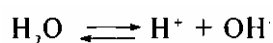


Лекція за темою

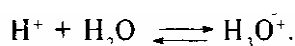
«Кислотно-основна рівновага. Електролітична дисоціація і йонний добуток води. Водневий (рН) та гідроксильний (рОН) показники. Подвійні солі і комплексні сполуки. Особливості їх будови і дисоціації. Типи комплексних сполук»

Дисоціація води. Йонний добуток води

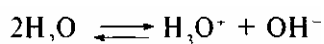
Експериментальне встановлено, що **чиста вода проводить електричний струм**. Це свідчить про те, що молекули води частково дисоціюють на йони:



У воді та водних розчинах йони Гідрогену H^+ зв'язані з молекулами води і утворюють катіони гідроксонію H_3O^+ :



Тому рівняння дисоціації води має вигляд:



Зазвичай записують рівняння дисоціації води спрощено з утворенням катіону Гідрогену і гідроксид-іону.

На основі закону діяння мас константа електролітичної дисоціації води має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_{d\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22 \text{ }^\circ\text{C},$$

де $[\text{H}_2\text{O}]$ -рівноважна концентрація недисоційованих молекул води.

Одним із способів визначення ступеня електролітичної дисоціації води є метод електропровідності. Визначений таким чином, він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$. Таке значення ступеня дисоціації води є показником того, що число молекул, які розпадаються на іони, надзвичайно мале. Тому рівноважну концентрацію води можна вважати сталою величиною $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, яка дорівнює її молярній концентрації. Чисельно молярну концентрацію води знаходять, поділивши масу 1 л води на її молярну масу:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 : 18 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$K_d[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \text{ або} \\ 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ -стала при даній температурі величина, яку називають **йонним добутком води**. Із зміною температури йонний добуток води також змінюється. *Наприклад, при*

$30^{\circ}\text{C } K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,89 \cdot 10^{-14}$, при $50^{\circ}\text{C } K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$, при $100^{\circ}\text{C } K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$.

У чистій воді концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації йонів Гідрогену. При 22°C концентрація цих йонів така:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Якщо до чистої води додати кислоти, то $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати лугу, то $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л. Однак добуток цих величин при 22°C -величина стала і дорівнює 10^{-14} .

Концентрація йонів Гідрогену у розчині характеризує його **кислотність**. **Кислотність середовища** позначають **водневим показником рН**. Водневим показником **рН** називають десятковий логарифм концентрації йонів Гідрогену зі знаком мінус:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ або } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}},$$

де $[\text{H}^+]$ — молярна концентрація йонів Гідрогену у розчині.

За допомогою **рН** кислотність середовища позначають так: *нейтральне: рН = 7, кисле: рН < 7, лужне: рН > 7.*

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів виражають через показник **рОН**, який є десятковим логарифмом концентрації гідроксид-іонів, взятий зі знаком мінус:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-],$$

де $[\text{OH}^-]$ — молярна концентрація гідроксид-іонів.

На основі йонного добутку води, обчислюють концентрацію $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ -іонів за формулами:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \text{ та } [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Оскільки $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ та $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$.

Основні положення координаційної теорії

З кінця XIX століття в хімії відомо ряд сполук, утворення яких неможливо пояснити, користуючись основними положеннями теорії хімічного зв'язку. Наприклад, молекула CoCl_3 приєднує від однієї до шести молекул амоніаку з утворенням стійких сполук $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Від кристалогідратів типу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і подвійних солей $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ ці сполуки відрізняються тим, що при розчиненні у воді повністю не дисоціюють на іони, а утворюють стійкі складні частинки, які називають **комплексними йонами**. Сполуки такого складу на відміну від звичайних речовин, називають комплексними сполуками.

Комплексна сполука — це продукт сполучення звичайних, здатних самотійно

існувати речовин. Таке визначення комплексним сполукам давав відомий російський вчений Л.А. Чугаєв.

Сульфат хрому(III) та сульфат калію або натрію при їх спільній кристалізації з води також утворюють складні сполуки $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ або $Na_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Такі сполуки називають галунами. При розчиненні у воді галуни повністю розпадаються на складові частини. Тому їх не відносять до комплексних сполук. Не вважають комплексними сполуками і шеніти-подвійні сульфати, які містять катіони одно- та двовалентних металів. Наприклад, до шенітів належить сіль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$. Як і галуни, шеніти повністю дисоціюють у водному розчині.

