

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ



Основні питання

1. Ступінь окиснення. Окисники та відновники.

2. Методи підбору коефіцієнтів в ОВР.

3. Вплив різних факторів на проходження ОВР.

4. Типи ОВР.

5. Кількісні співвідношення в ОВР.



Вступ

Хімічні реакції

Без зміни С.О.

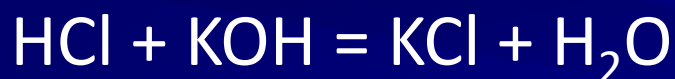
Зі зміною С.О.

Невалентних перетворень:

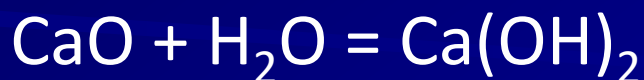
Обміну:



Нейтралізації:



Сполучення:



Розкладання:

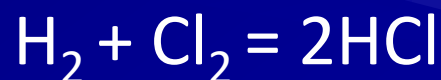


Окисно-відновні (ОВР):

Заміщення:



Сполучення:



Розкладання:





Основні поняття

ОВР – супроводжуються зміною ступенів окиснення (С.О.) елементів.

С.О. – умовний заряд елемента у сполуці, розрахований з припущенням, що усі електрони повністю зміщені до більш електронегативного атома.

✓ **не співпадає** з істинним **зарядом** атома у сполуці:



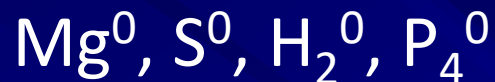
✓ **не = валентності** (кількості ковалентних зв'язків):





Правила визначення С.О.

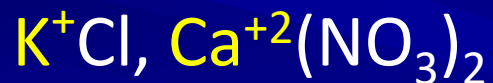
1. С.О. атомів у простих речовинах завжди 0:



2. С.О. атомів, які утворюють іони = їх зарядам:



3. С.О. лужних і лужноземельних металів у сполуках завжди +1 і +2 відповідно:



4. С.О. Гідрогену у сполуках, як правило, +1.

Виняток – гідриди активних металів:





Правила визначення С.О.

5. С.О. Флуору у сполуках завжди -1 .

6. С.О. Оксигену у сполуках, як правило, -2 . Винятки:

а) пероксиди: H_2O_2^-

б) флуориди: O_2^+F_2 , O^{2+}F_2

7. Молекула електронейтральна, тому $\Sigma_{\text{С.О.}} = 0$:

$$\begin{aligned} & \text{K}^+\text{N}^x\text{O}_3^{-2} \\ & 1 \cdot 1 + x \cdot 1 + (-2) \cdot 3 = 0 \\ & x = +5 \end{aligned}$$

8. $\Sigma_{\text{С.О.}}$ атомів, які утворюють іон = заряду іона:

$$\begin{aligned} & \text{Cr}_2^x\text{O}_7^{2-} \\ & x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = -2 \\ & x = +6 \end{aligned}$$



Основні поняття

Окиснення – процес віддачі $\bar{e}$.

Відновлення – процес приєднання $\bar{e}$.

Окисник (О) – містить атоми, що знижують С.О.
Одержує $\bar{e}$ і відновлюється.

Відновник (В) – містить атоми, що збільшують С.О.
Віддає $\bar{e}$ і окиснюється.

- ✓ Окиснення та відновлення відбуваються послідовно.
- ✓ Кількість $\bar{e}$, відданих В = кількості $\bar{e}$, одержаних О.



Типові окисники і відновники

Окисники

Прості речовини –
елементи з високою
електронегативністю
(F₂, O₂, Cl₂ тощо).

Складні речовини, які
містять елементи у
високих С.О.

(Cr⁺⁶₂O₇²⁻, Pb⁺⁴O₂,
Mn⁺⁷O₄⁻ тощо).

Відновники

Прості речовини –
елементи з низькою
електронегативністю
(метали, C, H₂ тощо).

Складні речовини, які
містять елементи у
низьких С.О.

(Sn²⁺, S²⁻, N⁺³O₂⁻, N⁻³H₃
тощо).



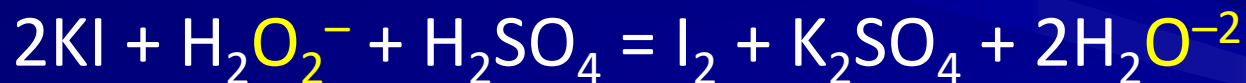
Типові окисники і відновники

Атоми у проміжних С.О. – окисно-відновна двоїстість
(S^0 , $H_2O_2^-$, $Mn^{+4}O_2$ тощо):

а) H_2O_2 **ВІДНОВНИК**:



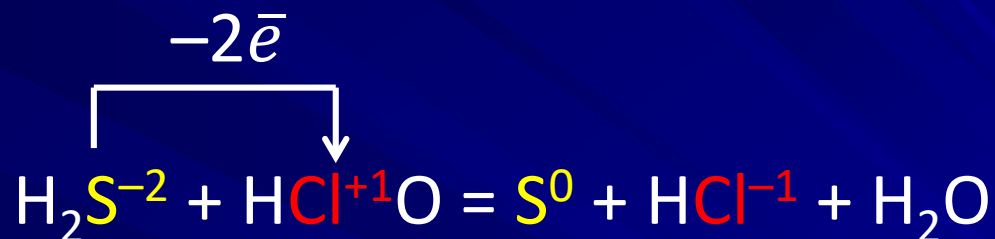
б) H_2O_2 **ОКИСНИК**:





Зміна С.О.

= перерозподіл електронної густини
("передача електронів")



Відновник $\text{S}^{-2}, \text{H}_2\text{S}$	Окисник Cl^+, HClO
С.О.↑	С.О.↓
$- \bar{e}$	$+ \bar{e}$
Окиснюється	Відновлюється
$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} = \text{S}^0$	$\text{Cl}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^-$

Методи підбору коефіцієнтів в ОВР

Електронного
балансу



Універсальний,
базується на
врахуванні зміни С.О.
елементів у складі
реагентів та продуктів,
у будь-якому
агрегатному стані.

Іонно-електронний
(напівреакцій)



Враховують
взаємодію іонів,
які реально існують
у розчині або
розплаві.



Метод електронного балансу



Відновник;
відновлює атом Н у HCl

Окисник;
окиснює Fe



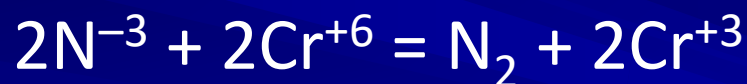
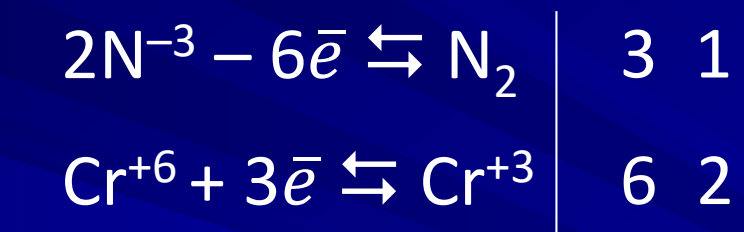
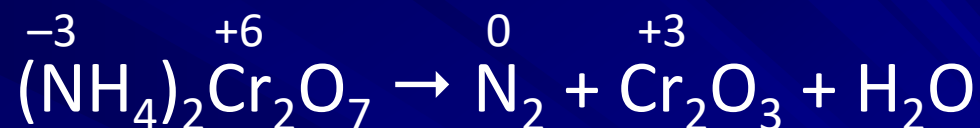
2 1 Окиснення; $-\bar{e}$

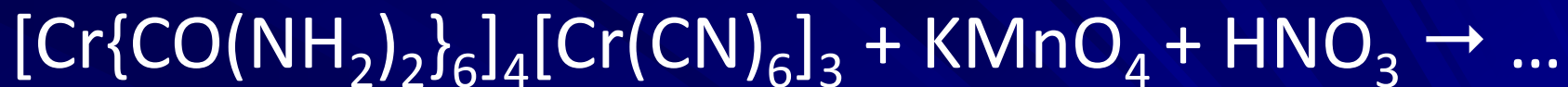
2 1 Відновлення; $+\bar{e}$





Метод электронного балансу





?!!



У молекулярній формі записують:

- ✓ прості речовини (Cl_2 , O_2 , Fe , P_4),
- ✓ слабкі електроліти (H_2O , H_2O_2 , H_2S , HNO_2),
- ✓ малорозчинні сполуки (PbO_2 , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$);
- ✓ гази (NO_2 , NO , SO_2).

В іонній формі записують:

- ✓ сильні електроліти (S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^- , Mn^{2+}).

РОЗЧИННІСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ

Аніони	Катіони																			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H	
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P	M	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	H	H	—	H	M
S ²⁻	P	P	P	P	P	M	M	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	H	H	H	—	—	H	—
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	—	H	H	H	H	—	H	H	—
SiO ₃ ²⁻	H	P	P	—	H	H	H	H	—	H	H	—	H	H	—	—	H	H	—	—
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	M	P	P	P	P

Примітка: Р – розчиняється; М – мало розчиняється; Н – практично не розчиняється;
 риска – сполука розкладається водою або не існує.



