

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.

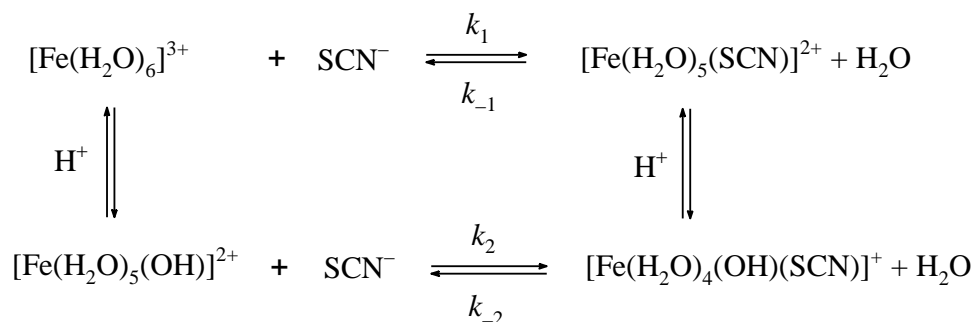
SVRHA RADA

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 kiselinsko-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 hidrokso 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.



Slika 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)

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

dobiva se jednačba

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

odnosno

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

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:

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

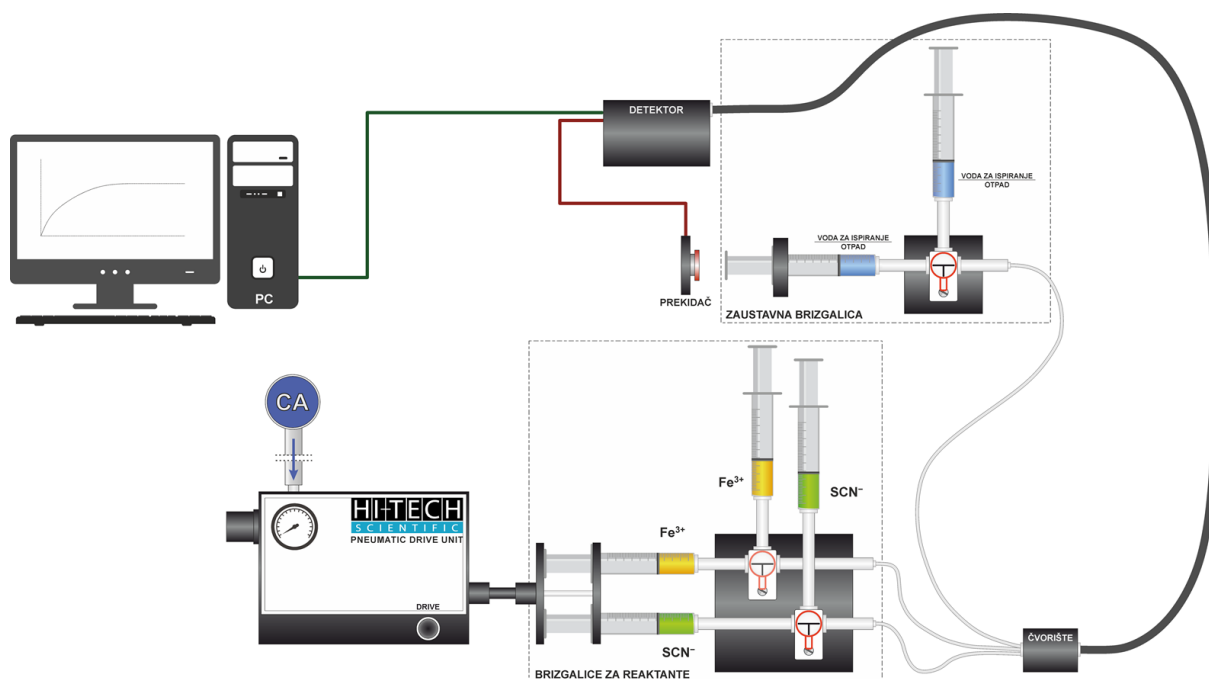
koji se može dobiti iz jednačbe (6).

