

Комплексные соединения.

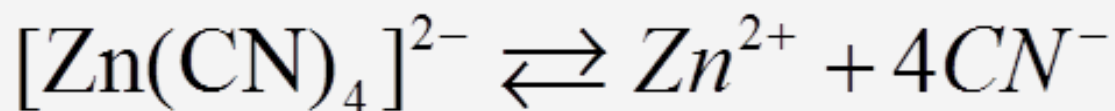
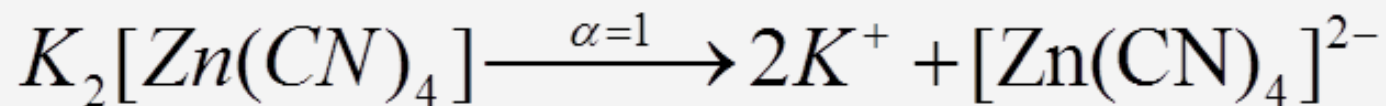
**Константа нестойкости и
константа устойчивости**

Диссоциация комплексных соединений

По внешней сфере все комплексные соединения в водных растворах являются **сильными электролитами.**

Диссоциация по внутренней сфере происходит в **незначительной степени.**

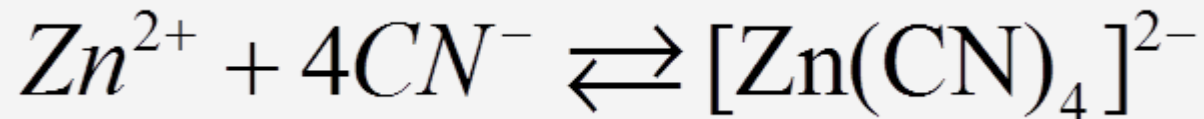
Диссоциация комплексных соединений



$$K_{равн} = K_{нест} = \frac{[Zn^{2+}][CN^-]^4}{[Zn(CN)_4]^{2-}}$$

Диссоциация комплексных соединений

$K_{\text{равн}}$ обратного процесса называется $K_{\text{уст}}$:



$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^{-}]^4}$$

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

Диссоциация комплексных соединений

Энергия Гиббса процесса диссоциации комплексного иона:

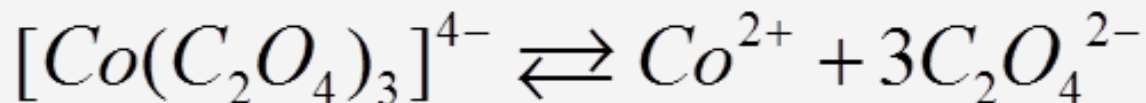
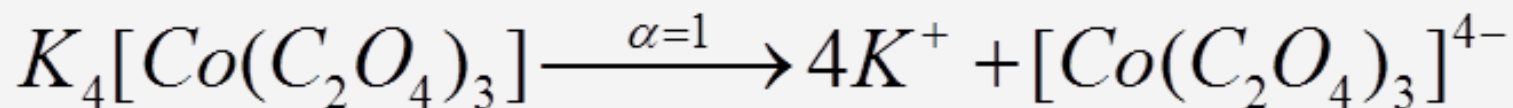
$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_{\text{нест}}$$

Чем больше $K_{\text{уст}}$ (меньше $K_{\text{нест}}$), тем прочнее комплексное соединение, тем слабее оно диссоциирует.

Задача 1

Рассчитать концентрацию ионов K^+ в 0,0001 М растворе комплексной соли $K_4[Co(C_2O_4)_3]$.

Решение:



Задача 1. Решение

По внешней сфере все комплексные соединения в водных растворах являются сильными электролитами.

