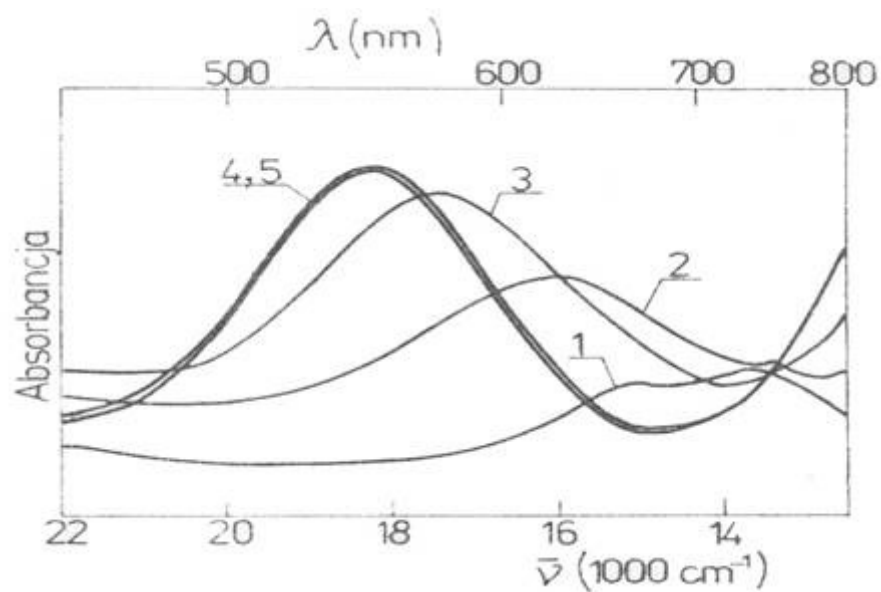
- a) Do próbówki zawierającej 1 cm³ 0,2 mol/dm³ [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl•2H₂O dodać 1 cm³ 0,2 mol/dm³ EDTA i po 5 minutach podgrzać. Obserwować szybkość zmiany barwy.
- b) Do próbówki pobrać niewielką ilość kompleksu [Co(NH₃)₆]Cl₃ i dodać 3 cm³ 1 mol/dm³ HCl. Probówkę z roztworem ogrzewać w zlewce z wrzącą wodą przez 1 godzinę.
- c) Do czterech ponumerowanych probówek odmierzyć pipetą po 1 cm³ 0,5 mol/dm³ roztworu soli niklu(II), a następnie kolejno dodać 1, 2, 3, 4 cm³ 0,5 mol/dm³ roztworu etylenodiaminy (w kolejnych probówkach stosunek molowy Ni(II) : en wynosi 1:1, 1:2, 1:3, 1:4). W taki sam sposób postąpić w przypadku soli miedzi(II). Zwrócić uwagę na barwy roztworów oraz szybkość, z jaką zachodzi zmiana barwy po dodaniu roztworu etylenodiaminy. Zmierzyć widma elektronowe w zakresie widzialnym lub porównać barwy roztworów z widmami przedstawionymi na rysunkach 8.1 i 8.2.

Do probówek nr 2, zawierających kompleksy niklu i miedzi, dodać po 1 cm³ 1 mol/dm³ HCl.

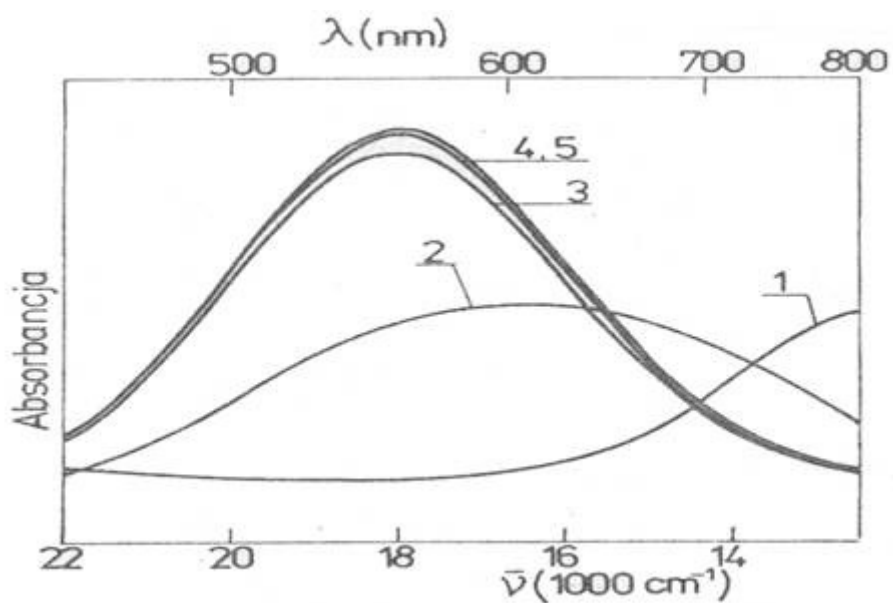
- d) Do dwóch probówek odmierzyć po 1 cm³ 0,5 mol/dm³ Cr(NO₃)₃•9H₂O i sprawdzić pH roztworu za pomocą papierka uniwersalnego. Następnie dodać do pierwszej z nich 1 cm³ 0,5 mol/dm³ etylenodiaminy, a do drugiej – 1 cm³ 0,5 mol/dm³ NaOH. Powtórnie zmierzyć pH roztworów. Następnie do drugiej próbówki dodać kolejny 1 cm³ zasady sodowej i zmierzyć pH. Porównać przebieg reakcji z reakcją etylenodiaminy z Ni(II) i Cu(II) w doświadczeniu (c).

