

Лекция 7

Уравнение Нернста. Направление протекания ОВР.

Комплексные соединения: образование, устойчивость, свойства.

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

окисленная форма (Ox) + ne⁻ = восстановленная форма (Red)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a(\text{Ox})_i^{v_i}}{\prod a(\text{Red})_j^{v_j}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod C(\text{Ox})_i^{v_i}}{\prod C(\text{Red})_j^{v_j}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

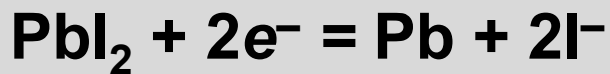
УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

окисленная форма (Ох) + ne^- = восстановленная форма (Red)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a(\text{Ox})_i^{v_i}}{\prod a(\text{Red})_j^{v_j}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod C(\text{Ox})_i^{v_i}}{\prod C(\text{Red})_j^{v_j}}$$



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$



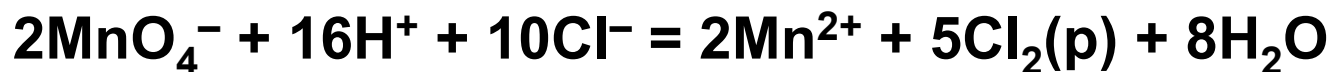
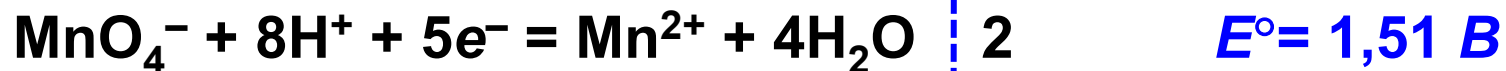
$$E_{\text{PbI}_2/\text{Pb}} = E^\circ_{\text{PbI}_2/\text{Pb}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{C_{\text{I}^-}^2}$$



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = -0,059 \text{pH}$$

$= 1 \text{ атм}$

Расчет ΔE° и константы равновесия реакции
(все реагенты и продукты в стандартных состояниях)



$$\Delta E^\circ = 1,51 - 1,40 = 0,11 \text{ B} > 0$$

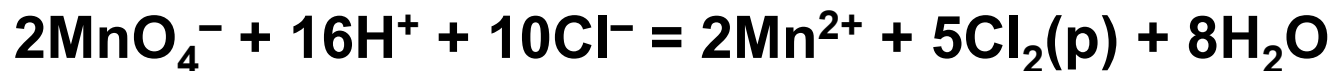
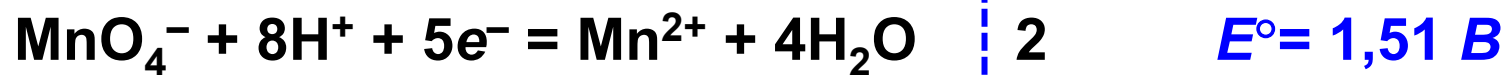
$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^{10} \cdot [\text{H}^+]^{16}} = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,059}} = 10^{\frac{10 \cdot 0,11}{0,059}} = 4,4 \cdot 10^{18}$$

Расчет ΔE реакции

(реагенты и продукты не в стандартных состояниях)

Условия

$$C_{\text{MnO}_4^-} = 0,01 \text{ M}; \quad C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; \quad C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ M}; \quad C_{\text{Cl}_2} = 0,1 \text{ M}$$



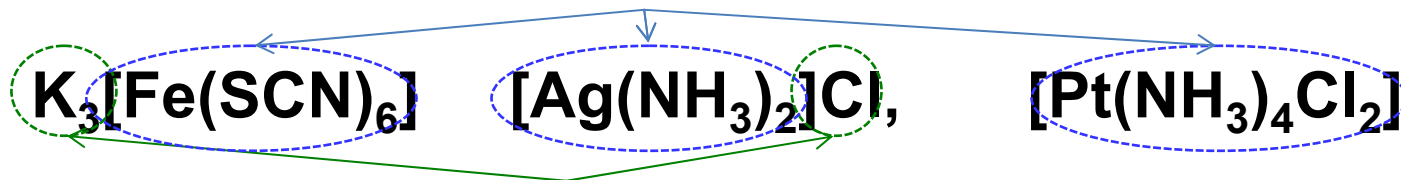
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}} = 1,31 \text{ B}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,40 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}^-}^2} = 1,49 \text{ B}$$

$$\Delta E = E_{\text{ок.}} - E_{\text{восст.}} = 1,31 - 1,49 = -0,18 \text{ B} < 0$$