По уравнению диссоциации по первой ступени:

$$[\text{K}^+] = 4 \cdot 0,0001 = \mathbf{0,0004 \text{ моль/л}}$$

Задача 2

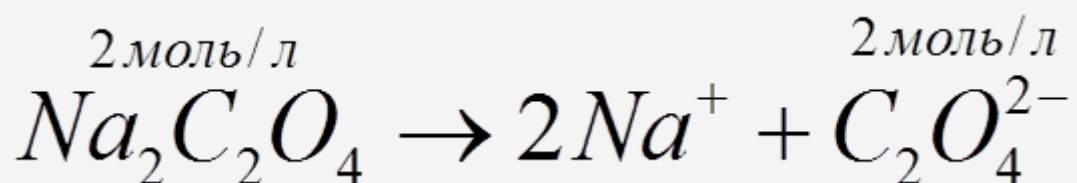
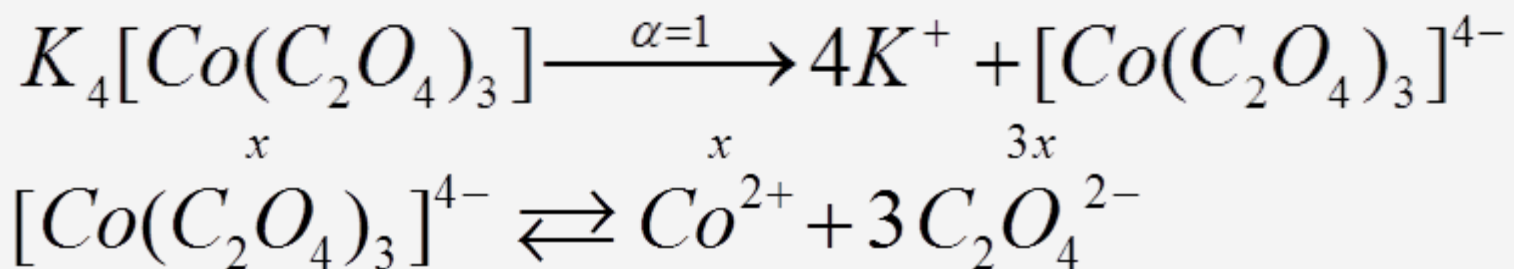
Вычислить:

1. Концентрацию ионов Co^{2+} в 0,0001 М растворе $\text{K}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, содержащем 2 моль/л избыточного $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, если

$$K_{\text{нест}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 1,1 \cdot 10^{-8}.$$

2. Величину ΔG°_{298} процесса диссоциации комплексного иона.

Задача 2. Решение



$$K_{\text{нест}} = \frac{[Co^{2+}][C_2O_4^{2-}]^3}{[Co(C_2O_4)_3]^{4-}}$$

Задача 2. Решение

Пусть равновесная концентрация $[\text{Co}^{2+}] = x$ моль/л, тогда концентрация $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (3x + 2)$ моль/л (+2 моль/л – дает избыточный оксалат).

$$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} = (0,0001 - x) \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(3x + 2)^3}{0,0001 - x} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

Задача 2. Решение

x — очень маленький. Диссоциация комплексного иона в присутствии $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в значительной степени подавляется концентрацией $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, определяемой $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(3x + 2)^3}{0,0001 - x} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{x \cdot 2^3}{0,0001} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

Задача 2. Решение

$$\frac{8x}{0,0001} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

$$x = 1,375 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л} - [\text{Co}^{2+}]$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_{\text{нест}}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -8,314 \cdot 298 \ln 1,1 \cdot 10^{-8} = 45,4 \text{ кДж}$$

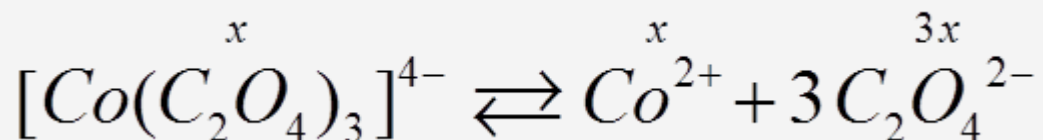
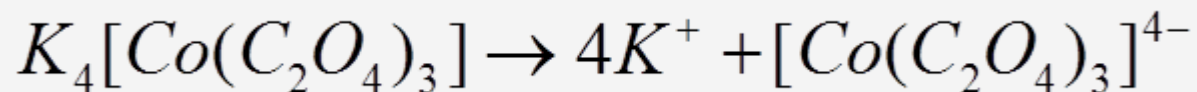
Задача 3