Метод електронно-іонного балансу

1. Визначити до складу яких сполук входять атоми, які змінюють С.О.
2. Записати схеми («суть») претворення.
3. Скласти матеріальний баланс.
4. Скласти баланс за зарядами.
5. В остаточному рівнянні слід врахувати і ті іони, які не беруть участь в ОВР.



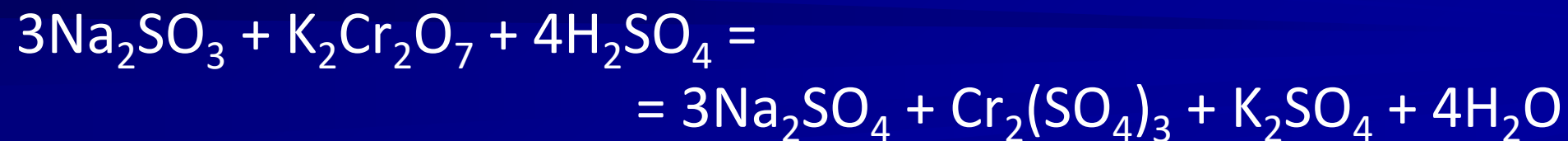
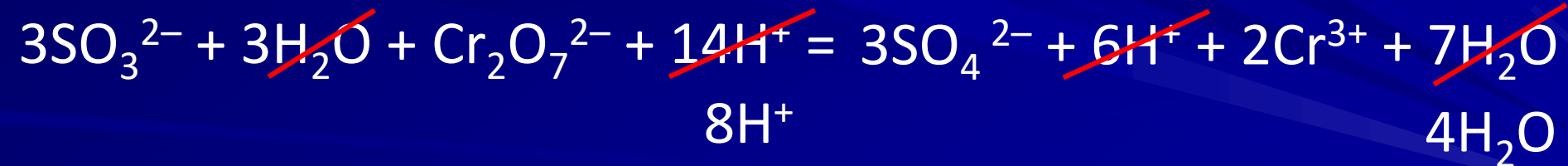
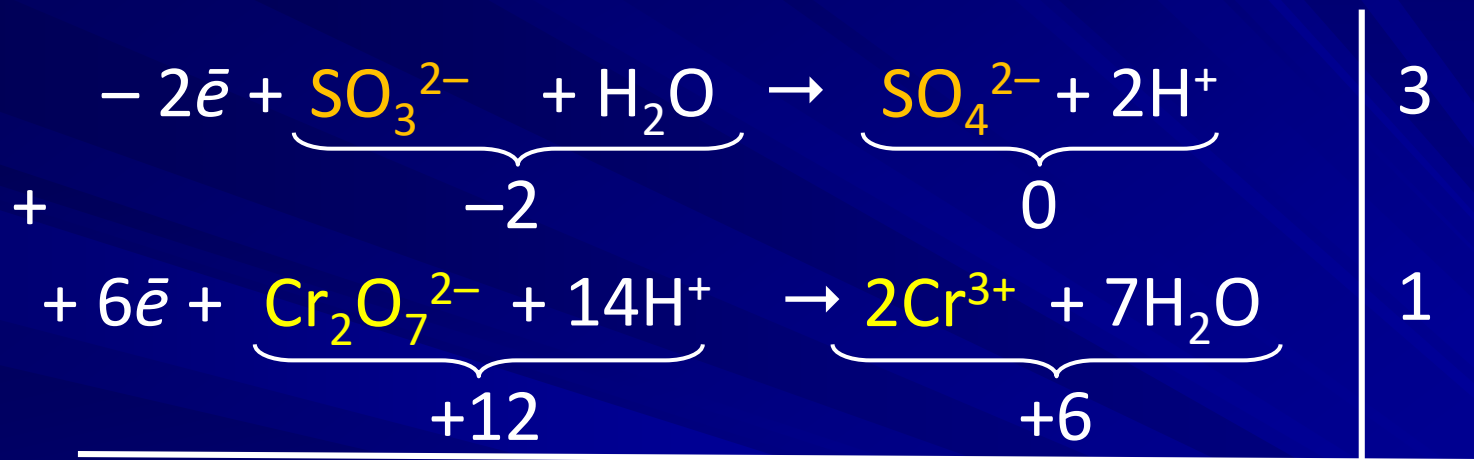
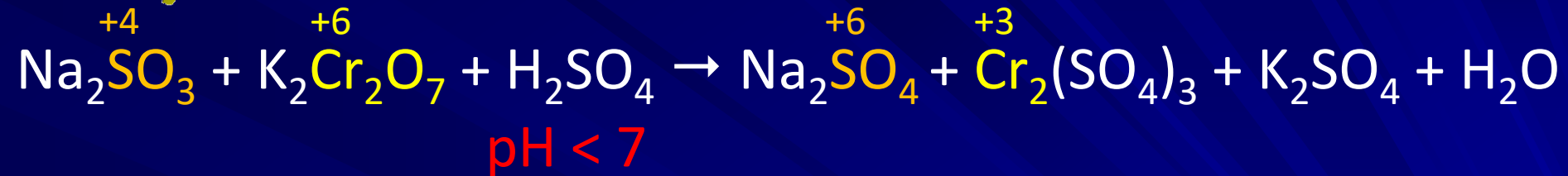
Метод електронно-іонного балансу

Складання матеріального балансу за Оксигеном

pH	Надлишок $[O^{-2}]$	Нестача $[O^{-2}]$
pH < 7	$n[O^{-2}] + 2nH^{+} = nH_2O$	$nH_2O = n[O^{-2}] + 2nH^{+}$
pH = 7	$n[O^{-2}] + nH_2O = 2nOH^{-}$	$nH_2O = n[O^{-2}] + 2nH^{+}$
pH > 7	$n[O^{-2}] + nH_2O = 2nOH^{-}$	$2nOH^{-} = n[O^{-2}] + nH_2O$



Метод електронно-іонного балансу

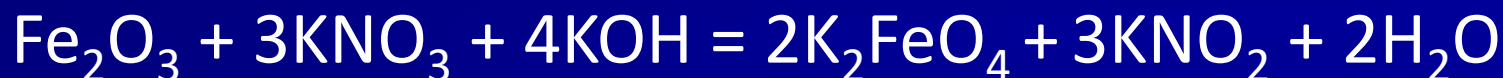
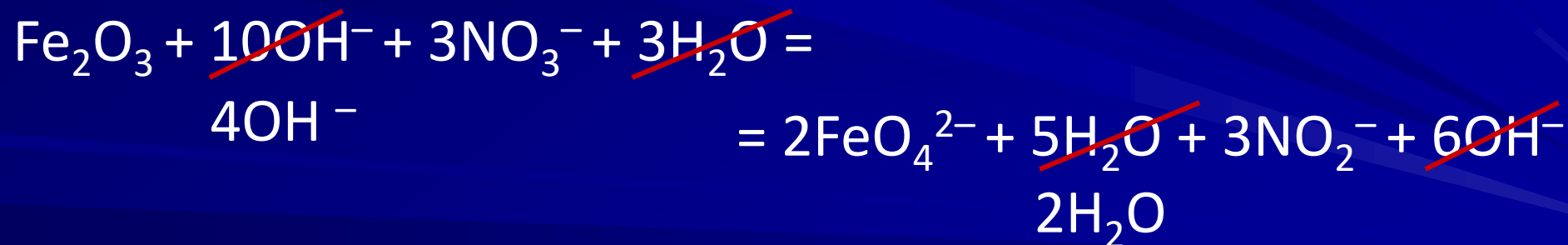
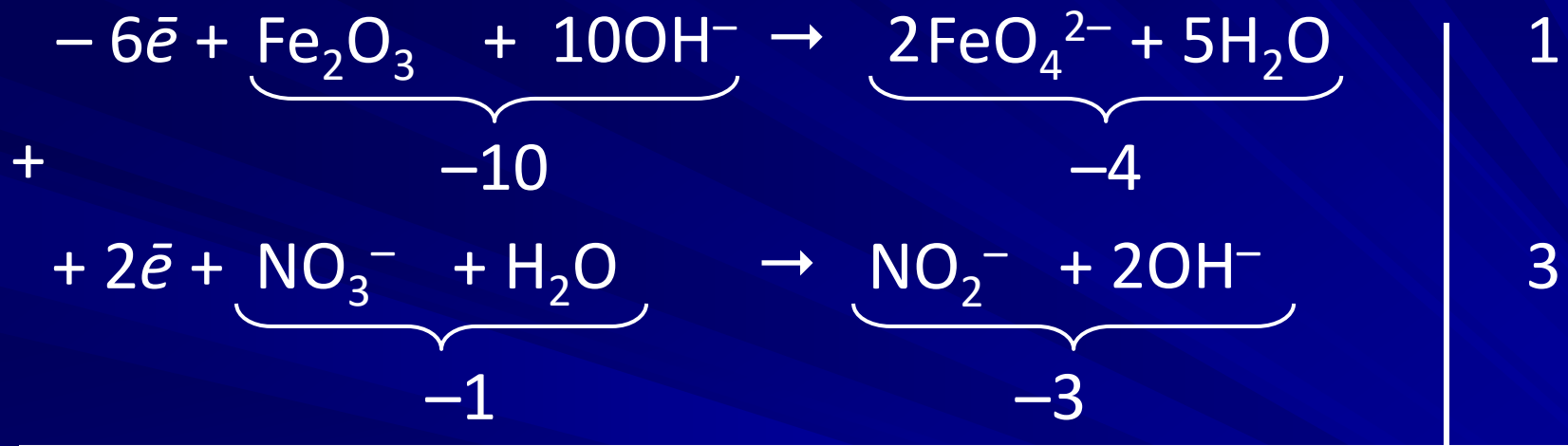