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

внутренняя координационная сфера



внешняя координационная сфера

Центральный ион — ион комплексообразователь

Молекулы или ионы окружения — лиганды

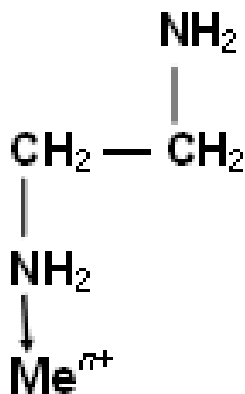
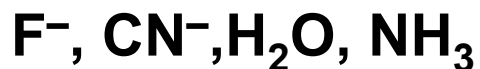
Число лигандов — координационное число

КОМПЛЕКСЫ — суммарная степень окисления лигандов или их число превышает валентность или степень окисления центрального атома.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

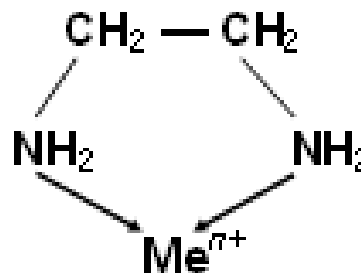
Дентантность лиганда — число координационных мест, которое занимает лиганд у иона комплексообразователя

Монодентантные



монодентантный

Бидентантные



бидентантный

НОМЕНКЛАТУРА

1. Число лигандов — греческими числительными: *ди-, тетра-, гекса-, пента-* и т.д;
2. Сам лиганд: Cl^- хлоро, CN^- — циано, SCN^- — тиоцианато, H_2O — аква, NH_3 — аммин
(Если лигандов несколько сначала отриц. заряженный, затем нейтральный.)
3. Ион комплексообразователь — название элемента
комплексный катион — *русское*;
комплексный анион — *латинское с окончанием –ат*;
4. Заряд иона комплексообразователя.

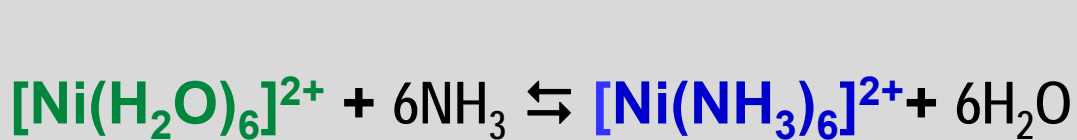
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ – гексатиоцианатоферрат(III) калия

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ – дихлоротетраамминплатина(II)

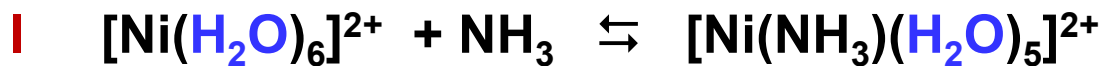
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ – тетрацианодиамминхромат(III) аммония

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА

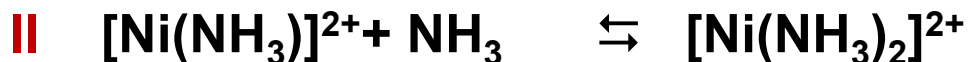


$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

$$\beta = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$$



$$K_1 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]} = 590$$



$$K_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}[\text{NH}_3]} = 170$$



$$K_3 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{NH}_3]} = 54$$



$$K_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}[\text{NH}_3]} = 16,6$$