IZVEDBA EKSPERIMENTA

- Priprema otopina:
 - Potrebno je pripremiti 5 otopina željezovog(III) perklorata u odmjernim tikvicama od 20 mL
 - Otopine se pripreme dodavanjem volumena HClO_4 ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaClO_4 ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) koji su dani u tablici 1.
 - Odmjerne tikvice nadopunite do oznake redestiliranom vodom
 - Otopina KSCN ($c = 4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) nalazi se na polici iznad instrumenta
 - U svim otopinama je koncentracija HClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ 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 NaClO_4 služi održavanju približno stalne ionske jakosti ($I_c \approx 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 1. Priprema otopina željezovog(III) perklorata

Otopina	$V(\text{HClO}_4) /$ mL	$V(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3)$ / mL	$V(\text{NaClO}_4)$ / mL
1	2,0	4,0	5,6
2	2,0	6,0	4,4
3	2,0	8,0	3,2
4	2,0	10,0	2,0
5	2,0	12,0	0,8



Slika 2. Shema spektrometra zaustavljenog protoka korištenog u ovoj vježbi.

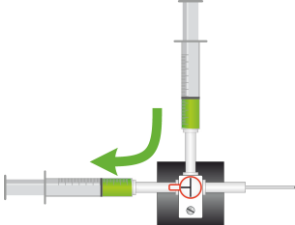
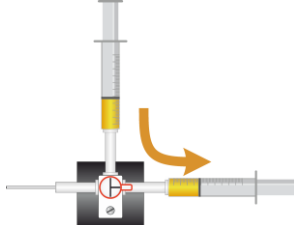
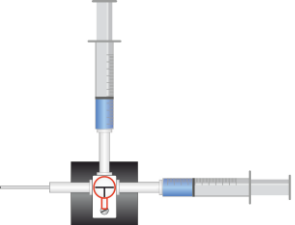
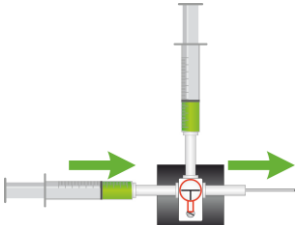
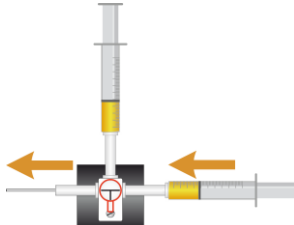
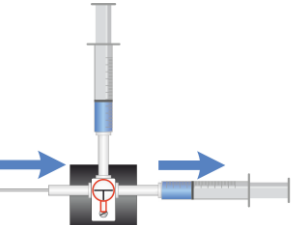
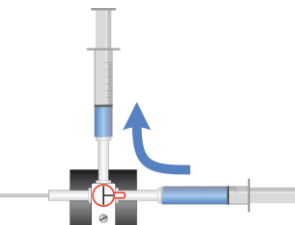
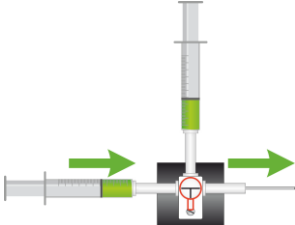
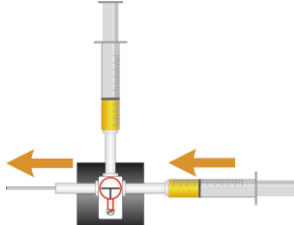
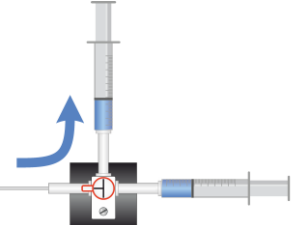
- Priprema uređaja SFA-20 za eksperiment:
 - Na slici 2 nalazi se shematski prikaz uređaja za *stopped-flow* kinetiku koji se koristi u vježbi, dok su u tablici 2 prikazane pozicije protočnih ventila.
 - Provjerite da tlak unutar pneumatskog pogonskog jedinjenja iznosi oko 50 psi (crno mjerilo), odnosno 3,5 bara (crveno mjerilo).
 - Priprema softwara:
 - Upalite svjetlosnu diodu pomicanjem prekidača koji se nalazi sa stražnje strane detektora.