Метод електронно-іонного балансу



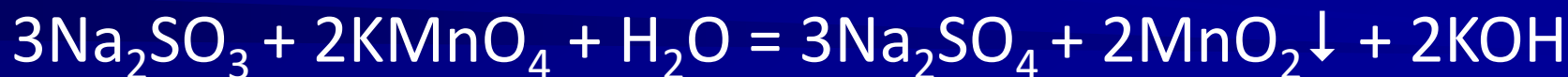
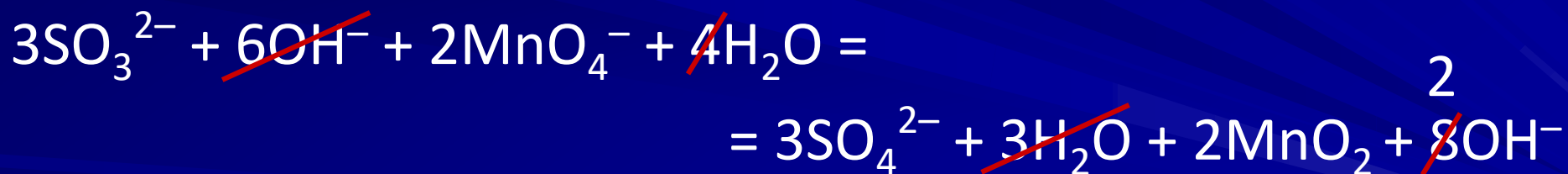
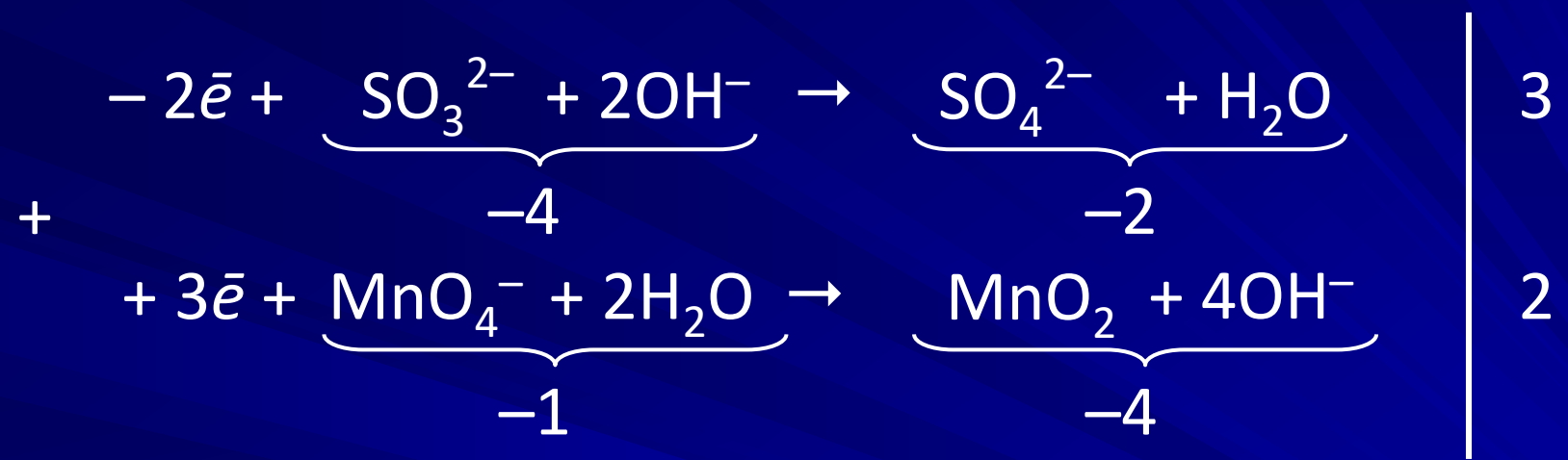
pH > 7



Метод електронно-іонного балансу

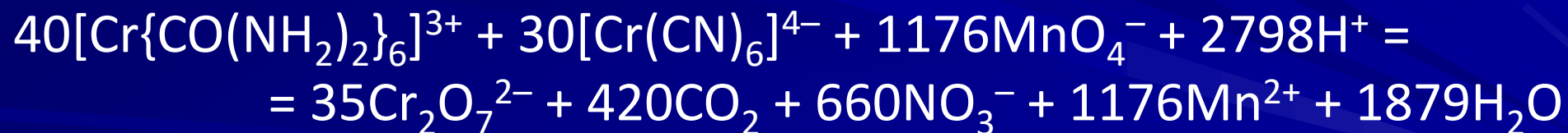
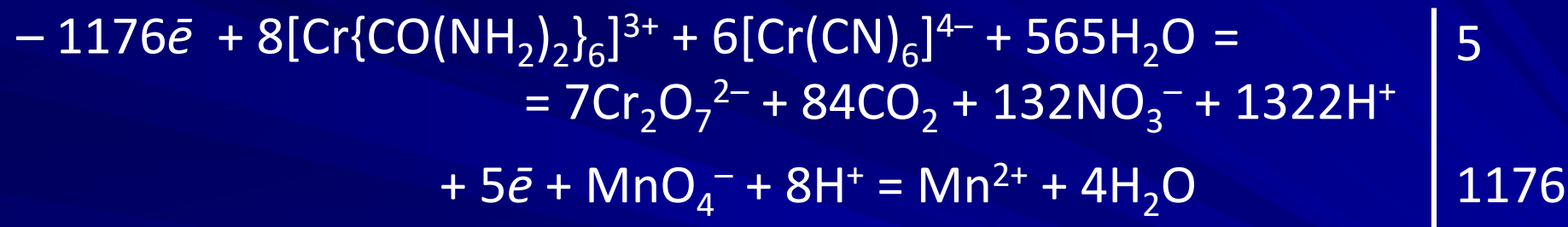
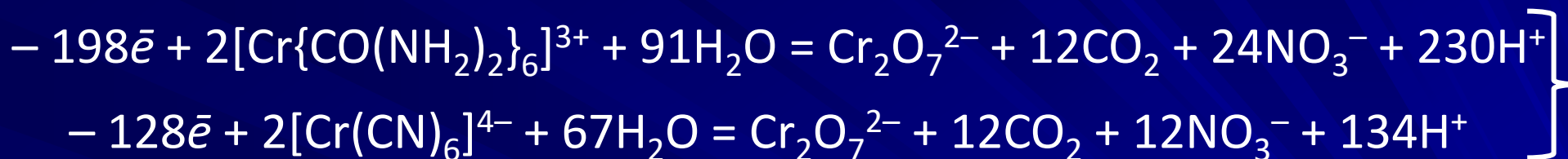
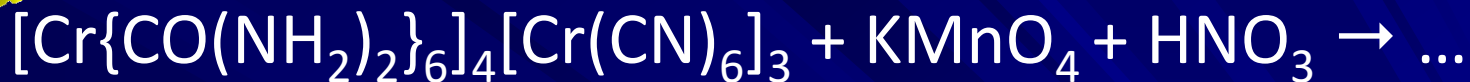


pH = 7





Метод електронно-іонного балансу



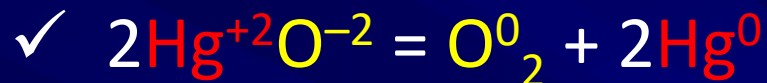


Типи ОВР

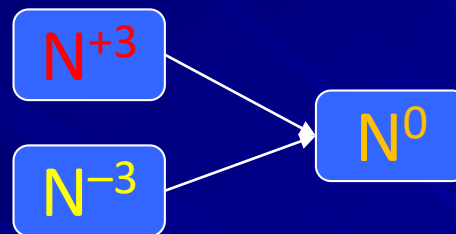
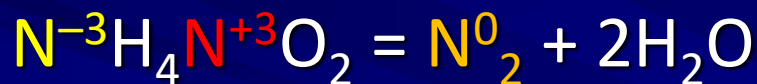




➤ Внутрішньомолекулярні:



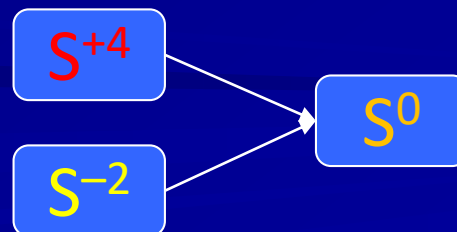
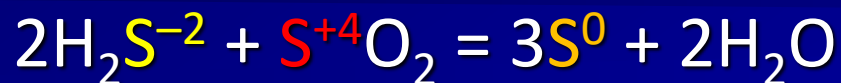
✓ конпропорціювання (репропорціювання, конмутація):



