Ивановский государственный химико-технологический университет

-і

На правах рукописи

Литвиненко Виктория Эдуардовна

04200953533

Термодинамика процессов комплексообразования

Cd (II) с некоторыми аминополикарбоновыми комплексонами и комплексонами смешанного типа

в водных растворах

02.00.04 - физическая химия

Диссертация На соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

профессор Лыткин А. И.

Иваново - 2009

2

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ 2

Сокращения, принятые в тексте диссертации для кислот: 4

Введение 5

Цель работы 8

Научная новизна 8

Практическое значение работы 9

Апробация работы 9

Объём работы 10

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 11

1.1. Области применения комплексонов 11

1.2. Строение и свойства этилендиаминдиянтарной, иминодиянтарной, N — (карбоксиметил) аспарагиновой, N,N - бис(карбоксиметил)аспарагиновой, и диэтилентриаминпентауксусной кислот и их комплексонатов 15

1.3. Протолитические равновесия в растворах этилендиаминдиянтарной, иминодиянтарной, N- (карбоксиметил) аспарагиновой, ]ЧГ,1Ч'-бис(карбоксиметил)аспарагиновой и диэтилентриамин N, N, N', N", N"-пентауксусной кислот 27

1.4. Устойчивость комплексов кадмия(П) с некоторыми

аминополикарбоновыми кислотами в водном растворе 35

1.5. Термохимия кислотно-основного взаимодействия и

комплексообразования Cd некоторыми аминополикарбоновыми кислотами

в водном растворе 38

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 44

2.1. Реактивы 44

2.2. Описание потенциометрической установки, методики

потенциометрических измерений и определение констант устойчивости 45

2.3 Описание калориметрической установки 57

2.4 Проведение и расчет калориметрического опыта 60

2.5. Проверка работы калориметра по стандартному веществу 62

2.6. Методики определения и расчета энтальпий комплексообразования 62

2.7. Определение стандартных энтальпий образования кристаллической ди¬

этилентриамин - N,N,N',N",N"- пентауксусной кислоты и продуктов её дис¬

социации. 65

Глава 3. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cd(II) В

ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИМИНОДИЯНТАРНОЙ,

ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ, ДИЭТИЛЕНТРИАМИН-К,КЛГ^",М"-

ПЕНТАУКСУСНОЙ, N,N-BHC (КАРБОКСИМЕТИЛ) АСПАРАГИНОВОИ

И N-СКАРБОКСИМЕТИЛ) АСПАРАГИНОВОИ КИСЛОТ 75

3.1. Термодинамика образования комплексов Cd (II) с

этилендиаминдиянтарной кислотой в водном растворе 75

3.2. Термодинамические характеристики комплексообразования Cd с

диэтилентриамин - N, N, N', N", N"- пентауксусной кислотой в водном

растворе 81

3.3. Термодинамика образования комплексов Cd(II) с N, N-бис

(карбоксиметил)аспарагиновой и N - (карбоксиметил) аспарагиновой

кислотами в водном растворе 89

Глава 4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 95

4.1. Некоторые закономерности термодинамических функций с участием

аминополикарбоновых кислот 95

4.2. Разделение термодинамических параметров на компоненты,

обусловленные различными типами межчастичного взаимодействия 103

Выводы ПО

Выводы

1. На основании анализа литературных данных определены наиболее на-дежные значения констант и тепловых эффектов процесов кислотно-основного взаимодействия в растворах ИДЯК, ЭДДЯК, КМАК, БКАК и ДТПА и комплексообразования с участием иона Cd .

2. Методом компьютерного моделирования выбраны оптимальные усло-вия потенциометрических и калориметрических измерений, построены диаграммы равновесия указанных систем.

3. Методом потенциометрического титрования определены константы ус-тойчивости для систем Cd2+ - ИДЯК, ЭДДЯК, КМАК, БКАК и ДТПА при 298,15 К и I = 0,2; 0,5; 1,0.

4. Впервые определены стандартные энтальпии образования кристалли-ческой ДТПА кислоты и продуктов её диссоциации в водных растворах по тепловым эффектам растворения комплексона в воде и водных рас-творах КОН при 298,15 К. Прямым калориметрическим методом опре-делены тепловые эффекты процессов комплексообразования КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК и ДТПА с ионом Cd2+ при 298,15 К и значениях ионной силы 0,2; 0,5; 1,0 (KN03) при различных значениях рН.

5. Рассчитаны энтальпийные характеристики реакций комплексообразо-вания при фиксированных и нулевом значениях ионной силы, опреде-лено влияние концентрации солевого фона на теплоты комплексообра-зования. Рассчитаны полные термодинамические параметры (ArH, ArG, ArS) реакций образования различных форм комплексов Cd" с КМА, БКА, ИДЯ, ЭДДЯ и ДТПА кислотами.

Проведен анализ изменений комплексообразующих свойств при пере¬ходе от КМАК, БКАК, ИДЯК, ЭДДЯК, ДТПА к их структурным анало¬гам. На основании модели Гэрни высказаны предположения о структу¬ре и типе координационных связей в изученных комплексах.