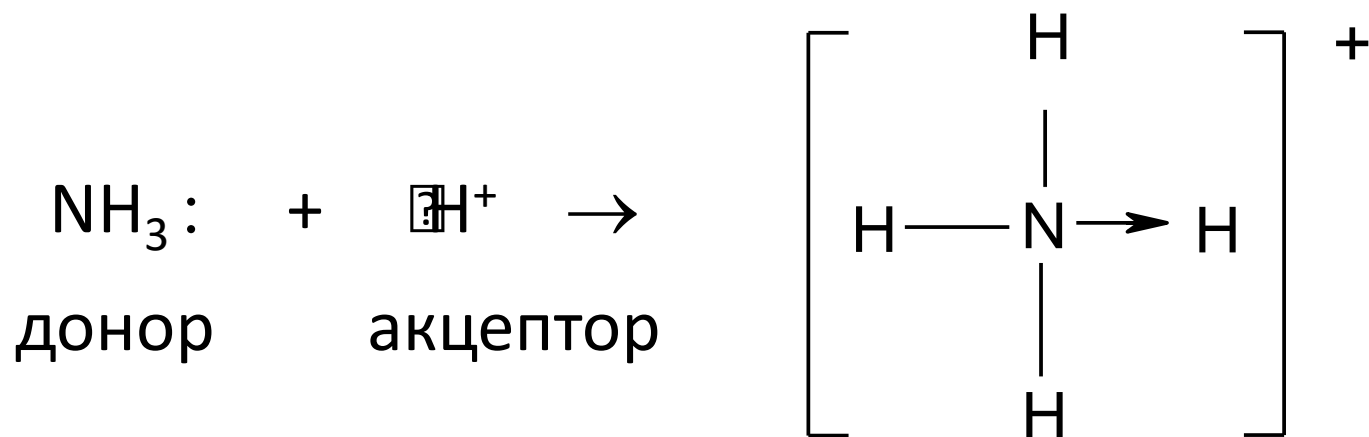


АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Равновесия в растворах комплексных соединений

Комплексные соединения – это соединения, образование которых сопровождается возникновением координационной связи (донорно-акцепторной связи)



Строение комплексных соединений



Fe – центральный атом или ион-комплексообразователь

CN – лиганды (молекулы или ионы, которые непосредственно связаны с центральным атомом)

6 – координационное число, показывает, сколько молекул или ионов соединено с центральным атомом

[Fe(CN)₆] – внутренняя сфера (комплексный ион)

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда центрального атома и лигандов $(-6 + 2) = -4$

K⁺ - внешняя сфера комплексного соединения

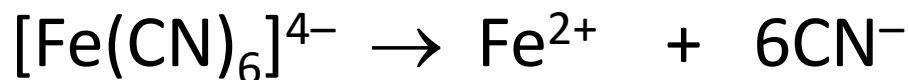
Диссоциация комплексных соединений

Первичная диссоциация - между внутренней и внешней сферой

Вторичная диссоциация - внутренний комплекс диссоциирует на центральный ион и лиганды



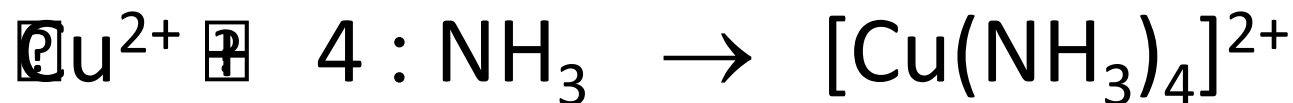
$\alpha = 1$ (т.к. связь ионная)



$\alpha \ll 1$ (т.к. связь ковалентная)

Типы комплексных соединений

1. Аммиакаты



2. Ацидокомплексы

В роли лигандов кислотные остатки (кислородсодержащие или бескислородные)
 Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , CN^- , SCN^-

Ag^+ - диацидные комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} - тетраацидные комплексы



Cr^{3+} , Al^{3+} - гексаацидные комплексы $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$



