

Задача 17. Кобальт – хамелеон

Решение



$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \cdot (-241.8) - 1538.6 - (-2113) = 90.8 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2 \cdot 188.7 + 211.4 - 346 = 242.8 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 90800 - 298 \cdot 242.7 = 18.45 \text{ кДж}$$

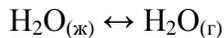
$$-RT \ln K_p = \Delta_r G_T^\circ$$

$$-RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \Delta_r G_T^\circ$$

$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{2 \cdot 2.3 \cdot 298 \cdot R} = -\frac{18450}{2.3 \cdot 2 \cdot 298 \cdot 8.31} = -1.62$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.024 \text{ атм}$$

При 298 К давление насыщенного водяного пара можно определить из равновесия



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 188.7 - 70.1 = 118.6 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 44000 - 298 \cdot 118.6 = 8.66 \text{ кДж}$$

$$-RT \ln K_p = \Delta_r G_T^\circ$$

$$-RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \Delta_r G_T^\circ$$

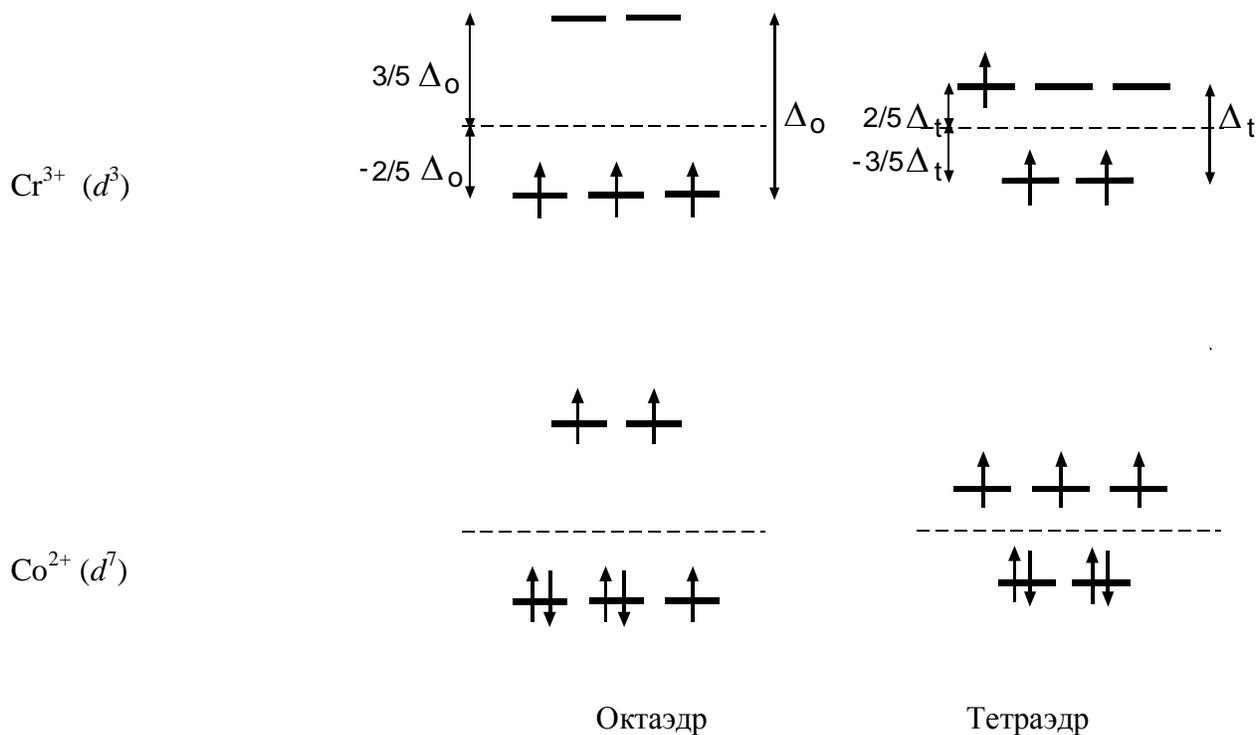
$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{2.3 \cdot 298 \cdot R} = -\frac{8660}{2.3 \cdot 298 \cdot 8.31} = -1.52$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.03 \text{ атм}$$

