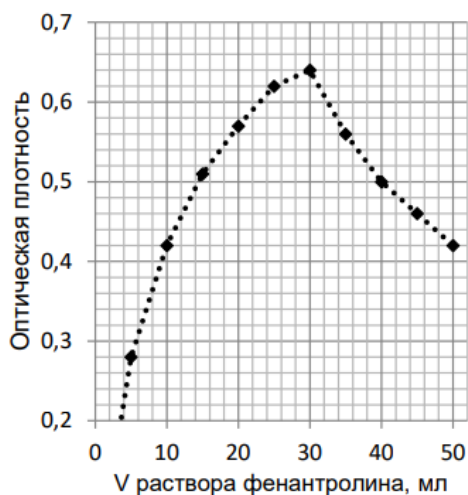


Задача 5.

Спектрофотометрия является эффективным методом определения концентрации веществ, поглощающих свет в видимой, а также в ближних ИК- и УФ-областях спектра. Через исследуемый раствор пропускается луч монохроматического света, после чего прибор фиксирует интенсивность прошедшего излучения. На основании полученных данных прибор выдаёт значение оптической плотности, которая связана с концентрацией поглощающего вещества и интенсивностью входящего и выходящего света законом Бугера-Ламберта-Бэра: $A = \varepsilon \cdot c \cdot l = -\lg \frac{I}{I_0}$, где A – оптическая плотность раствора, ε ($\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$) – коэффициент экстинкции, зависящий от природы вещества и длины волны поглощаемого света; c ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$) – молярная концентрация поглощающего свет вещества; l (см) – длина оптического пути света в растворе; I и I_0 (Вт) – интенсивности вошедшего и вышедшего излучения соответственно.



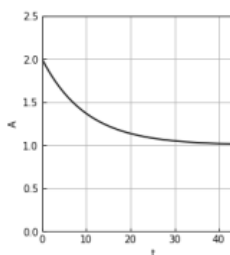
Смешали 10 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора FeSO_4 и V мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора 1,10-фенантролина в воде. Были измерены оптические плотности аликвотных порций полученных растворов. На графике слева отображена зависимость оптической плотности исследуемого раствора от V ($\lambda = 515$ нм, $l = 1$ см, $I_0 = 5$ Вт, Fe^{2+} и фенантролин на этой длине волны не поглощают, спектрофотометр откалиброван по дистиллированной воде).

1. Определите состав образующегося комплекса.

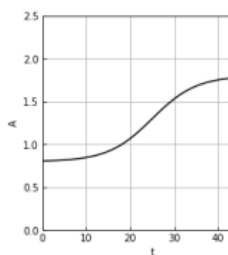
2. Рассчитайте коэффициент экстинкции этого комплекса.

3. Сколько фотонов в секунду (в среднем) поглощает одна молекула комплекса при $V = 30$ мл? Считайте, что в поглощении участвует весь объем раствора.

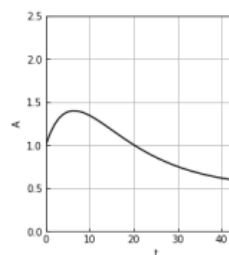
Спектрофотометрия нашла своё применение и в кинетических исследованиях: за изменением оптической плотности в ходе реакции довольно просто наблюдать, а исходя из полученных данных, можно сделать большое количество выводов. Ниже приведены графики, отображающие зависимость оптической плотности раствора от времени протекания реакций $R \rightarrow P$ (где R – реагент, P – продукт). Механизмы этих превращений неизвестны.



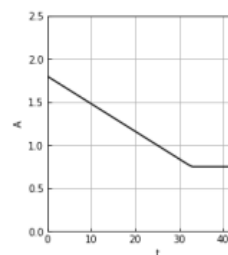
(1)



(2)



(3)



(4)

4. Определите, существуют ли модельные реакции, соответствующие приведенным зависимостям $A(t)$ (ответ обязательно обоснуйте с точки зрения химической кинетики). Если существуют, то:

- Приведите уравнения стадий в простейшем механизме этой реакции.
- Определите, как соотносятся коэффициенты экстинкции веществ, участвующих в этой реакции
- Где возможно, определите порядки по реагенту R .