➤ Міжмолекулярні:

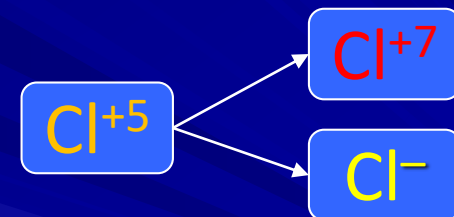
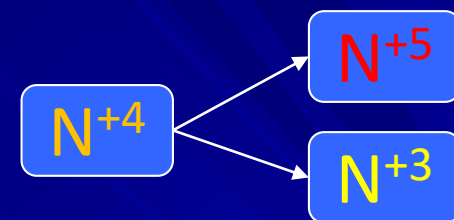


✓ конпропорціювання:





➤ Диспропорціювання (дисмутація):





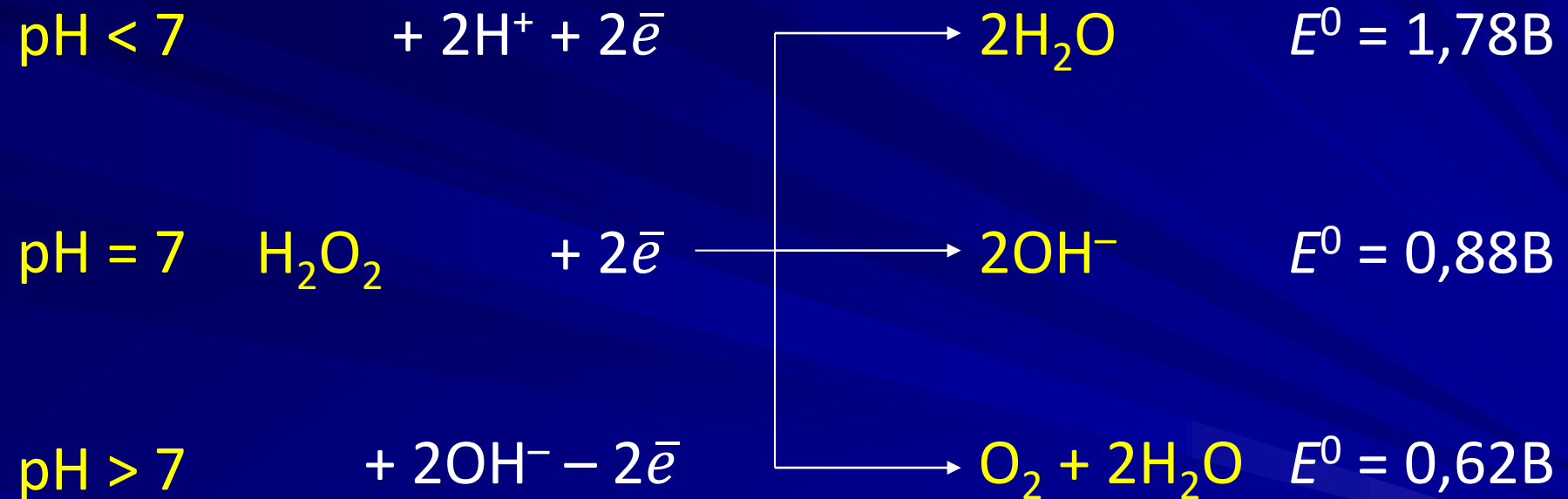
Вплив різних факторів на проходження ОВР

- ✓ рН
- ✓ Концентрація реагентів
- ✓ Температура
- ✓ Наявність каталізатора



Вплив різних факторів на проходження ОВР

✓ pH:





Вплив різних факторів на проходження ОВР

✓ рН:

рН < 7

+ 8H⁺ + 5e⁻

Mn²⁺ + 4H₂O E⁰ = 1,51В

безбарвний
розчин

рН = 7 MnO₄⁻ + 2H₂O + 3e⁻

фіолетовий
розчин

MnO₂↓ + 4OH⁻ E⁰ = 0,60В

бурий
осад

рН > 7

+e⁻

MnO₄²⁻ E⁰ = 0,56В

зелений
розчин

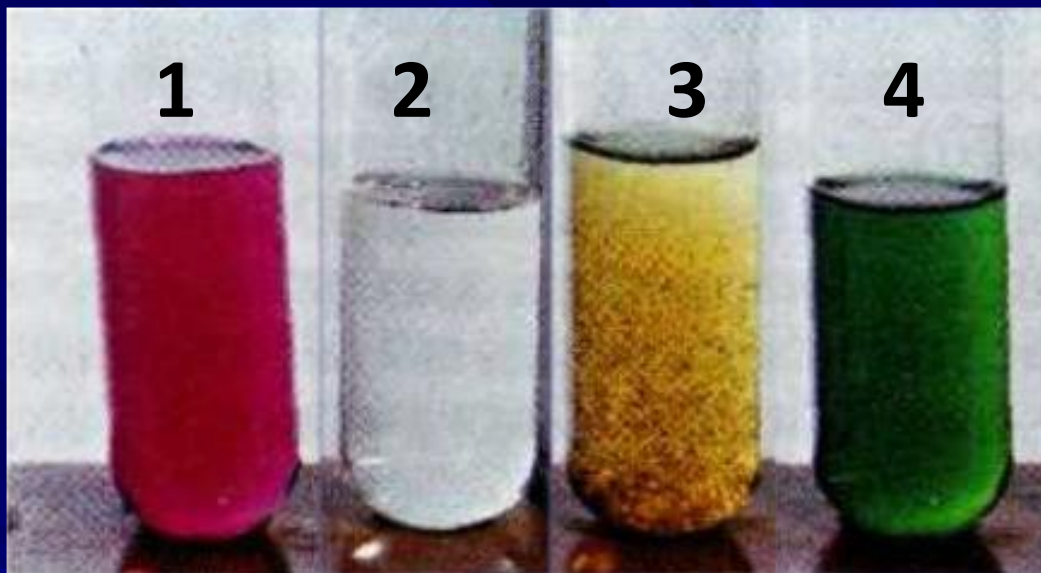


Вплив різних факторів на проходження ОВР





Вплив різних факторів на проходження ОВР

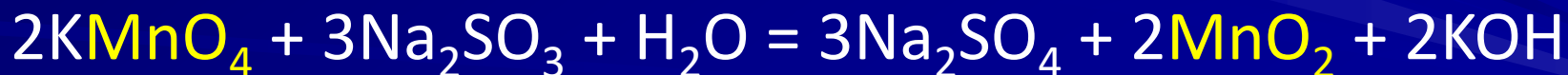


1. KMnO_4 .

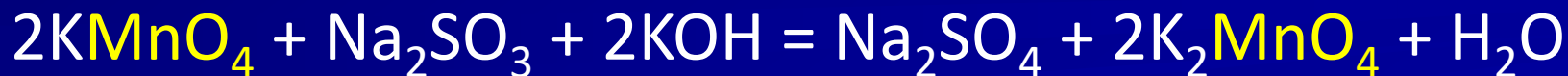
2. $\text{pH} < 7$:



3. $\text{pH} = 7$:



4. $\text{pH} > 7$:





Вплив різних факторів на проходження ОВР

✓ рН:

Форми сполук $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$:



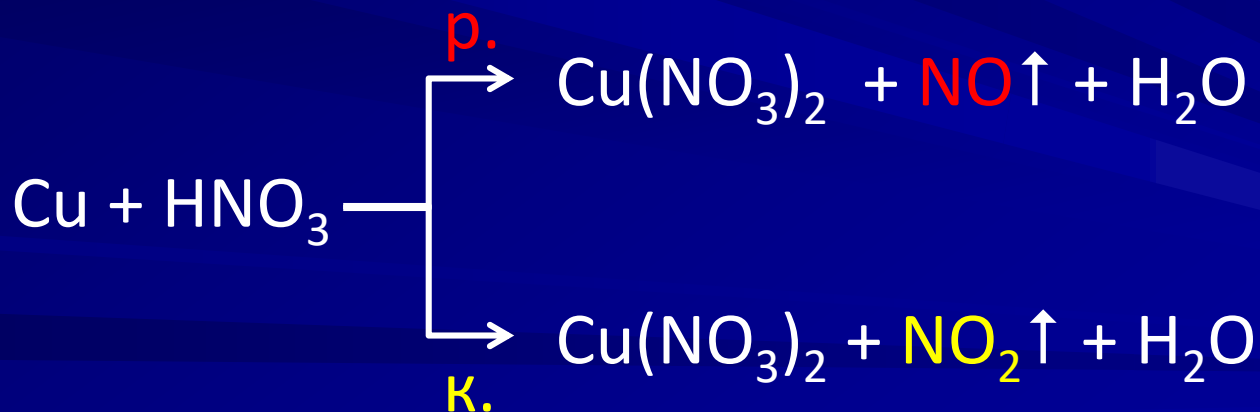
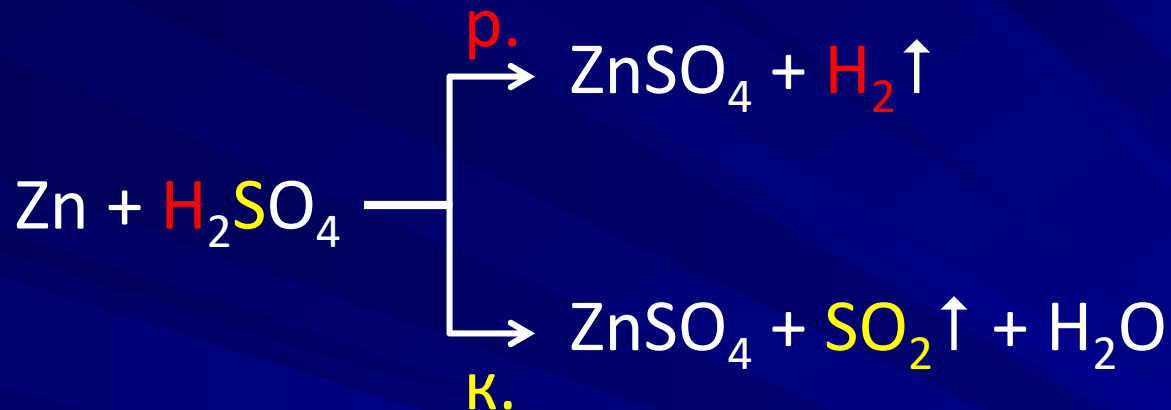
Напрямок реакції:





Вплив різних факторів на проходження ОВР

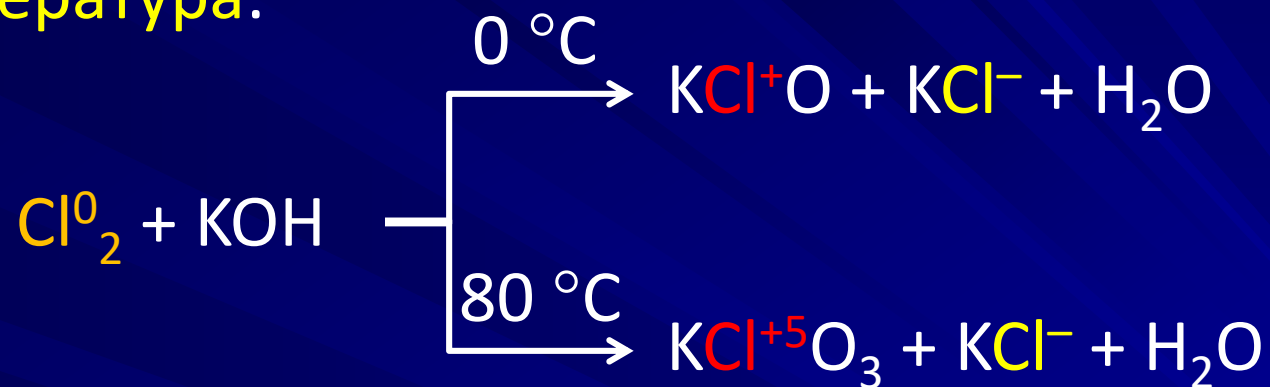
✓ Концентрація реагентів:



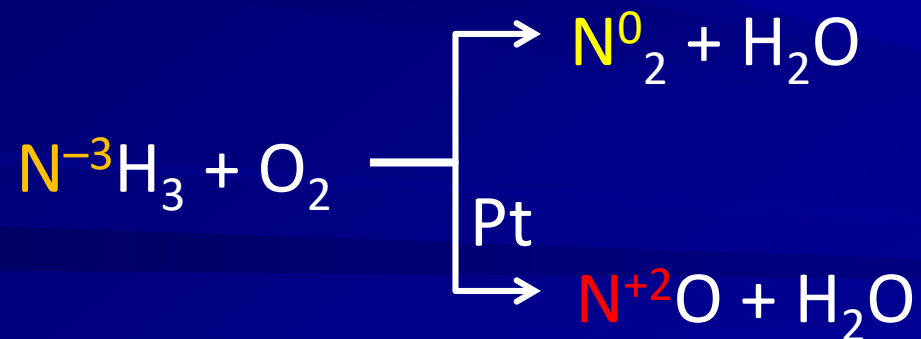


Вплив різних факторів на проходження ОВР

✓ Температура:

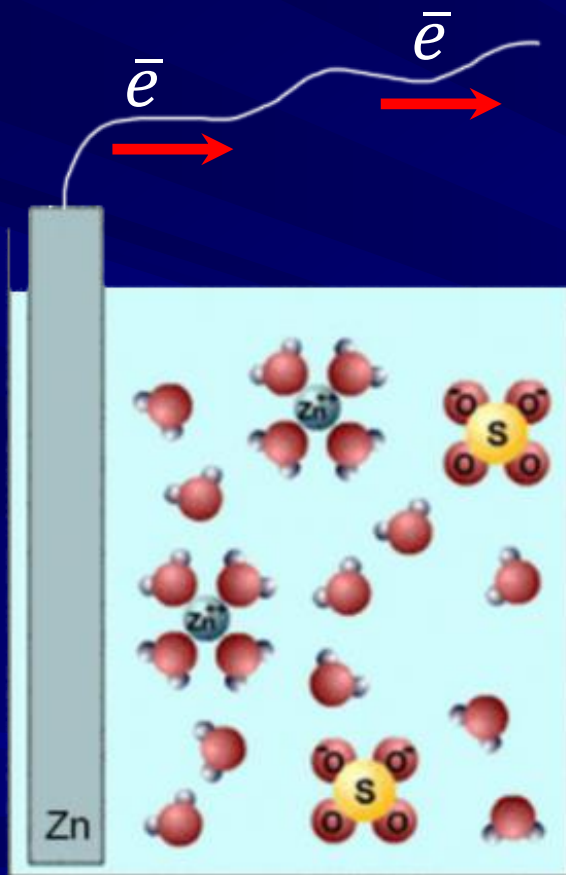


✓ Каталізатор:



Кількісні співвідношення в ОВР

Кількісна міра окисної здатності О (і відновної В) –
електродний потенціал E .



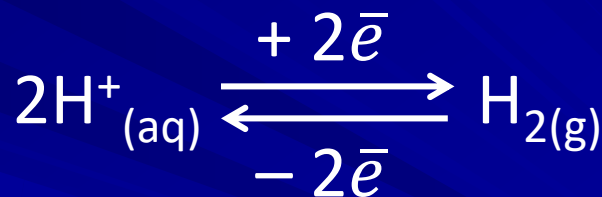
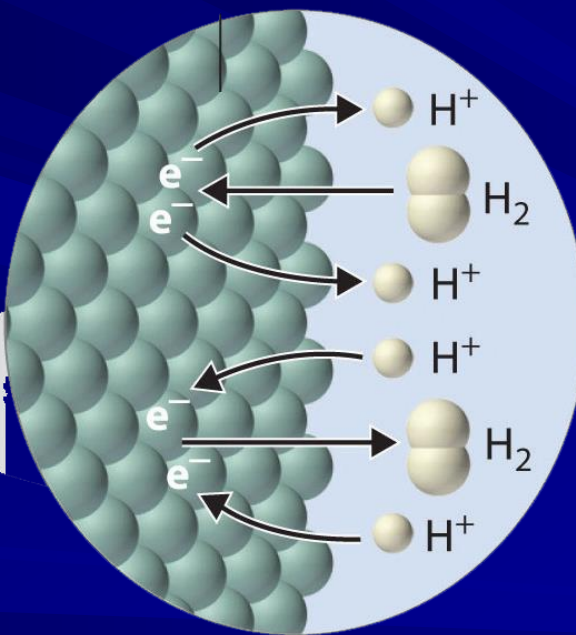
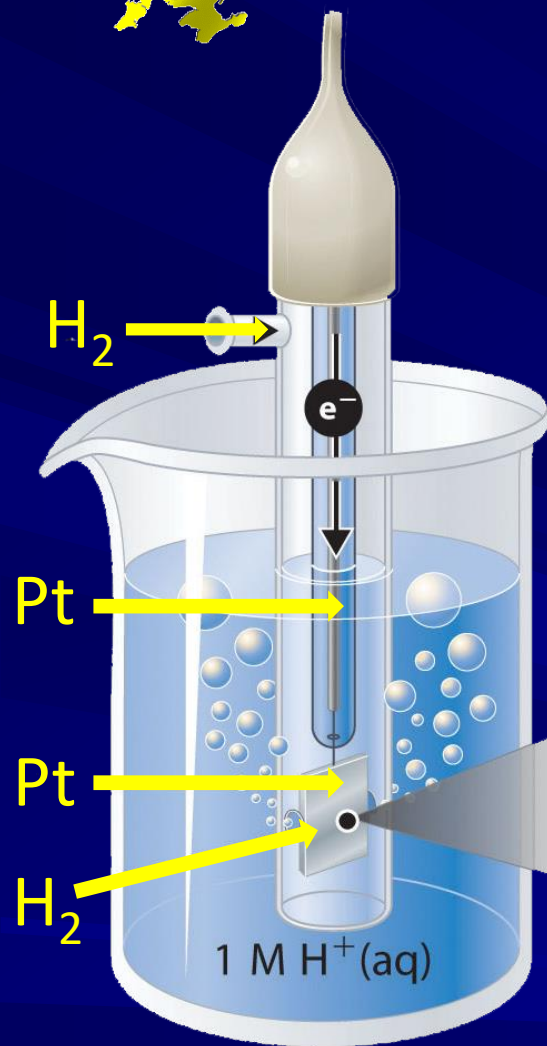
E – потенціал електрода, на якому
одночасно з однаковими
швидкостями відбуваються
напівреакція відновлення окисненої
форми (О) і зворотна напівреакція
окиснення відповідної відновленої
форми (В):