Относительная влажность воздуха, при которой «срабатывает» гигрометр $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} =$

$$0.024/0.03 = 0.8 \text{ или } \mathbf{80\%}$$

2. В слабом поле кристаллическом поле лигандов



а) ЭСКП ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) = $-6/5 \Delta_o = -1.2\Delta_o$; ЭСКП ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$) = $-4/5 \Delta_t \approx -16/45 \Delta_o = -0.36 \Delta_o$ (считая, что $\Delta_o \approx 4/9 \Delta_t$);

б) ЭСКП ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) = $-4/5 \Delta_o = -0.8 \Delta_o$, ЭСКП ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) = $-6/5 \Delta_t \approx -24/45 \Delta_o = -0.53 \Delta_o$ (считая, что $\Delta_o \approx 4/9 \Delta_t$);

Величина $|\text{ЭСКП}(\text{тетраэдр}) - \text{ЭСКП}(\text{октаэдр})|$ становится минимальной именно для конфигурации *d*⁷ (т.е. для Co^{2+}). Теория кристаллического поля подразумевает ионную связь лиганд-центральный ион. Это справедливо в случае пары жесткая кислота (центральный ион) – жесткое основание (лиганд) в терминах ЖМКО (см. ниже). В случае иона кобальта (ближе к мягким кислотам) ковалентная составляющая химической связи при взаимодействии с крупным поляризуемым лигандом дополнительно стабилизирует тетраэдрический комплекс.

3. а) Энтропия реакции (1) $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, т.к. реакция сопровождается увеличением количества частиц (ионов). В то же время $\Delta_r G_{298}^\circ$ больше нуля (в противном случае реакция (1) протекала бы полностью в прямом направлении). Следовательно, $\Delta_r H_{298}^\circ > T \Delta_r S_{298}^\circ > 0$; подобное заключение согласуется с расчетами ЭСКП (см. выше).

б) Нагревание сдвигает равновесие (1) вправо, поскольку $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$, и розовый раствор приобретает синюю окраску.

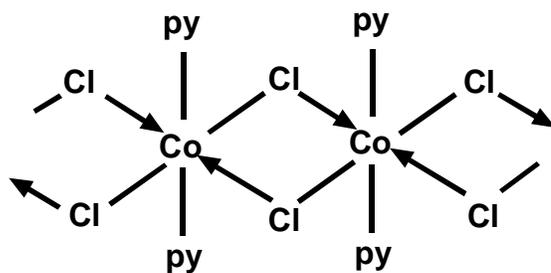
в) Поскольку Co^{2+} не является жесткой кислотой по классификации ЖМКО (промежуточная по силе кислота, ближе к мягкой), то с мягкими основаниями он образует более устойчивые комплексы. Роданид-ион более мягкое основание, чем хлорид-ион, следовательно, в случае роданид-иона равновесие (1) сдвинуто вправо в большей степени. Это используется для аналитического открытия иона Co^{2+} в растворе.

4.

а) $\text{X}=\text{I}$. С точки зрения ЖМКО иодид-ион более мягкое основание, чем хлорид-ион.

б) В обоих случаях, т.е. при $\text{X}=\text{I}$ и при $\text{X}=\text{Cl}^-$ устойчивы тетраэдрические комплексы. Это связано с тем, что фосфин значительно более мягкое основание, чем пиридин, поэтому для стабилизации тетраэдрического комплекса мягкость второго лиганда не является существенным фактором.

в) Фиолетовая окраска комплекса соответствует октаэдрическому координационному окружению иона кобальта. Это возможно в случае полимерного строения соединения (связь через мостиковые ионы хлора):



5. $\text{CoCl}_2 + 2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaCl} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2] \downarrow$ – синий осадок (на самом деле строение гидроксидов, или основных солей переходных металлов достаточно сложное, зачастую оно имеет полимерный характер; однако цвет правильно передает координационное окружение иона кобальта с КЧ=4)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2] \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \downarrow$ (розовый осадок)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \downarrow + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ (синий раствор) + 4 H_2O