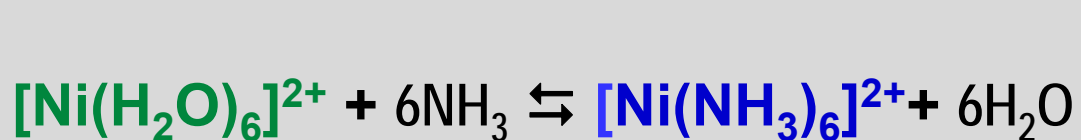


$$K_5 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{NH}_3]} = 5,4$$



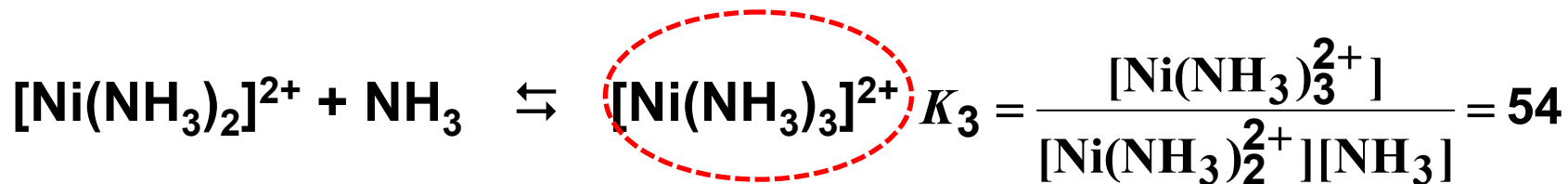
$$K_6 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}[\text{NH}_3]} = 1,12$$

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = \\ &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \end{aligned}$$



$$\beta_3 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 5 \cdot 10^6$$



СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Реакции присоединения или замещения лиганда

II. Реакции связанного лиганда

III. Реакции связанного иона комплексообразователя

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Реакции присоединения или замещения лиганда



$\beta \cong 1580$
лабильный

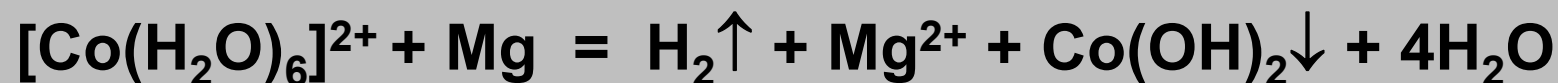


$\beta \cong 79$
инертный

$$\Delta G^\circ_1 \ll \Delta G^\circ_2 \quad r_1 \gg r_2$$

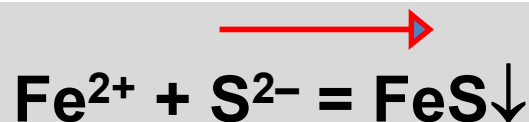
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. Реакции связанного лиганда



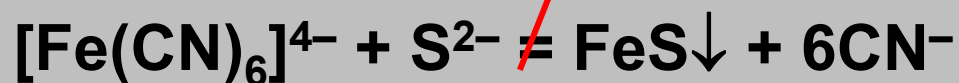
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. Реакции связанного иона комплексообразователя



$$\text{ПР}(\text{FeS}) = 2,2 \cdot 10^{-18}$$

$$K = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{1}{\text{ПР}} = 4,5 \cdot 10^{19} \gg 1$$

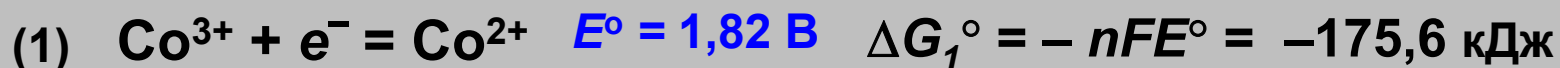
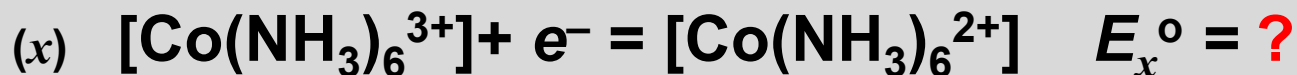


$$\beta([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 10^{37}$$

$$K = \frac{[\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{\text{ПР} \beta} = 4,5 \cdot 10^{-20} \ll 1$$

СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. Реакции связанного иона комплексообразователя



$$\Delta_r G^\circ(x) = -175,6 + 205,1 - 22,8 = 6,7 \text{ кДж}$$

$$E_x^\circ = -\frac{\Delta G_x^\circ}{n \cdot F} = -0,008 \text{ В} \quad (\text{табл. } +0,1 \text{ В})$$

РАСТВОРЕНИЕ

ОСАДКОВ



$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$



$$\beta = 1,1 \cdot 10^7$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \beta \cdot \text{ПР} = 0,002$$

Амфотерность



$$\text{ПР} (\text{Zn(OH)}_2) = 3 \cdot 10^{-17}$$

$$\beta(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{14}$$

$$K = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}][[\text{OH}^-]^2]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \beta \cdot \text{ПР} = 0,0018$$