- 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. Pročitajte ih prije nastavka!
- Snimanje referentnog signala:
 - Ispunite dvije brizgalice vodom te ih umetnite u instrument na pozicije označene Fe^{3+} i KSCN.
 - Treću brizgalicu, praznu, umetnite u instrument na poziciji označenom otpad.
 - Postavite protočni ventil u položaj za punjenje uređaja te blagim pritiskom napunite reakcijske brizgalice s vodom.
 - Prilikom punjenja je potrebno paziti da se ne stvore mjehurići zraka. (Izbacuje ih se vraćanjem vode iz reakcijske brizgalice nazad u brizgalice s vodom)
 - Protočne ventile prebacite u položaj za ispiranje te pogurnite reakcijske brizgalice držeći pritisak na potisniku dok se ne isprazni reakcijska brizgalica. (
 - Postupak ponovite 3 puta kako bi se isprao instrument i istisnuli mjehurići zraka iz aparature.
 - Očitajte referentni intenzitet na način opisan u uputama i zapiši te ga
 - Uklonite brizgalice s vodom iz pozicija Fe^{3+} i KSCN
 - Treću brizgalicu s otpadom ispraznite u plastičnu kanticu i vratite nazad na poziciju otpad.
- Priprema reakcijske smjese:
 - Izlijte otopine reaktanata u čašice od 10 mL.
 - Brizgalice Fe^{3+} i KSCN isperite s odgovarajućom otopinom tako da uvučete malo otopine, povučete klip brizgalice do pola, a zatim tu otopinu izbacite u plastičnu kanticu. (Ponovite postupak ispiranja prilikom svake promjene otopine željeza(III))
 - Nakon ispiranja te iste brizgalice napunite s odgovarajućim otopinama na način da nekoliko puta uvučete otopinu u brizgalicu do pola i istisnete cijeli sadržaj brizgalice ne izvlačeći vrh brizgalice iz otopine. (Tim se postupkom iz brizgalica izbacuju mjehurići zraka koji mogu smetati u ovim kinetičkim mjerenjima)
 - Brizgalice napunite do vrha te ih stavite u odgovarajući položaj na instrumentu.
 - Postavite protočni ventil u položaj za punjenje uređaja te blagim pritiskom napunite reakcijske brizgalice s reaktantima.
 - Izbacite nastale mjehuriće vraćanjem otopine iz reakcijske brizgalice nazad u brizgalice s otopinom
 - Protočne ventile prebacite u položaj za ispiranje te pogurnite reakcijske brizgalice držeći pritisak na potisniku dok se ne isprazni reakcijska brizgalica.
 - Postupak ponovite 3 puta kako bi se isprao instrument od vode.
 - Brizgalicu s otpadom ispraznite u plastičnu kanticu i vratite nazad na poziciju otpad.
- Provođenje eksperimenta:
 - Prije eksperimenta zaustavna brizgalica mora biti odvojena od prekidača na udaljenosti od otprilike 2–3 cm.
 - Pripremite software za prikupljanje podataka na način opisan u uputama pored uređaja
 - Eksperiment se izvodi na način da se:
 - protočni ventili prebace u poziciju za reakciju te se pritiskom tipke *drive* na pumpi pokrene reakcija. Reakcijska smjesa zatim putuje do zaustavne