Произойдет ли образование малорастворимого CoS при взаимодействии $0,0001 \text{ М}$ раствора $\text{K}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, содержащего 2 моль/л избыточного $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, с равным объемом $0,2 \text{ М}$ раствора Na_2S , если

$$\text{ПР}(\text{CoS}) = 4,0 \cdot 10^{-21},$$

$$K_{\text{нест}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 1,1 \cdot 10^{-8}.$$

Задача 3. Решение



ПК > ПР – условие выпадения осадка

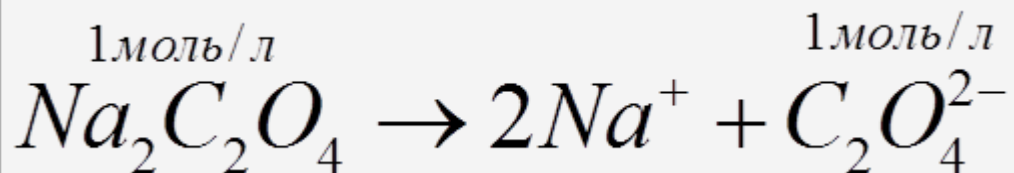
Слили равные объемы, следовательно, все концентрации уменьшились вдвое:

$$c(K_4[Co(C_2O_4)_3]) = 0,0001/2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

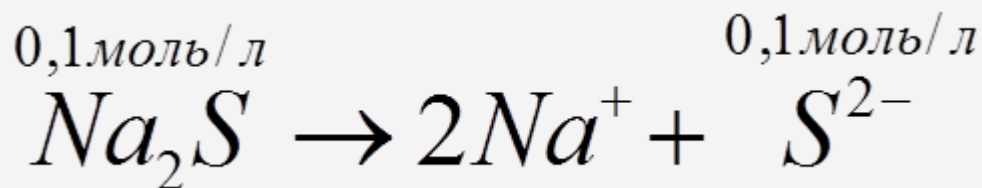
$$c(Na_2C_2O_4) = 2/2 = 1 \text{ моль/л}$$

$$c(Na_2S) = 0,2/2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

Задача 3. Решение



$$PK = [Co^{2+}][S^{2-}]$$



Задача 3. Решение

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Co^{2+}][C_2O_4^{2-}]^3}{[Co(C_2O_4)_3]^{4-}}$$

Пусть равновесная концентрация $[Co^{2+}] = x$ моль/л, тогда:

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(3x+1)^3}{5 \cdot 10^{-5} - x} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{x}{5 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

Задача 3. Решение

$$x = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л} - [\text{Co}^{2+}]$$

$$\text{ПК} = [\text{Co}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$\text{ПК} = 5,5 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1 = 5,5 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{ПР}(\text{CoS}) = 4,0 \cdot 10^{-21}$$

ПК > ПР – осадок выпадет

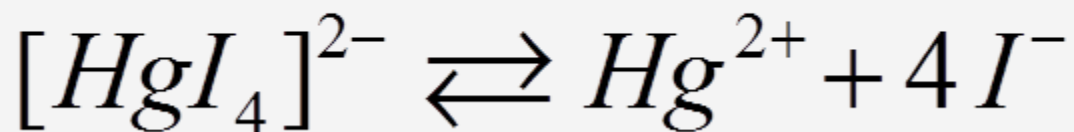
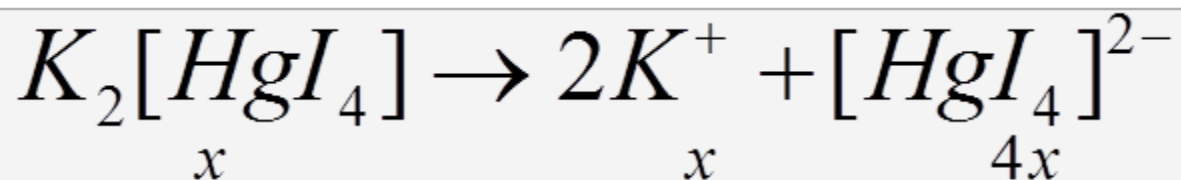
Задача 4

Произойдет ли выпадение осадка сульфида ртути при сливании равных объемов 0,001 М раствора $K_2[HgI_4]$, содержащего избыточный KI в количестве 0,1 моль/л и 0,05 М раствора K_2S .