Решение задачи

1) Из графика видно, что сначала оптическая плотность раствора возрастала до объема ~30 миллилитров, после чего уменьшается. Объяснить это можно тем, что сначала образуется комплекс, хорошо поглощающий свет при 515 нм, а затем раствор начинает разбавляться, поскольку всё железо $2+$ прореагировало. Комплекс железа можно записать в виде $[\text{Fe}(\text{phen})_n]^{2+}$, тогда объем раствора 1,10-фенантролина, необходимого для стехиометрического образования комплекса, будет равен $10n$ мл. Самый близкий целый n – 3, поэтому логично предположить, что состав комплекса – $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.

2) При $V = 30$ мл суммарный объем раствора будет равен 40 мл, $\nu_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}} = \nu_{\text{Fe}^{2+}}^o = C_{\text{Fe}^{2+}}^o \cdot V^o = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot 10 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \frac{\text{мл}}{\text{л}} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$. Тогда $C_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}} = \frac{\nu_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{2.5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0.04 \text{ л}} = 6.25 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. По закону Бугера-Ламберта-Бэра $A \approx 0.64 = \varepsilon \cdot c \cdot l \Rightarrow \varepsilon_{515 \text{ нм}} = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0.64}{6.25 \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot 1 \text{ см}} = 10240 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$

3) По определению $A = -\lg \frac{I}{I_o} \Rightarrow I_{\text{погл}} = I_o - I = I_o(1 - 10^{-A}) = 5 \text{ Вт} \cdot (1 - 10^{-0.64}) = 3.85 \text{ Вт}$. Энергия одного фотона $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Тогда количество поглощенных комплексом фотонов за одну секунду равно $\frac{P}{E} = \frac{3.85 \text{ Вт}}{\frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \frac{\text{м}}{\text{с}}}{515 \cdot 10^{-9} \text{ м}}} = 9.98 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{с}} = 1.657 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$.

Количество фотонов, которое в среднем поглощает одна молекула комплекса, можно найти как отношение числа поглощенных фотонов за одну секунду к количеству комплекса:

$$\alpha = \frac{1.657 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{с}}}{2.5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}} = 6.63 \frac{1}{\text{с}}$$

Первый график:

a) Похоже на обычную реакцию превращения вещества с большим ε в вещество с меньшим ε $R \rightarrow P$

b) $\varepsilon_R > \varepsilon_P$

c) нельзя определить.

Второй график:

a) Видно, что скорость изменения оптической плотности сначала очень низкая, затем увеличивается, проходит через своё максимальное значение, и в конце начинает уменьшаться. Такое поведение свойственно автокаталитическим реакциям: $R + P \rightarrow 2P$

b) $\varepsilon_P > \varepsilon_R$

c) нельзя определить.

Третий график:

- a) На этом графике наблюдается максимум оптической плотности, поэтому логично предположить наличие механизме последовательных стадий с образованием интермедиата
 $I: R \rightarrow I \rightarrow P$
- b) $\varepsilon_I > \varepsilon_R > \varepsilon_P$
- c) Нельзя определить.

Четвёртый график:

- a) Оптическая плотность линейно меняется, после чего достигает постоянного значения, что намекает на реакцию нулевого порядка: $R \rightarrow P$
- b) $\varepsilon_R > \varepsilon_P$
- c) Скорость изменения оптической плотности линейна, значит скорость изменения концентраций тоже линейно зависит от времени, значит это реакция нулевого порядка.

Критерии оценивания:

П.1 – 2 балла за верный состав комплекса

П.2 – 3 балла за верный расчёт концентрации комплекса, 3 балла за коэффициент экстинкции (всего 6 баллов)

П.3 – 3 балла за верный расчёт количества поглощённых фотонов в секунду (из них 1 балл за расчет энергии фотона и 1 балл за расчет поглощаемой мощности). Правильно рассчитанное значение количества фотонов без отдельного расчета энергии фотона и поглощаемой мощности оценивается полным баллом. Ответ без расчетов – 0 баллов.

П.4 – по 1 баллу за каждый правильный и обоснованный ответ в подпункте, из подпунктов с оценивать только для последнего графика (всего 9 баллов)

Итого 20 баллов