Wpływ liganda na trwałość kinetyczną kompleksów żelaza(II)

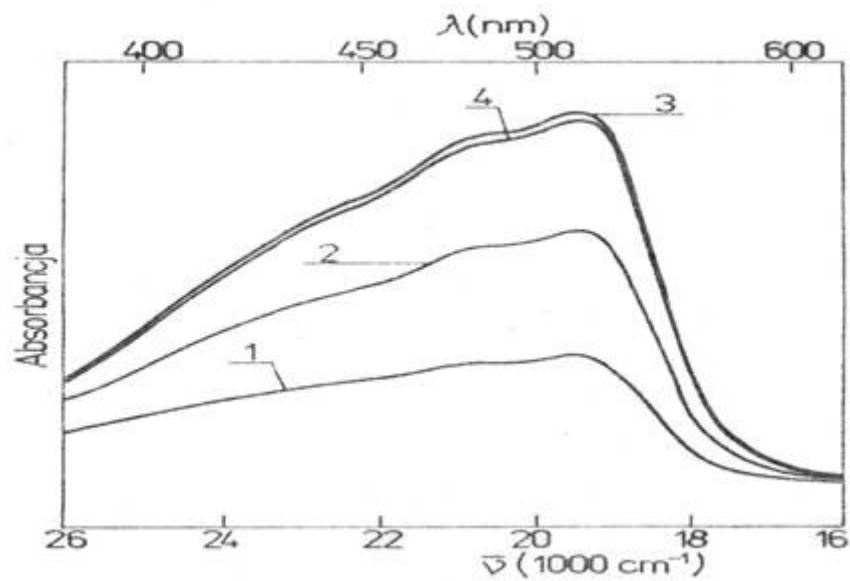
Do czterech ponumerowanych probówek zawierających po 1 cm³ 10⁻³ mol/dm³ FeSO₄ dodać kolejno pipetą 1, 2, 3 i 4 cm³ 10⁻³ mol/dm³ 1,10-fenantroliny (w kolejnych probówkach stosunek molowy Fe(II):fen wynosi: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4). Zwrócić uwagę na barwę roztworów oraz szybkość, z jaką zachodzi zmiana barwy po dodaniu roztworu 1,10-fenantroliny. Zmierzyć widma elektronowe w zakresie widzialnym lub porównać barwy roztworów z widmami przedstawionymi na rysunku 8.3. Następnie roztwór z próbówki nr 2 podzielić na dwie części i do pierwszej z nich dodać 1 cm³ 1 mol/dm³ HCl, a do drugiej – 1 cm³ 1 mol/dm³ NaOH. Po kilku minutach podgrzać oba roztwory.



Rys. 8.1 Widma elektronowe kompleksów Ni(II) z etylenodiaminą w roztworze wodnym w zależności od stosunku molowego Ni(II):en. Krzywe od 1 do 5 odpowiadają kolejno stosunkowi molowemu: 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 i 1:4.



Rys. 8.2 Widma elektronowe kompleksów Cu(II) z etylenodiaminą w roztworze wodnym w zależności od stosunku molowego Cu(II):en. Krzywe od 1 do 5 odpowiadają kolejno stosunkowi molowemu: 1:0 (stężenie 2,5 razy większe w porównaniu z pozostałymi układami), 1:1, 1:2, 1:3 i 1:4.



Rys. 8.3 Widma elektronowe kompleksów Fe(II) z 1,10-fenantroliną w roztworze wodnym w zależności od stosunku molowego Fe(II):fen. Krzywe od 1 do 5 odpowiadają kolejno stosunkowi molowemu: 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 i 1:4.

Opracowanie wyników

1. Porównaj trwałość kompleksów Fe(III) z SCN^- i z EDTA. Odpowiedź uzasadnij.
2. Narysuj wzór strukturalny EDTA i jego kompleksu z Fe(III).
3. Zakładając, że w przeprowadzonym doświadczeniu tworzy się tylko kompleks z jedną cząsteczką SCN^- , oblicz stężenie równowagowe Fe(III) w roztworze. Jakie będzie stężenie równowagowe Fe(III), gdy zamiast SCN^- dodamy EDTA?
4. Podaj czy badane kompleksy w doświadczeniach (a-d) należą do grupy labilnych czy biernych oraz wyjaśnij różnice w ich reaktywności.
5. Porównaj przebieg reakcji Cr(III), Ni(II) i Cu(II) z etylenodiaminą.
6. Jakie informacje o tworzeniu się kolejnych kompleksów możesz uzyskać z widm elektronowych tych kompleksów (rys. 8.1 i 8.2)? Odpowiedź uzasadnij, a otrzymany wynik porównaj z tabelą 8.1.
7. Narysuj wzory strukturalne etylenodiaminy oraz jej kompleksów z Ni(II) i Cu(II).
8. Wyjaśnij różnicę w labilności $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$.
9. Ile kompleksów Fe(II) z 1,10-fenantroliną przewidujesz w roztworze opierając się na widmach elektronowych przedstawionych na rysunku 8.3. Odpowiedź porównaj z tabelą 8.1 i wyjaśnij przyczynę rozbieżności.
10. Narysuj wzór strukturalny 1,10-fenantroliny i jonu $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$.