Стандартний водневий електрод

Платиновий електрод, покритий платиновим порошком, у водному розчині кислоти ($[H^+] = 1$ моль/л), через який пропускають H_2 (1 атм., 298 К).



$$E^0(2H^+/H_2) = 0,00 \text{ В (умовно!)}$$

Стандартний потенціал напівреакції відновлення



$$\Delta E = E^0(\text{O/B}) - E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{O/B})$$

Напівреакція відновлення	E^0 , В
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$	+2.87
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14\text{H}^+_{(\text{aq})} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 4\text{OH}^-$	+0.57
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+0.56
$\text{I}_{2(\text{s})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+0.53
$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_{2(\text{g})}$	+0.17
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	+0.00
$\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 5\text{OH}^-$	-0.13
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0.76
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2.37



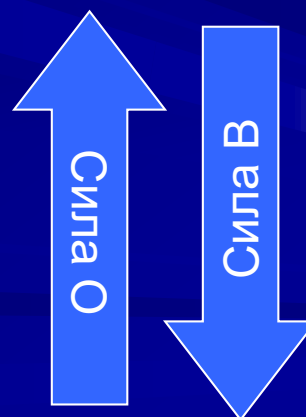
Окисники і відновники

✓ Ряд стандартних електродних потенціалів.

	Li	Zn	Pb	H	Cu	Au
$E^0, \text{В}$ (M^{n+}/M)	-3,1	-0,8	-0,1	0,0	+0,3	+1,4

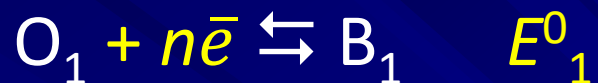
✓ Сила окисника і відновника.

О	В	$E^0, \text{В}$
PbO_2	Pb^{2+}	+1,5
Br_2	Br^-	+1,1





Електрорушійна сила (ЕРС)



$$E^0_1 - E^0_2 = \text{ЕРС}$$

✓ ОВР відбувається →:

$$\text{ЕРС} > 0$$

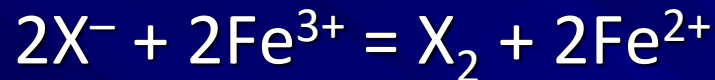
✓ ОВР не відбувається →:

$$\text{ЕРС} < 0$$



Критерії проходження ОВР

Які галогеніди X^- можна окиснити дією Fe^{3+} ?



$$EPC = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^0(X_2/2X^-)$$

О/В	E^0 , В	ЕРС, В	Напряв
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77	0	—
$F_2/2F^-$	2,86	-2,09	←
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	-0,59	←
$Br_2/2Br^-$	1,07	-0,30	←
$I_2/2I^-$	0,54	+0,23	→



Підсумки

- ✓ За здатністю змінювати С.О. усі речовини поділяють на окисники і відновники.
- ✓ Найважливіші методи підбору коефіцієнтів в ОВР – електронного та електронно-іонного балансу.
- ✓ Кількісна характеристика окисно-відновного процесу – електрорушійна сила (ЕРС).

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ



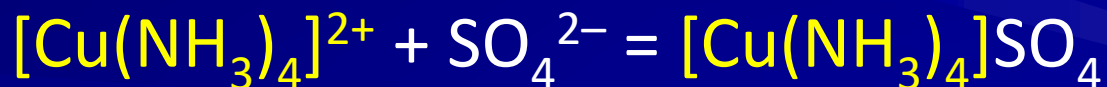
Основні питання

1. Склад комплексних сполук (КС).
2. Класифікація та номенклатура КС.
3. Ізомерія КС.
4. Будова та магнітні властивості КС з точки зору МВЗ.
5. Поведінка КС у розчинах.



Комплексні сполуки, КС – складні сполуки, які утворюються при взаємодії більш простих незмінних частинок (атомів, іонів або молекул), кожна з яких здатна існувати незалежно.

Комплексні іони утворюють з іонами протилежного заряду КС:





Координаційна теорія, 1893



Альфред Вернер
(1866-1919), Швейцарія
Нобелівська премія з хімії, 1913



Комплексоутворювач, КУ



M – комплексоутворювач, КУ, нейтральний атом або іон, який об'єднує (координує) навколо себе інші атоми, іони або молекули.

M = КУ (центральный атом).

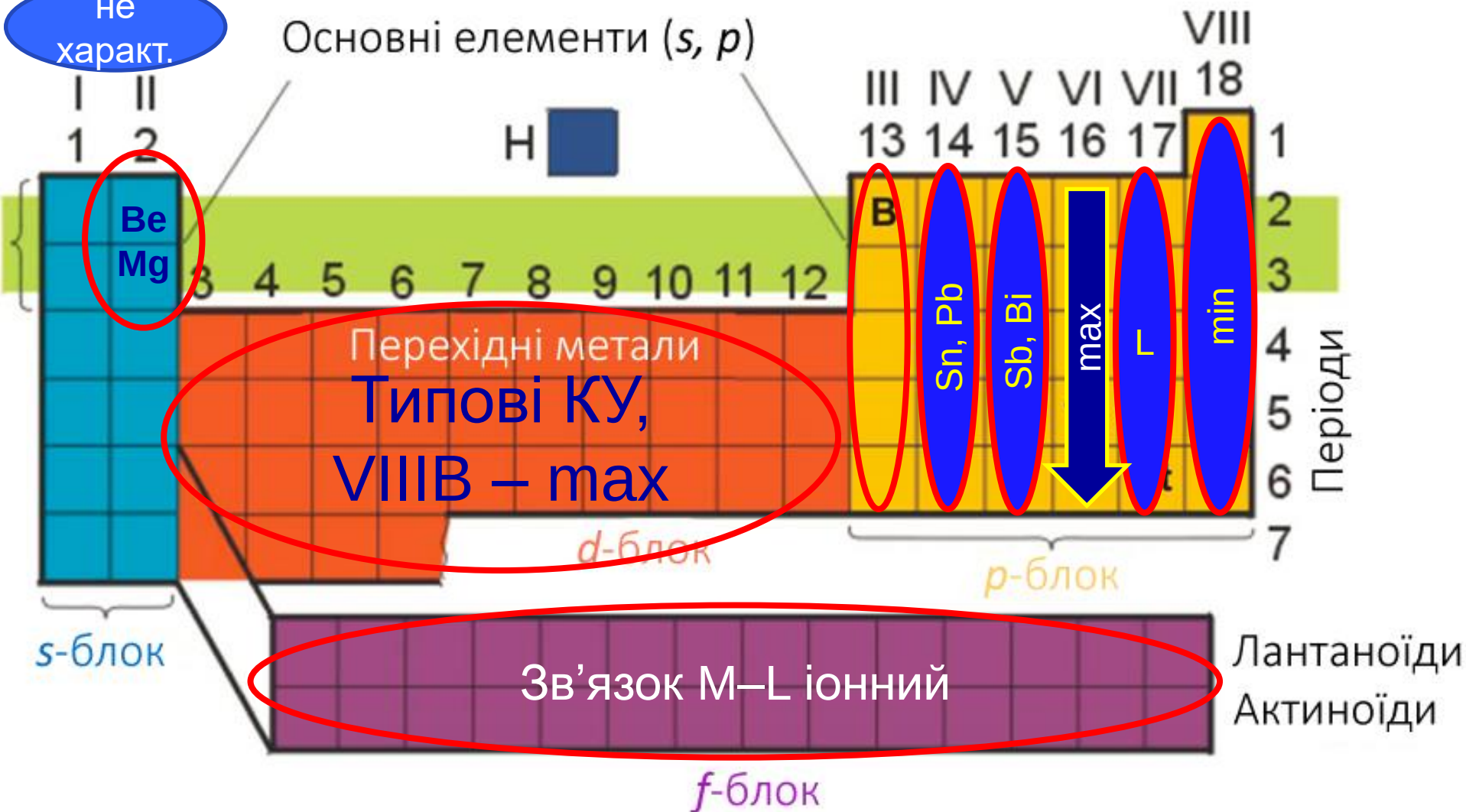


- ✓ Найчастіше КУ – атом елемента у позитивному С.О.
- ✓ Атоми у негативному С.О. рідко є КУ (N^{-3} в $[NH_4]^+$).
- ✓ Атоми КУ нейтральні $[Ni^0(CO)_4]$ і $[Fe^0(CO)_5]$.
- ✓ Багатоядерні комплекси – два і більше КУ.