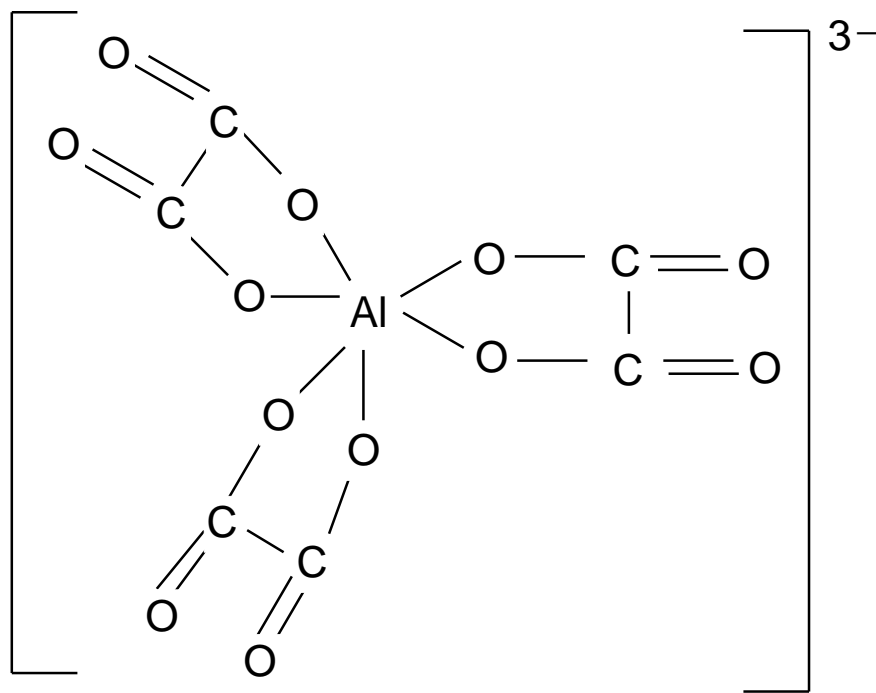
3. Гидроксокомплексы



4. Комплексы с органическими лигандами

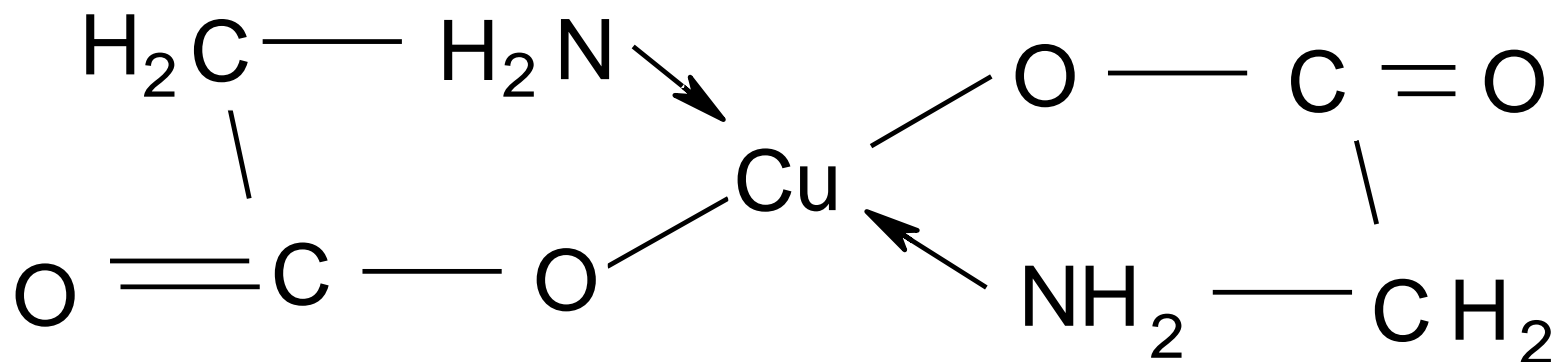
При взаимодействии с ионами металлов органические реагенты образуют устойчивые циклические структуры – т.н. хелаты

Наиболее устойчивыми являются 5- и 6-членные циклы
 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