$$ПР(HgS) = 1,6 \cdot 10^{-52},$$

$$K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6,6 \cdot 10^{30}.$$

Задача 4. Решение



ПК > ПР – условие выпадения осадка

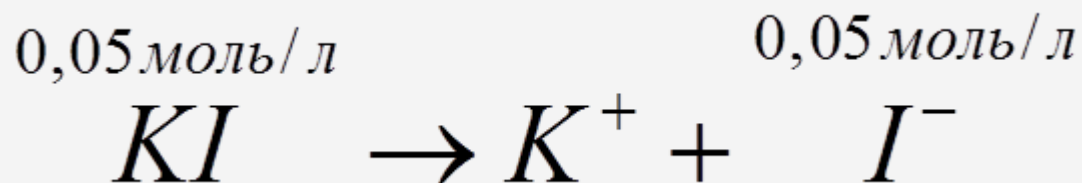
Слили равные объемы, следовательно, все концентрации уменьшились вдвое:

$$c(K_2[HgI_4]) = 0,001/2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

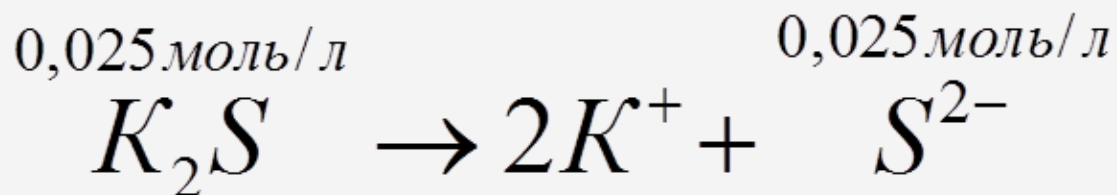
$$c(KI) = 0,1/2 = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$c(K_2S) = 0,05/2 = 0,025 \text{ моль/л}$$

Задача 4. Решение



$$PK = [Hg^{2+}][S^{2-}]$$



$$K_{уст} = \frac{[HgI_4]^{2-}}{[Hg^{2+}][I^-]^4}$$

Задача 4. Решение

Пусть равновесная концентрация $[\text{Hg}^{2+}] = x$ моль/л, тогда:

$$K_{уст} = \frac{5 \cdot 10^{-4} - x}{x(4x + 0,05)^4} = 6,6 \cdot 10^{30}$$

$$K_{уст} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{x(0,05)^4} = 6,6 \cdot 10^{30}$$

Задача 4. Решение

$$x = 1,21 \cdot 10^{-29} \text{ моль/л} - [\text{Hg}^{2+}]$$

$$\text{ПК} = [\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$\text{ПК} = 1,21 \cdot 10^{-29} \cdot 0,025 = 3,025 \cdot 10^{-31}$$

$$\text{ПР}(\text{HgS}) = 1,6 \cdot 10^{-52}$$

$\text{ПК} > \text{ПР}$ – осадок выпадет

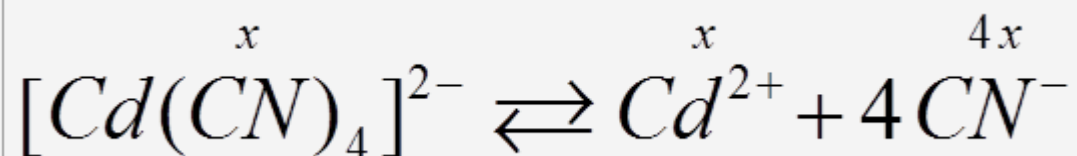
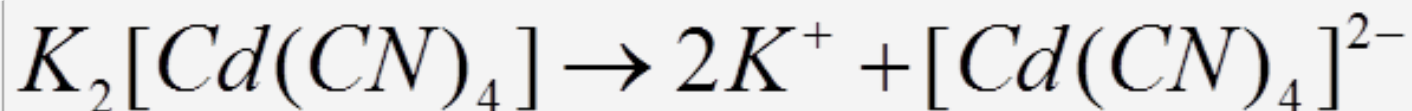
Задача 5

При какой концентрации ионов S^{2-} начнет выпадать осадок CdS из 0,1 М раствора $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащего избыточный KCN в количестве 1 моль/л.