Здатність елементів до комплексоутворення



не
характ.





Ліганди, L

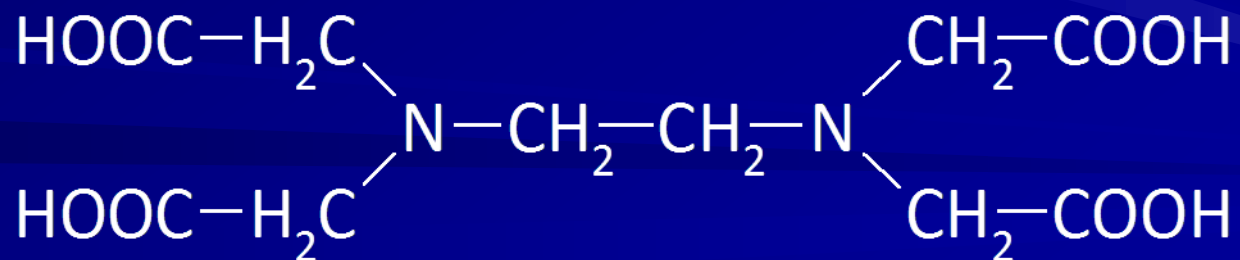
Ліганди (лат. "ligare" – зв'язувати), L – атоми або молекули, хімічно зв'язані з КУ.



L, як правило, не пов'язані між собою.

Іони: F^- , Cl^- , I^- , CN^- , NO_2^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-}

Молекули: H_2O , NH_3 , CO , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (En), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, ЕДТА:



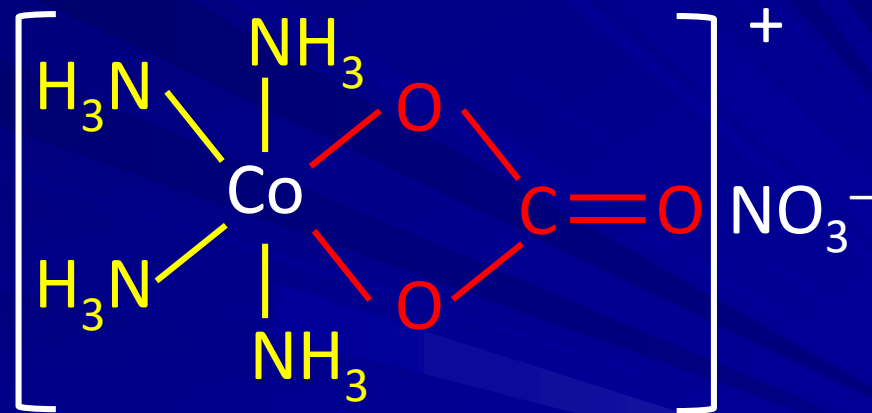


Дентатність L

Дентатність – кількість зв'язків L з КУ.

Монодентатні L – зв'язані з КУ **одним** хімічним зв'язком.
(X^- , CN^- , NH_3 , H_2O).

Бідентатні L – утворюють з КУ **два** хімічні зв'язки.
(En , N_2H_4 , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}):



Полідентатні L – понад два зв'язки (PO_4^{3-} , ЕДТА).

Амбідентні L – утворюють зв'язок з КУ через різні донорні атоми (NCS^- , NCO^- , NO_2^- , SO_3^{2-} ; CN^-).



Координаційне число, КЧ

КЧ – кількість хімічних зв'язків КУ з Л.

Монодентатні Л: КЧ = L, бідентатні: КЧ = 2L.

С.О.	КУ	КЧ	Приклад
+1	$\text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Au}^+$	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
+2	$\text{Zn}^{+2}, \text{Pt}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$	4	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
+3	$\text{B}^{+3}, \text{Au}^{+3}$	4	$[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$
+3	$\text{Al}^{+3}, \text{Co}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Fe}^{+3}$	6	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Аквакомплекси С.О. +2, КЧ 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

КЧ 3, 5, 7, 8 і 9 – рідко, КЧ 12 – $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.



Внутрішня і зовнішня сфера

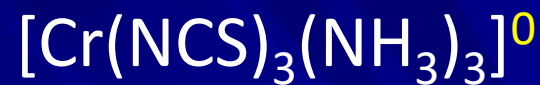
Внутрішня (координаційна) сфера, ВС – L, безпосередньо зв'язані з КУ.



катіонна

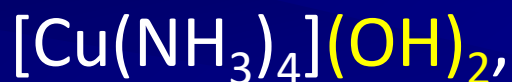


аніонна

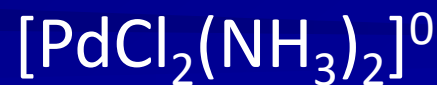
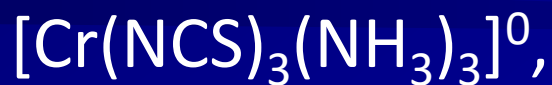


нейтральна

Зовнішня сфера, ЗС – іони, що нейтралізують заряд ВС, але не пов'язані з КУ ковалентно:

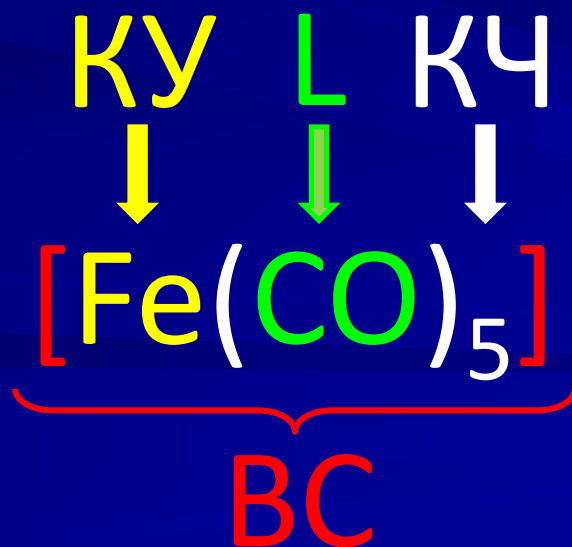
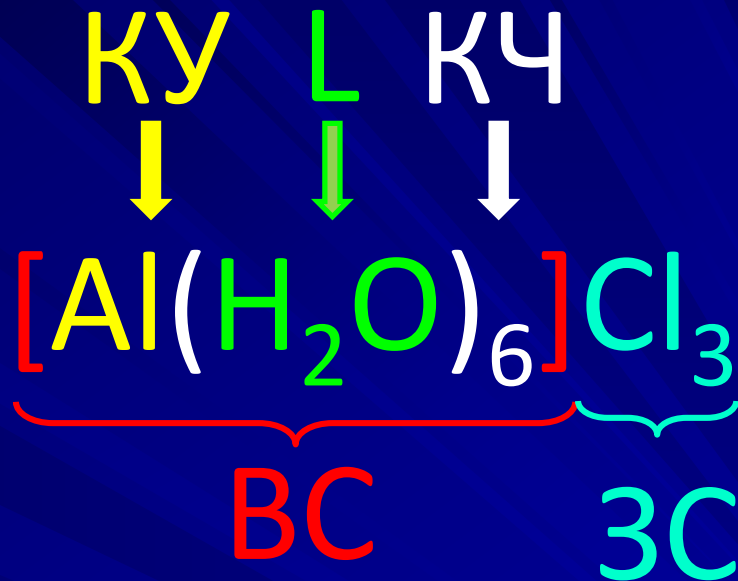
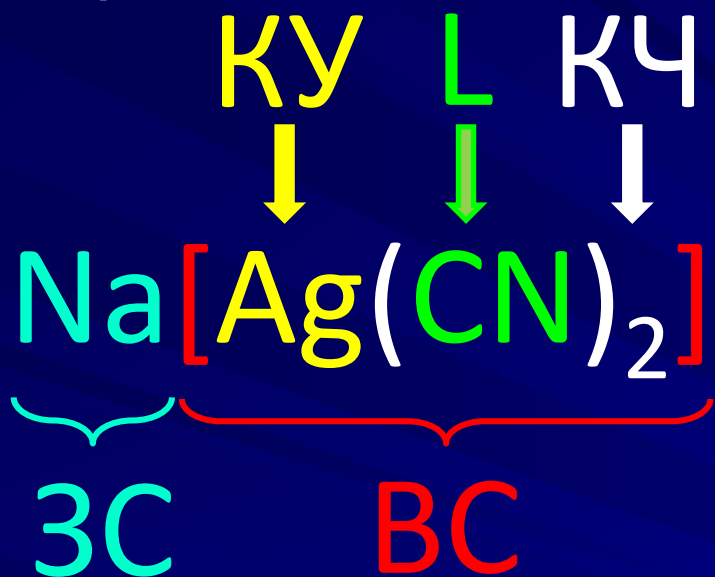


У нейтральних комплексах ЗС відсутня:





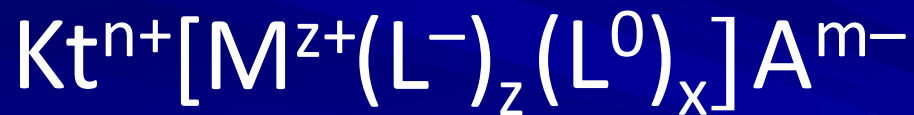
Коротко про головне





Формула ІЮПАК

1. КУ.
2. За абеткою: L^- , потім L^0 .
3. ВС у квадратних дужках.
4. ЗС.