Щоб пояснити, чому одні молекули приєднують інші, швейцарський хімік А. Вернер запропонував *поняття головної та побічної валентностей*. Наприклад, осад хлориду міді(I) $CuCl$ -розчиняється у концентрованому розчині хлороводневої кислоти з утворенням комплексної сполуки:



За Вернером утворення такої комплексної сполуки можна пояснити таким чином: катіон міді(I) приєднує хлорид-іон та утворює електронейтральну молекулу $CuCl$. За рахунок побічної валентності катіон Купруму (I) може додатково приєднати ще один хлорид-іон і утворити при цьому комплексний йон, який складається з катіону Купруму (I) та двох хлорид-іонів. Зовні комплексного йона знаходяться йони зовнішньої сфери. У комплексній сполуці $H[CuCl_2]$ до зовнішньої сфери належить йон Гідрогену. Комплексну сполуку за Вернером зображають схемою:

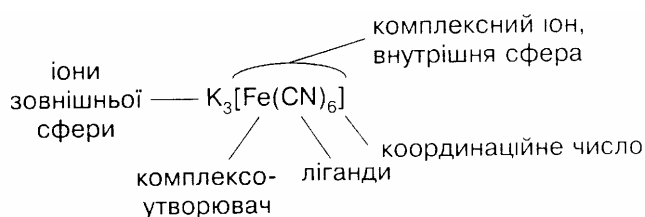


А. Вернер сформулював теорію комплексоутворення у 1893 році, коли ще не була відома будова атома, тому пояснити природу головної та побічної валентності він не міг. Зараз вважають, що головна валентність зумовлена утворенням іонного або ковалентного зв'язку за обмінним механізмом, а побічна-утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Тому **комплексними слід вважати сполуки, які містять хоча б один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом.**

За Вернером кожна сполука містить комплексний йон, який складається з центрального атома-**комплексоутворювача**, та розміщених навколо нього **лігандів**.

Лігандами є нейтральні молекули або йони. Число лігандів перевищує число зв'язків, які може утворити центральний атом своїми неспареними електронами. Загальне число зв'язків комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму, називають його **координаційним числом**. Центральний атом та ліганди, що його оточують, складають **внутрішню сферу комплексу** або **комплексний іон**. При зображенні комплексної сполуки внутрішню сферу комплексу обмежують квадратними дужками. Наприклад, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ або $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. За межею комплексного йона розміщені йони зовнішньої сфери. Зовнішню сферу комплексу утворюють катіони та аніони. Найчастіше це катіони лужних, лужноземельних металів і катіон амонію або аніони безкисневих, кисневмісних кислот і гідроксид-іон. Існують комплексні сполуки, які не мають Іонів зовнішньої сфери. Заряд їх комплексного йона дорівнює нулю. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тощо.

Будову комплексної сполуки зображають схемою:

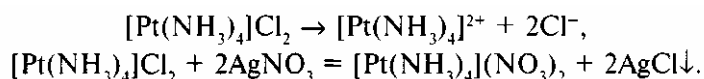


На основі будови комплексних сполук сформульовано їх сучасне визначення:

комплексними називають складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається з комплексоутворювача та координованих навколо нього лігандів і який здатний самостійно існувати у розчині.

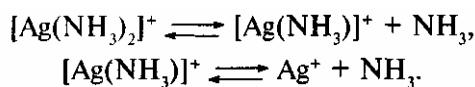
Поведінка комплексних сполук у розчинах

Розрізняють первинну та вторинну дисоціацію комплексних сполук. У розчині кожна молекула комплексної сполуки розпадається на комплексний іон та йони зовнішньої сфери. Оскільки комплексні йони зв'язані з катіонами та аніонами зовнішньої сфери за допомогою йонного зв'язку, **первинна дисоціація комплексних сполук** перебігає за типом сильних електролітів. Процес дисоціації необоротний. Тому йони зовнішньої сфери повністю взаємодіють з реактивами, які утворюють з ними важкорозчинні сполуки:

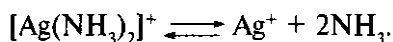


Комплексні йони, у свою чергу, підлягають вторинній дисоціації, внаслідок якої

відщеплюють ліганди. Оскільки ліганди з комплексоутворювачем зв'язані ковалентним зв'язком, така дисоціація перебігає за **типом слабких електролітів**. Процес дисоціації є ступінчастим і оборотним:



Сумарний процес дисоціації комплексного йона виражають рівнянням реакції:



Завдяки вторинній дисоціації у розчині комплексної сполуки можна виявити невелику кількість катіонів Ag^+ та молекул аміаку.

Оскільки дисоціація комплексних йонів є оборотним процесом, до стану їх рівноваги застосовують закон діяння мас і записують вираз для константи рівноваги. Для комплексних сполук такі константи називають **константами нестійкості**. Кожному із рівнянь ступінчастої дисоціації катіона діамінсрібла(I) відповідає константа нестійкості:

$$K_{\text{нест } 1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \qquad K_{\text{нест } 2} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$$

Комплексний іон відщеплює першу молекулу амоніаку легше ніж другу, тому $K_{\text{нест } 1} > K_{\text{нест } 2}$.