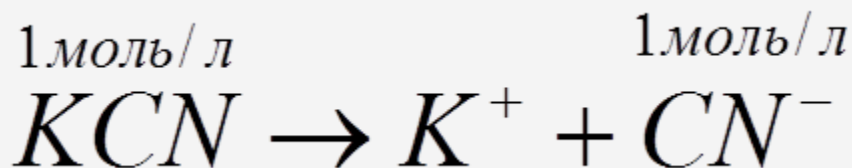
$$IP(CdS) = 1,2 \cdot 10^{-28},$$

$$K_{\text{нест}}([Cd(CN)_4]^{2-}) = 1,4 \cdot 10^{-19}.$$

Задача 5. Решение



$$K_{нест} = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}}$$



Задача 5. Решение

Пусть равновесная концентрация $[\text{Cd}^{2+}] = x$ моль/л, тогда:

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(4x+1)^4}{0,1-x} = 1,4 \cdot 10^{-19}$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{x}{0,1} = 1,4 \cdot 10^{-19}$$

$$x = 1,4 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л} - [\text{Cd}^{2+}]$$

Задача 5. Решение



$PK = [Cd^{2+}][S^{2-}] > ПР$ – условие
выпадение осадка

$$[S^{2-}] > \frac{ПР}{[Cd^{2+}]} \quad [S^{2-}] > \frac{1,2 \cdot 10^{-28}}{1,4 \cdot 10^{-20}}$$

$$[S^{2-}] > 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}$$

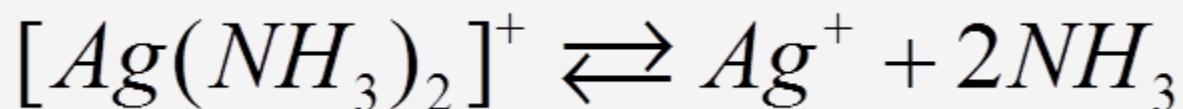
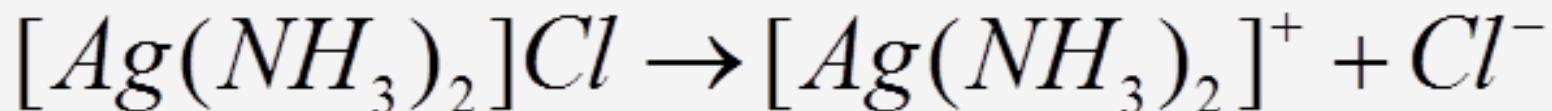
Задача 6

Определите, какова должна быть концентрация избыточного аммиака в 0,5 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, чтобы введение 0,0001 моль KBr в 1 литр такого раствора **не** приводило к образованию осадка AgBr . При решении считать, что введение 0,0001 моль KBr в 1 литр раствора комплексного соединения не изменит объем раствора.

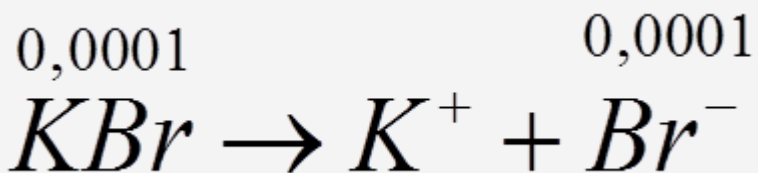
$$\text{ПР}(\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-13},$$

$$K_{\text{нест}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5,6 \cdot 10^{-8}.$$

Задача 6. Решение

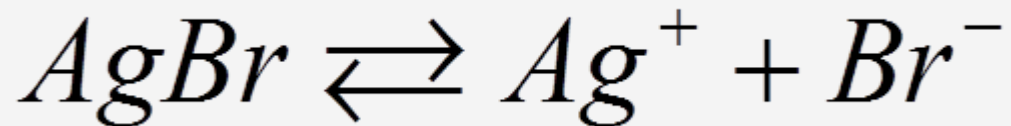


$$c(KBr) = 0,0001/1 = 0,0001 \text{ моль/л}$$



$$K_{нест} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

Задача 6. Решение



Чтобы осадок НЕ выпадал:

$$PK = [Ag^{+}][Br^{-}] \leq PP$$

$$[Ag^{+}] \leq \frac{PP}{[Br^{-}]} \quad [Ag^{+}] \leq \frac{4,9 \cdot 10^{-13}}{0,0001}$$

$$[Ag^{+}] \leq 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}$$

Задача 6. Решение

$[Ag^+] = 4,9 \cdot 10^{-9}$ – критическая концентрация

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

**Пусть концентрация избыточного
аммиака = x моль/л**

$$K_{нест} = \frac{4,9 \cdot 10^{-9} (2 \cdot 4,9 \cdot 10^{-9} + x)^2}{0,5 - 4,9 \cdot 10^{-9}} = 5,6 \cdot 10^{-8}$$

Задача 6. Решение

$$K_{\text{нест}} = \frac{4,9 \cdot 10^{-9} \cdot x^2}{0,5} = 5,6 \cdot 10^{-8}$$

$$x = \sqrt{5,7} = 2,4$$

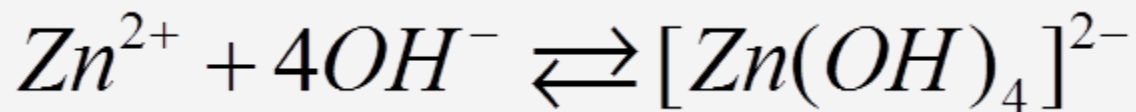
Чтобы осадок не выпадал,
концентрация избыточного аммиака
должна быть $> 2,4$ моль/л.

Задача 7

На основе справочных данных вычислите при 298,15 К $K_{\text{уст}}([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})$.

Решение:

1 способ.



$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{\text{обр},298} [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{p-p, ст. с., гип. недис.})} - \\ - \Delta G^\circ_{\text{обр},298} \text{Zn}^{2+}_{(\text{p-p, ст. с.})} - 4\Delta G^\circ_{\text{обр},298} \text{OH}^-_{(\text{p-p, ст. с.})}.$$

Задача 7. Решение

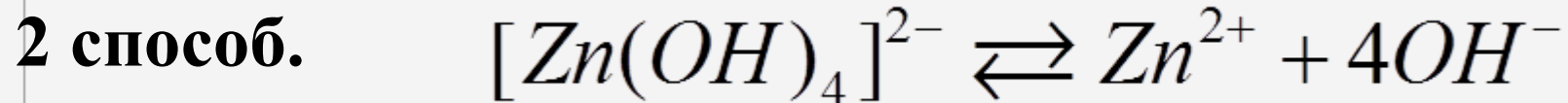
Вещество	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (р-р, ст. с., гип. недис.)	Zn^{2+} (р-р, ст. с.)	OH^- (р-р, ст. с.)
$\Delta G^\circ_{\text{обр}, 298}$, кДж/моль	-860,8	-147,2	-157,3

$$\Delta G^\circ_{298} = -860,8 - (-147,2) - 4(-157,3) = -84,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_{\text{уст}}$$

$$K_{\text{уст}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}} = e^{\frac{84,4 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298,15}} = 6,1 \cdot 10^{14}$$

Задача 7. Решение



$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta G^{\circ}_{\text{обр},298} Zn^{2+}_{(p-p, \text{ ст. с.})} + 4\Delta G^{\circ}_{\text{обр},298} OH^{-}_{(p-p, \text{ ст. с.})} - \Delta G^{\circ}_{\text{обр},298} [Zn(OH)_4]^{2-}_{(p-p, \text{ ст. с., гип. недис.})}$$

Вещество	$[Zn(OH)_4]^{2-}_{(p-p, \text{ ст. с., гип. недис.})}$	$Zn^{2+}_{(p-p, \text{ ст. с.})}$	$OH^{-}_{(p-p, \text{ ст. с.})}$
$\Delta G^{\circ}_{\text{обр},298},$ кДж/моль	-860,8	-147,2	-157,3

Задача 7. Решение

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 4(-157,3) + (-147,2) + 860,8 = 84,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_{\text{нест}}$$