- brizgalice koja se pritom pomiče do okidača čime započinje prikupljanje podataka.
- Gumb *drive* držite stisnutim 4 s kako bi spriječili povratak reakcijske smjese tokom vremena u kojem se prikupljaju podatci.
 - Po završetku prikupljanja podatci se automatski snimaju na disk kompjutera i mogu se obrađivati po softwarskim uputama priloženima uz instrument
- Nakon eksperimenta valja isprazniti zaustavnu brizgalicu:
 - Protočni ventil prebaci se u položaj pražnjenja te se laganim pritiskom potisne otopina u brizgalicu za otpad
 - Protočni ventil vratite u položaj za reakciju
 - Sa svakom otopinom željeza(III) je potrebno napraviti 10 eksperimenata na ranije opisan način:
 - Nakon svakog eksperimenta je potrebno isprazniti zaustavnu brizgalicu i vratiti ju u početni položaj.
 - Brizgalicu s otpadom ispraznite u kanticu za otpad kada se napuni.
 - Po završetku mjerenja ispraznite brizgalicu za otpad.
 - Prije prijelaza na iduću otopinu potrebno je obraditi podatke na način opisan u uputama pored uređaja.
- Prelazak na drugu otopinu željeza(III):
 - Nakon što je napravljeno 10 eksperimenata sa jednom otopinom željeza(III) i nakon što su svi podatci obrađeni može se početi raditi s drugom otopinom željeza(III):
 - Brizgalica Fe^{3+} se isprazni u kanticu za otpad, ispere sa malom količinom sljedeće otopine željeza(III), pa zatim nadopuni do vrha na ranije opisani način
 - Brizgalica KSCN se nadopuni s otopinom KSCN po potrebi
 - Brizgalice napunjene do vrha vratite na odgovarajući položaj
 - Postavite protočni ventil u položaj za punjenje uređaja te blagim pritiskom napunite reakcijske brizgalice s reaktantima.
 - Izbacite nastale mjehuriće vraćanjem otopine iz reakcijske brizgalice nazad u brizgalice s otopinom
 - Protočne ventile prebacite u položaj za ispiranje te pogurnite reakcijske brizgalice držeći pritisak na potisniku dok se ne isprazni reakcijska brizgalica.
 - Postupak ponovite 3 puta kako bi se isprao instrument od prethodne otopine.
 - Brizgalicu s otpadom ispraznite u plastičnu kanticu i vratite nazad na poziciju otpad.
 - Ponovite sve radnje napisane u dijelu „provođenje eksperimenta“ te ponavljate postupak dok mjerenja i obrada podataka nije obavljena sa svih 5 pripremljenih otopina željeza(III)
 - Završetak eksperimenta:
 - Jednom kada je eksperiment gotov mora se očistiti instrument s vodom:
 - Uklonite brizgalice Fe^{3+} i KSCN iz njihovih pozicija na instrumentu te ih ispraznite u kanticu za otpad i isperite nad sudoperom
 - Brizgalicu za otpad ispraznite u kanticu za otpad i vratite na njenu poziciju na instrumentu
 - Ispunite dvije brizgalice vodom te ih umetnite u instrument na pozicije označene Fe^{3+} i KSCN.
 - Postavite protočni ventil u položaj za punjenje uređaja te blagim pritiskom napunite reakcijske brizgalice s reaktantima.
 - Izbacite nastale mjehuriće vraćanjem otopine iz reakcijske brizgalice nazad u brizgalice s otopinom

- Protočne ventile prebacite u položaj za ispiranje te pogurnite reakcijske brizgalice držeći pritisak na potisniku dok se ne isprazni reakcijska brizgalica.
- Postupak ponovite 10 puta kako bi se isprao instrument od prethodne otopine.
- Kada se napuni, brizgalicu s otpadom ispraznite u plastičnu kanticu i vratite nazad na poziciju otpad.
- Vrlo je važno da u spektrometru zaustavljenog protoka nisu prisutni mjehurići zraka jer oni mogu unijeti znatne smetnje u spektrometrijska mjerenja.
- Na kompjuteru ugastite programe *CCDKinetika* i *Kinetika*
- Nakon mjerenja ugastite svjetlosnu diodu pomicanjem prekidača koji se nalazi sa stražnje strane detektora.

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

Fe^{3+}	SCN^-	OTPAD
POGLED S PREDNJE STRANE	POGLED SA STRAŽNJE STRANE	
Punjenje: 		
Reakcija: 		
Pražnjenje zaustavne brizgalice: ×	 ×	
Ispiranje: 		

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).