Процес дисоціації комплексного йона виражають також **загальною константою нестійкості**:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Загальна константа нестійкості комплексного йона дорівнює добутку ступінчастих констант:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_{\text{нест } 1} \cdot K_{\text{нест } 2}.$$

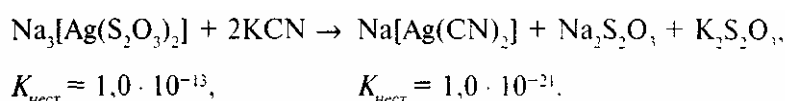
В аналітичній хімії використовують **константу стійкості комплексного йона**. Це величина, обернена константі нестійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}.$$

Величина константи нестійкості комплексного йона залежить від його природи та температури і не залежить від концентрації розчину. Визначені при сталій температурі константи нестійкості комплексних йонів наведені у довідниках з хімії. Чим менше значення константи нестійкості комплексного йона та більше константи стійкості, тим

міцнішим буде комплексний іон. Комплексні йони, для яких $K_{\text{нест}} < 10^{-5}$, вважають стійкими. Якщо $10^{-5} < K_{\text{нест}} < 10^{-1}$, то комплекси належать до сполук проміжної стійкості, комплексні сполуки з $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ є **подвійними солями**. Подвійні солі відрізняються від комплексних сполук лише дисоціацією комплексного іона: у подвійних солях вона перебігає практично повністю, у комплексних сполуках-незначно.

Користуючись значенням констант нестійкості комплексних йонів можна передбачити напрямок перебігу реакцій у розчинах комплексних сполук. Оскільки рівновага у розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення найбільш слабого електроліту, у розчинах утворюється комплекс з меншою константою нестійкості. Наприклад, при додаванні до розчину дитіосульфатоаргентат(I) натрію ціаніду калію утворюється більш стійка комплексна сполука диціаноаргентат(I) натрію. Тобто під дією ціанід-іонів руйнується дитіосульфатоаргентат(I) - іон:



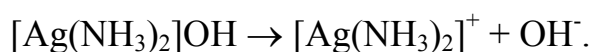
Класифікація та номенклатура комплексних сполук

Залежно від заряду комплексного йона комплексні сполуки поділяють на катіонні $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, аніонні $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та нейтральні $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ комплекси. *Якщо заряд внутрішньої сфери комплексу позитивний, як у випадку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, комплекс називають катіонним.* Відповідно негативний заряд комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ зумовлює появу *аніонного комплексу*. Комплексну сполуку, яка не має іонів зовнішньої сфери і заряд її комплексного іона дорівнює нулю, називають *нейтральним комплексом*. Нейтральними є комплекси карбонілів металів $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, деякі комплекси платини $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, кобальту та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ та інших *d*-елементів.

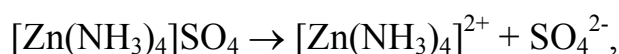
Залежно від кислотності середовища водного розчину комплексних сполук їх поділяють на *комплексні кислоти, комплексні основи та комплексні солі*. Розчини комплексних кислот мають кисле середовище, оскільки вони дисоціюють з утворенням іонів водню:



Комплексні основи у розчині відщеплюють гідроксид-іони, внаслідок чого їх розчини мають лужне середовище:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням катіонів та аніонів, причому одна з частинок є комплексним іоном:



Нейтральні комплекси є неелектролітами, вони практично не дисоціюють у розчині. При класифікації комплексних сполук велику увагу приділяють природі лігандів.

За природою лігандів розрізняють такі типи комплексних сполук:

Аквакомплекси-сполуки, у яких лігандами є молекули води: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$. У водному розчині всі катіони *d*-елементів утворюють стійкі аквакомплекси.

Аміакати та **амінати** містять комплексні іони, лігандами яких є молекули аміаку або амінів: метиламіну CH_3NH_2 , етиламіну $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, етилендіаміну $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Аміакати та амінати $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ є сильними основами.

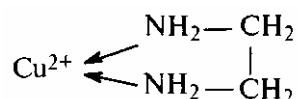
Ацидокомплекси містять ліганди, які є кислотними залишками. Наприклад, $\text{K}[\text{BiI}_4]$, $\text{Na}_2[\text{NiCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Гідроксокомплекси-сполуки, лігандами яких є гідроксид-іони. Наприклад, $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Полігалогеніди як ліганди, містять нейтральні молекули галогенів. Комплексоутворювачем у таких сполуках є негативно заряджений іон галогену. Наприклад, KI_3 , CsI_5 , RbI_9 .

Комплексні сполуки змішаного типу містять різні ліганди як іони, такі нейтральні молекули. Наприклад, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Циклічні або **хелатні (клевшеподібні)** комплекси містять бі- та полідентатні ліганди, які утворюють з центральним атомом декілька зв'язків. Конфігурація такого комплексного іона нагадує клевищу рака, тому їх називають клевищеподібними:



Внутрішньокомплексні сполуки відносять до хелатних, у них центральний атом входить до складу циклу, але у внутрішньокомплексних сполуках комплексоутворювач зв'язаний з лігандами ковалентними зв'язками як за донорно-акцепторним, так і за обмінним механізмом. Комплексні сполуки такого типу характерні для амінокарбонівих