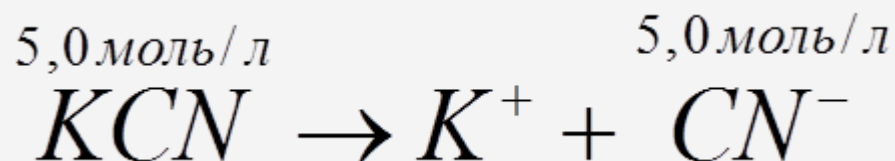
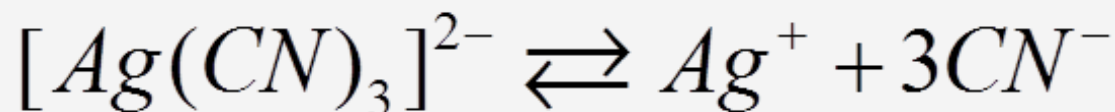
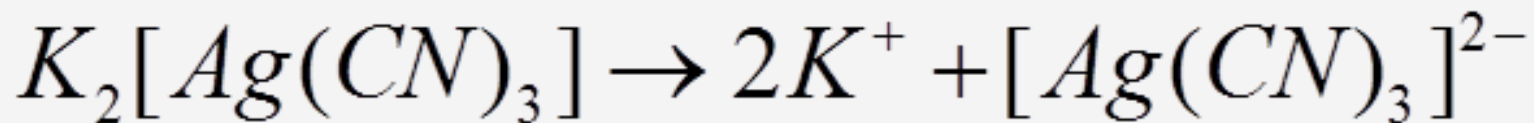
$$K_{\text{нест}} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_T}{RT}} = e^{-\frac{84,4 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298,15}} = 1,63 \cdot 10^{-15}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{1}{1,63 \cdot 10^{-15}} = 6,1 \cdot 10^{14}$$

Задача 8

Сколько граммов серебра в виде ионов содержится в 2,0 л 0,50 М раствора трицианоаргентата (I) калия, содержащего избыточный цианид калия в количестве 5,0 моль/л? Константа устойчивости комплексного иона равна $3,6 \cdot 10^{20}$.

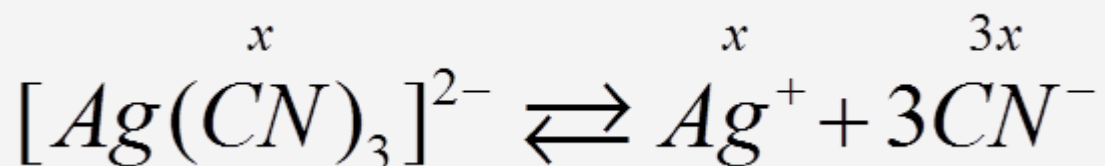
Задача 8. Решение



$$K_{уст} = \frac{[Ag(CN)_3]^{2-}}{[Ag^+][CN^-]^3}$$

Задача 8. Решение

Пусть равновесная концентрация $[Ag^+] = x$ моль/л, тогда:



$$K_{уст} = \frac{0,5 - x}{x(3x + 5,0)^3} = 3,6 \cdot 10^{20}$$

$$K_{уст} = \frac{0,5}{x \cdot 5,0^3} = 3,6 \cdot 10^{20}$$

Задача 8. Решение

$$K_{уст} = \frac{0,5}{x \cdot 125} = 3,6 \cdot 10^{20}$$

$x = 1,11 \cdot 10^{-23}$ моль/л концентрация $[Ag^+]$

В 1 литре содержится $1,11 \cdot 10^{-23}$ моль (Ag^+)

В 2 литрах содержится $2,22 \cdot 10^{-23}$ моль (Ag^+)

