

液相反应平衡常数的测定

李国良

Tel: 13798022892

E-mail: glli77@aliyun.com

华南师范大学物理化学研究所

2018年9月

内容概要

一、实验目的

二、实验原理

三、仪器试剂

四、实验步骤

五、数据记录及处理

六、讨论思考

参考文献

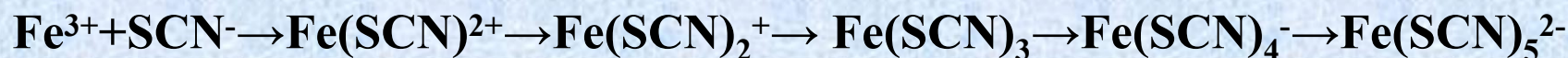
注意事项

一、实验目的

1. 通过实验了解**热力学平衡常数与反应物的起始浓度无关。**
2. 利用分光光度计测定低浓度下**铁离子与硫氰酸根离子生成硫氰合铁络离子液相反应的平衡常数。**

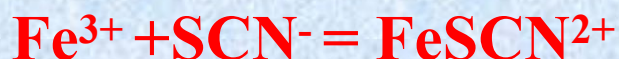
二、实验原理

Fe^{3+} 离子与 SCN^- 离子在溶液中可生成一系列的络离子：



不同的络离子的溶液颜色也不同。

当 Fe^{3+} 离子与浓度很低的 SCN^- 离子(一般应小于 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)时，只进行如下反应：



其平衡常数表示为：

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

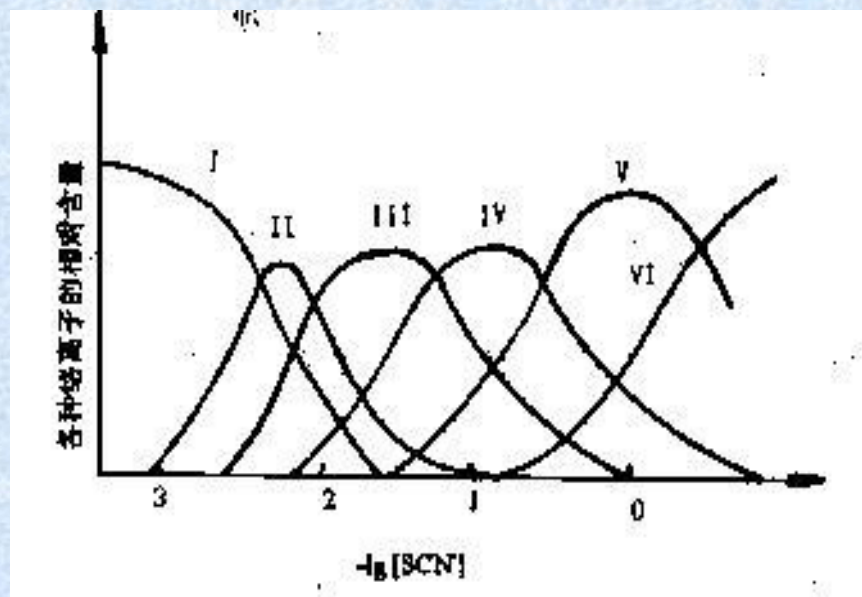


图1 SCN^- 浓度对络合物组成的影响
(I~IV分别代表配位数为0~5的硫氰酸铁络离子)

根据朗伯--比尔定律($A_\lambda = \kappa_\lambda cl$), 消光值与溶液浓度成正比, 在一定温度下, 只要借助分光光度计测定平衡体系的消光值, 根据 $[FeCNS^{2+}]_{i,e} = \frac{E_i}{E_1} [CNS^-]_{始}$, 计算出平衡时 $FeCNS^{2+}$ 的浓度 $[FeCNS^{2+}]_e$, 达到平衡时, $Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$

$$[Fe^{3+}]_{i,e} = [Fe^{3+}]_0 - [FeSCN^{2+}]_{i,e}$$
$$[SCN^-]_{i,e} = [SCN^-]_0 - [FeSCN^{2+}]_{i,e}$$
$$K_c = \frac{[FeSCN^{2+}]_e}{[Fe^{3+}]_e [SCN^-]_e}$$

因此, 一定温度下反应的平衡常数 K_c 根据上式可求知。

通过测量两个温度下的平衡常数可计算出 ΔH , 即

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

三、仪器试剂

721型（或722型）分光光度计 1台

超级恒温槽 1台

50ml 容量瓶 8个

100ml烧杯（或锥形瓶） 4个

刻度移液管 10ml（2支）、5ml（1支）

25ml移液管 1支

50ml酸式滴定管 1支

吸球、洗瓶等

$1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ KSCN

0.1 mol/L $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$

1 mol/L HNO_3 (A.R.)

1 mol/L KNO_3 (A.R.)

四、实验步骤

- 1、实验在室温下进行。开启722型分光光度计（预热），将波长调到450nm处。
- 2、取8个50 ml容量瓶，编好号，按下表提示的内容，计算所需4种溶液的用量。（注意：在这4个容量瓶中，溶液的氢离子均为0.15 mol/L，用HNO₃来调节；溶液的离子强度均为0.7，用KNO₃来调节）。

容量瓶编号	1	2	3	4
V_{KSCN} (mL)	10	10	10	10
$V_{\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)}$ (mL)	25	5	2.5	1
V_{HNO_3} (mL)	5	7	7.25	7.4
V_{KNO_3} (mL)	5	23	25.3	26.6

3. 取4个标记好的50 ml容量瓶，按表中计算结果，将除KSCN溶液外的三种溶液分别取所需的体积按编号加入，并用蒸馏水冲置刻度（该溶液为测消光值时的对比液），并置于恒温槽中恒温。
4. 再取另外4个标记好的50ml容量瓶，按表中计算结果，将4种溶液分别取所需的体积按编号加入（KCNS溶液最后加），并用蒸馏水冲至刻度（该溶液为液相反应体系），并置于恒温槽中恒温。
5. 分别测定4组反应溶液的消光值。每组溶液要重复测三次（需更换溶液），取其平均值。

五、数据记录与处理

条件：恒温___°C， $[H^+]=0.15 \text{ mol/L}$ ，总离子强度 $I=0.7$ ，
波长 $\lambda=450\text{nm}$

溶液编号	1	2	3	4
消光值 E_i				
E_i / E_1				
$[FeSCN^{2+}]_{i,e} = E_i [SCN^-]_0$				
$[Fe^{3+}]_{i,e} = [Fe^{3+}]_0 - [FeSCN^{2+}]_{i,e}$				
$[SCN^-]_{i,e} = [SCN^-]_0 - [FeSCN^{2+}]_{i,e}$				
$K_C = [FeSCN^{2+}]_{i,e} / ([Fe^{3+}]_{i,e} [SCN^-]_{i,e})$				
K_C				

六、思考讨论

参考文献

注意事项

- 1、反应体系中各组分的浓度配制和取量必须准确，取溶液时移液管不能混用。
- 2、比色皿放入比色槽之前一定要用擦镜纸将镜面擦干净。仪器所配套的比色皿不能单个与其它仪器上的比色皿调换。比色皿内所装溶液应低于皿口0.5-1cm。
- 3、测量完毕后，取出比色皿洗净，放好。先关仪器电源开关，再切断电源。