5. Внутрикмплексные соединения

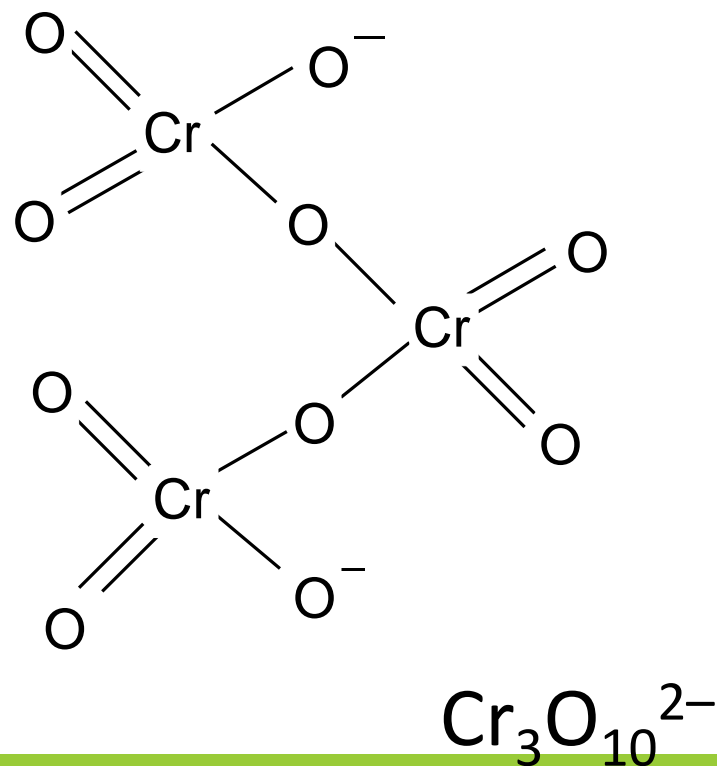
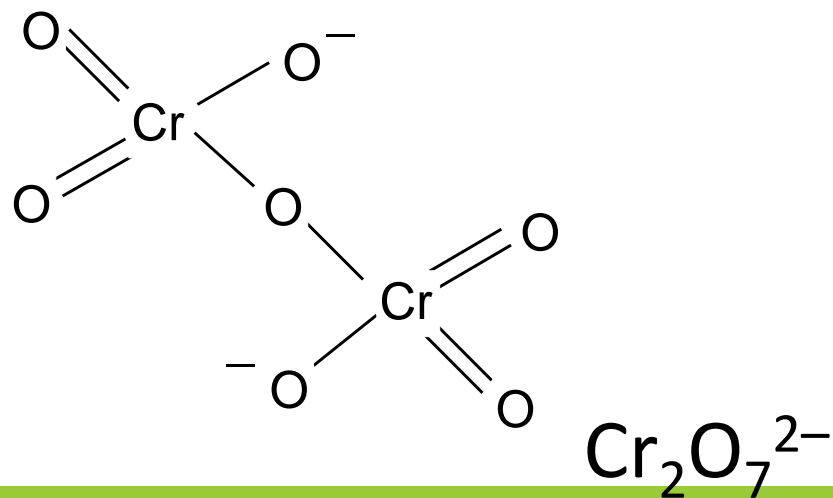
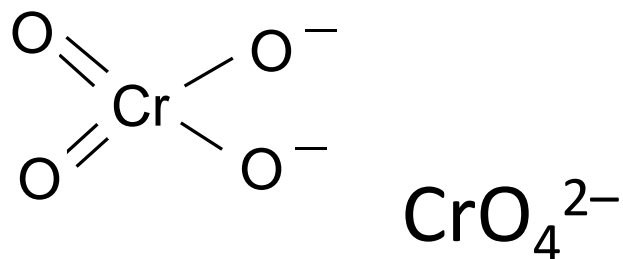
хелаты, не имеющие внешней сферы



6. Поликислоты

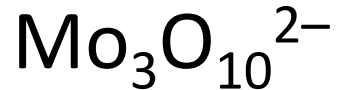
а) Изополикислоты

образуются присоединением к аниону через кислород кислотного остатка той же кислоты



б) Гетерополикислоты

образуются путем присоединения к остатку кислоты другой изополикислоты



$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ – фосфорномолибденовая
кислота

$\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ – фосфорновольфрамовая
кислота

Классификация комплексных соединений по заряду ионов

Катионные - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$

Анионные - $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

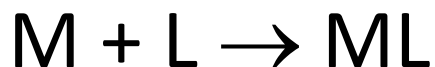
Нейтральные – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Классификация по типу лиганда

Однолигандные $K_2[PtCl_4]$

Смешаннолигандные $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

Равновесия в растворах комплексных соединений



$$\beta_1^r = \frac{a(ML)}{a(M) \cdot a(L)}$$



$$\beta_2^r = \frac{a(ML_2)}{a(ML) \cdot a(L)}$$



$$\beta_3^r = \frac{a(ML_3)}{a(ML_2) \cdot a(L)}$$



$$\beta_n^r = \frac{a(ML_n)}{a(ML_{n-1}) \cdot a(L)}$$



$$\beta^r = \beta_1^r \cdot \beta_2^r \cdot \dots \cdot \beta_n^r = \frac{a(ML_n)}{a(M) \cdot a(L)^n}$$