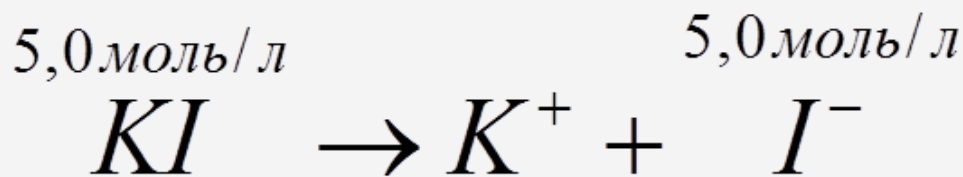
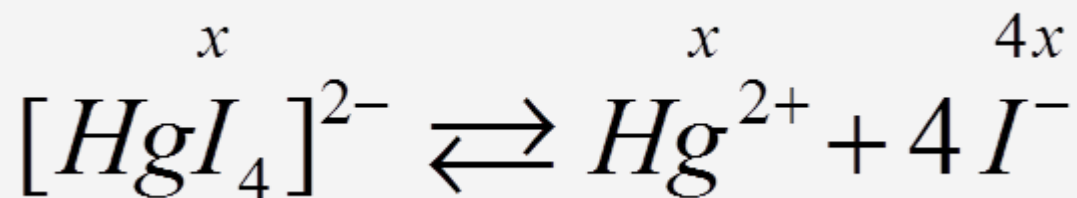
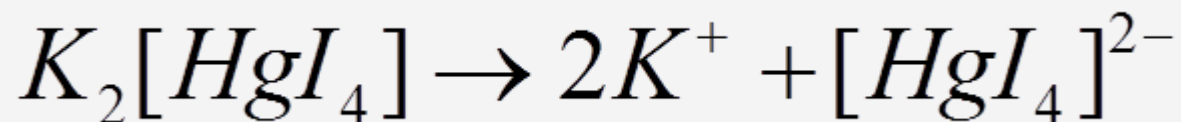
$$m(Ag^+) = 108 \cdot 2,22 \cdot 10^{-23} = \mathbf{2,4 \cdot 10^{-21} \text{ г}}$$

Задача 9

Произойдет ли осаждение сульфида ртути при прибавлении к 1 л 0,50 М раствора $K_2[HgI_4]$, содержащего 5,0 моль/л избыточного KI, такого количества моль ионов S^{2-} , которое содержится в 3 л насыщенного раствора CdS?

$$PP(HgS) = 1,6 \cdot 10^{-52}, PP(CdS) = 8,0 \cdot 10^{-27}, \\ K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6,6 \cdot 10^{30}.$$

Задача 9. Решение



$$K_{уст} = \frac{[HgI_4]^{2-}}{[Hg^{2+}][I^-]^4}$$

Задача 9. Решение

Пусть равновесная концентрация $[\text{Hg}^{2+}] = x$ моль/л, тогда:

$$K_{\text{уст}} = \frac{0,5 - x}{x(4x + 5,0)^4} = 6,6 \cdot 10^{30}$$

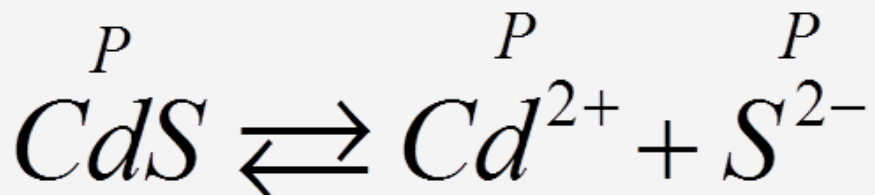
$$K_{\text{уст}} = \frac{0,5}{x \cdot 5,0^4} = 6,6 \cdot 10^{30}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{0,5}{x \cdot 625} = 6,6 \cdot 10^{30}$$

Задача 9. Решение

$$x = 1,21 \cdot 10^{-34} \text{ моль/л} - [\text{Hg}^{2+}]$$

Насыщенный раствор CdS:



$$ПР = ПК = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = P^2$$

$$P = \sqrt{ПР} = \sqrt{8,0 \cdot 10^{-27}} = 8,94 \cdot 10^{-14}$$

$$P = 8,94 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Задача 9. Решение

В 1 литре содержится $8,94 \cdot 10^{-14}$ моль (S^{2-})

В 3 литрах содержится $2,68 \cdot 10^{-13}$ моль (S^{2-})



$$PK = [Hg^{2+}][S^{2-}]$$

$$PK = 1,21 \cdot 10^{-34} \cdot 2,68 \cdot 10^{-13} = \mathbf{3,24 \cdot 10^{-47}}$$

$$PP(HgS) = 1,6 \cdot 10^{-52}$$

$PK > PP$ – условие выпадения осадка

$PK > PP$ – осадок выпадет