Константа нестойкости



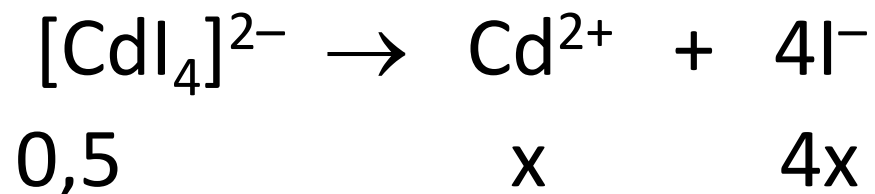
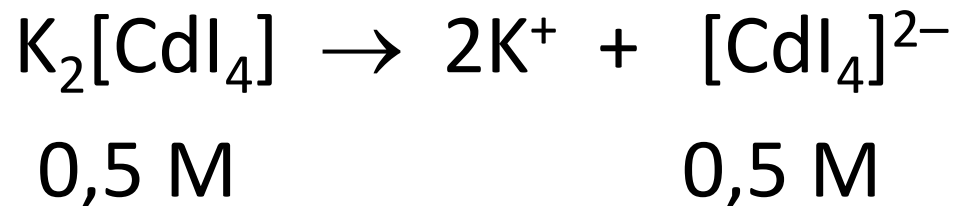
$$K_{\text{нест}} = \frac{1}{\beta}$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

Задача № 1

Вычислите концентрацию
комплексообразователя и лиганда в 0,5 М
растворе $K_2[CdI_4]$. $\beta = 2,57 \cdot 10^5$

Решение



$$\begin{aligned} \beta &= \frac{[\text{CdI}_4]^{2-}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4} = \frac{0,5}{x \cdot (4x)^4} \\ &= 2,57 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

$$x \cdot (4x)^4 = 0,5 / 2,57 \cdot 10^5$$

$$256 x^5 = 1,95 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = x = 0,024 \text{ моль/л}$$

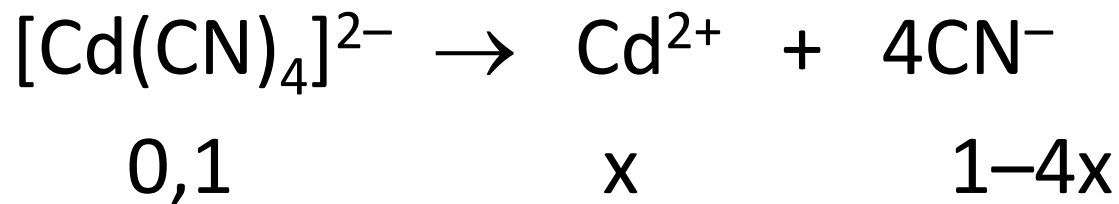
$$[\text{I}^-] = 4x = 0,096 \text{ моль/л}$$

Задача №2

Рассчитайте равновесную концентрацию ионов кадмия в растворе содержащем 0,1 М $K_2[Cd(CN)_4]$ и 1 моль/л KCN.

$$\beta = 1,29 \cdot 10^{17}$$

Решение



$$\begin{aligned} \beta &= \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,1}{x \cdot 1^4} \\ &= 1,29 \cdot 10^{17} \end{aligned}$$

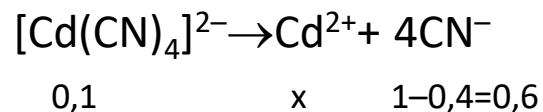
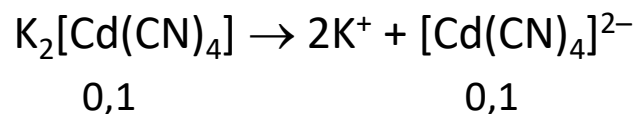
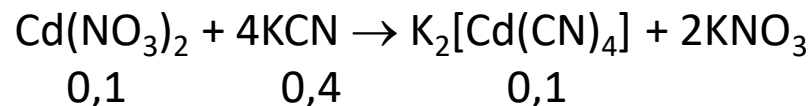
$$[\text{Cd}^{2+}] = x = 0,1 / 1,29 \cdot 10^{17} = 7,8 \cdot 10^{-17}$$

Задача №3

Рассчитайте равновесную концентрацию ионов кадмия в растворе содержащем 0,1 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 1 моль/л KCN .

$$\beta = 1,29 \cdot 10^{17}$$

Решение



$$\beta = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4} = \frac{0,1}{x \cdot (0,6)^4} = 1,29 \cdot 10^{17}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = x = 0,1 / 1,67 \cdot 10^{12} = 5,99 \cdot 10^{-16}$$

Задача №4

Произойдет ли разрушение комплекса и выпадет ли осадок AgCl, если к 300 мл 0,02 М раствора K[Ag(CN)₂] прилить 200 мл 0,015 М раствора KCl?

$$P_{\text{P}}(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad \beta([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 7,08 \cdot 10^{19}$$

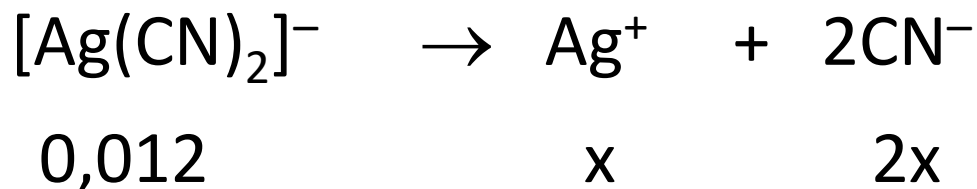
Решение

$$C(\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 300 \cdot 0,02 / 500 = 0,012 \text{ M}$$

$$C(\text{KCl}) = 200 \cdot 0,015 / 500 = 0,006 \text{ M}$$

ИП(AgCl) ? ПР(AgCl)

$$\text{ИП}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^2} = \frac{0,12}{x \cdot (2x)^2}$$
$$= 7,08 \cdot 10^{19}$$

$$4x^3 = 1,7 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,006 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,006 = 2,1 \cdot 10^{-10}$$

ИП(AgCl) ? ПР(AgCl)

$$2,1 \cdot 10^{-10} > 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Осадок AgCl выпадет

Задача № 5

Вычислите потенциал никелевого электрода в растворе, содержащем 0,1 М NiCl_2 и 2,6 М аммиака.

Решение

$$E^{\circ}(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) = -0,23 \text{ В}$$

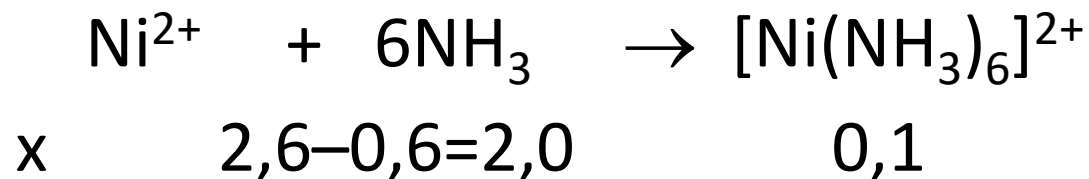


$$E(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) = E^{\circ}(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) + 0,059/2 \lg[\text{Ni}^{2+}]$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = ?$$

0,1 M NiCl₂ и 2,6 M аммиака

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,02 \cdot 10^8 \quad [\text{Ni}^{2+}] = ?$$



$$\begin{aligned} \beta &= \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6} = \frac{0,1}{x \cdot (2,0)^6} \\ &= 1,02 \cdot 10^8 \end{aligned}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = x = 1,53 \cdot 10^{-11}$$

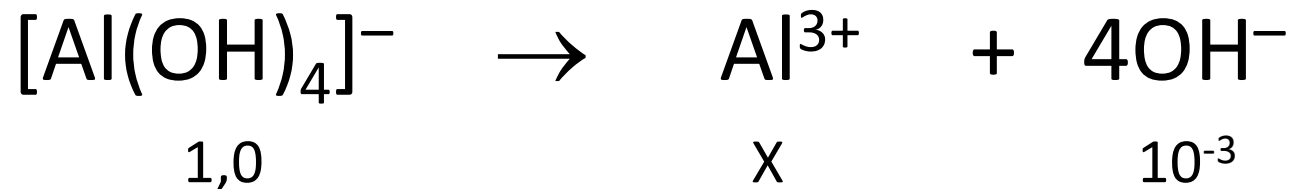
$$E(\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}) = -0,23 + 0,059/2 \lg(1,53 \cdot 10^{-11}) = -0,55 \text{ В}$$

Задача № 6

Рассчитайте равновесную концентрацию Al^{3+} в 1,0 М растворе $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ при $\text{pH}=11$.

$$\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^+) = 1,00 \cdot 10^{33}$$

Решение



$$\text{pH} = 11 \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = 3 \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = 10^{-3}$$

$$\beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^4} = \frac{1,0}{X \cdot (10^{-3})^4} = 1,0 \cdot 10^{33}$$

$$X = 10^{-21}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-21} \text{ M}$$