Номенклатура КС

Історична:

пурпуреосіль (**червона**) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$,

лутеосіль (**жовта**) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,

червона кров'яна сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

} забарвлення

зелена сіль **Магнуса** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

← 2 в 1

сіль **Фішера** $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,

сіль **Рейнеке** $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$

} автор



1. Спочатку катіон, потім – аніон.
2. Число монодентатних L: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса і.т.д.
3. ВС: за абеткою: L^0 (H_2O – аква, NH_3 – амін, CO – карбоніл), $L^- + -o$ (OH^- – гідроксо, Cl^- – хлоро, CN^- – ціано).
4. КУ у катіонному комплексі: лат. назва (вал. КУ).
КУ в аніонному: корінь лат. назви + -ат (вал. КУ).
5. ЗС.
6. У назві нейтральних комплексів КУ вказують у називному відмінку, валентність не вказують.





Номенклатура

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

$[\text{Co}^{3+}\text{Br}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ – пентаамінбромокобальт (III) сульфат

$\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ – калій гексаціаноферат (III)

$\text{Na}_3[\text{Co}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ – натрій триоксалатокобальтат (III)

$[\text{Pt}^{2+}\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]$ – діаміндихлороплатина (II)



Класифікація КС

1. За зарядом ВС:

Катіоні	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Аніонні	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Нейтральні	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$

2. За складом ЗС:

Електроліти	комплексні кислоти	$\text{H}[\text{AuCl}_4]$
	комплексні основи	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
	комплексні солі	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Неелектроліти		$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



3. За типом L:

Аква-: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Аніонгалогенати: $[\text{I}^-(\text{I}_2)]^-$

Гідроксо-: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Катіонгалогени: $[\text{Br}^+\text{F}_2]^-$

Аміакати: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Гідриди: $[\text{BH}_4]^-$

Ацидо-: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Карбоніли: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

π -комплекси: $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$, циклопентадієн, C_6H_6 : $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

Хелати: $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$



Ізомерія КС

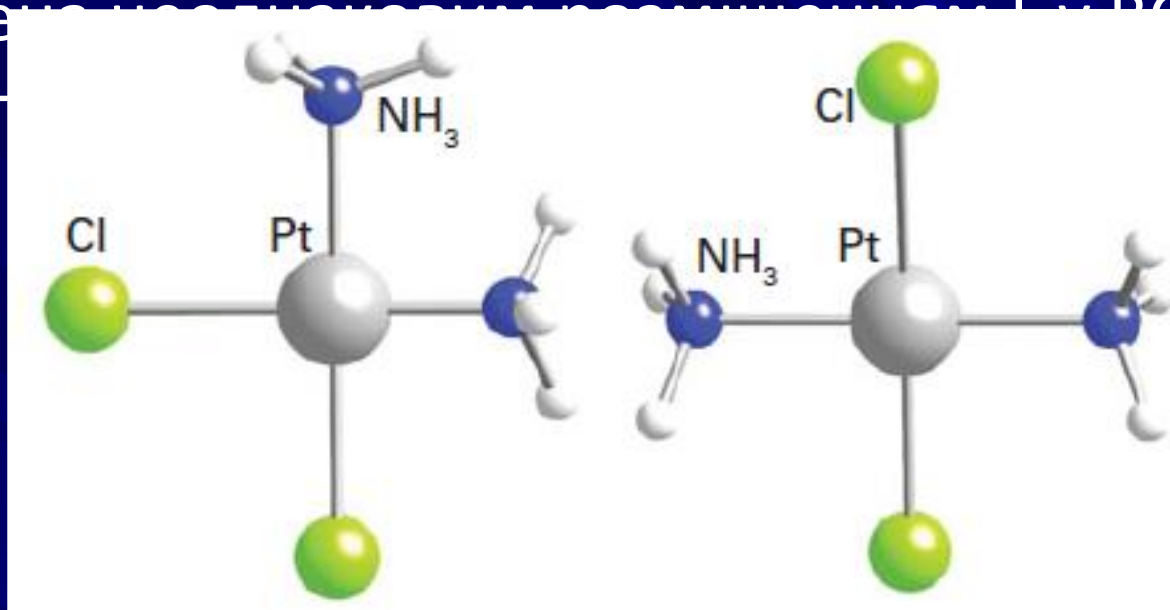
Ізомерія – здатність речовин утворювати декілька сполук однакового складу, що відрізняються взаємним розташуванням атомів у молекулі і властивостями.



Геометрична ізомерія

Зумовлене тим, що молекули розташовані по різні боки відносно

один одного



цис-

транс-

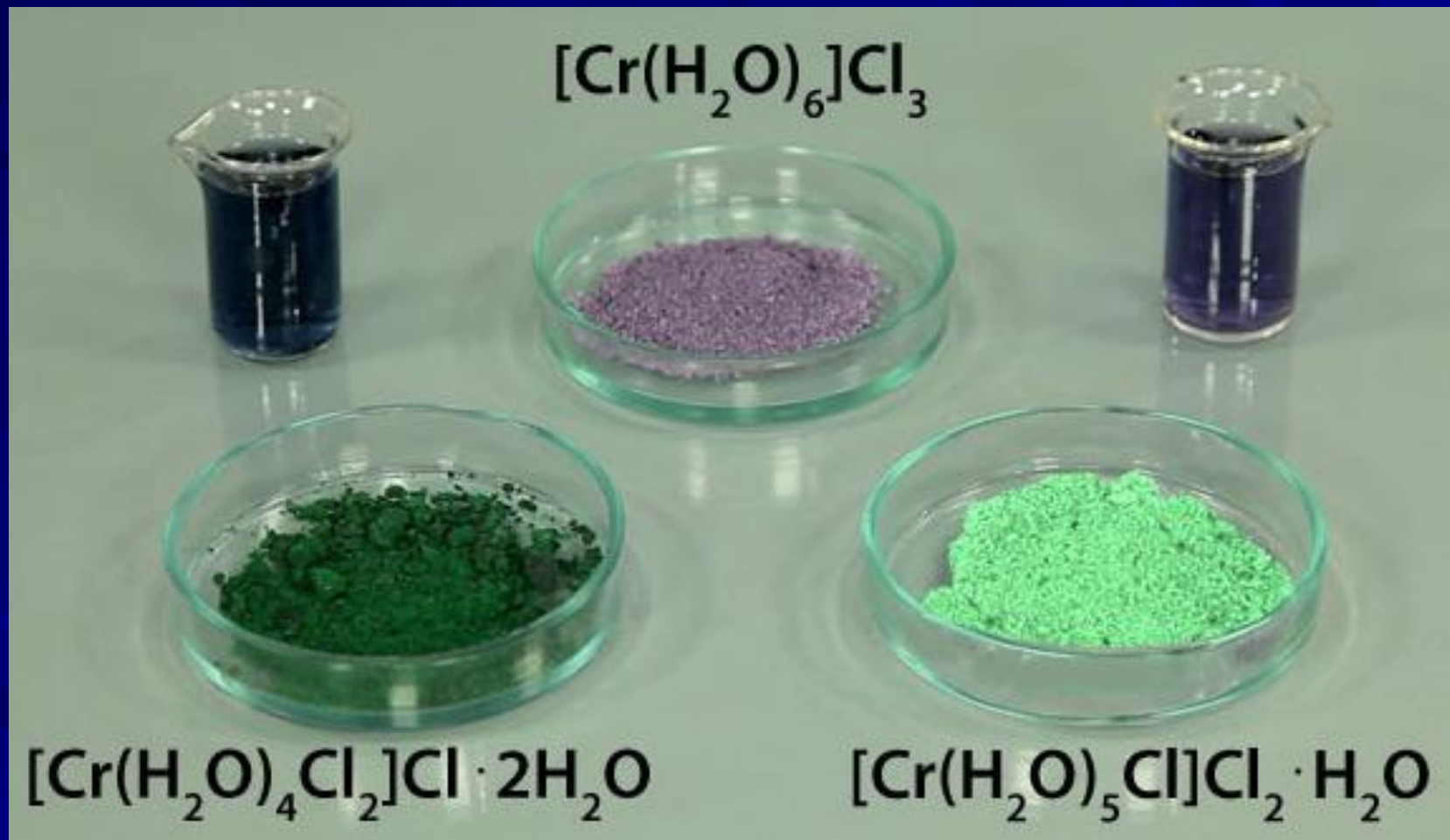
діаміндихлороплатина (II)

Відрізняються за фізико-хімічними (забарвлення, розчинність, кристалічна структура) та медико-біологічними властивостями.



Сольватна (гідратна) ізомерія

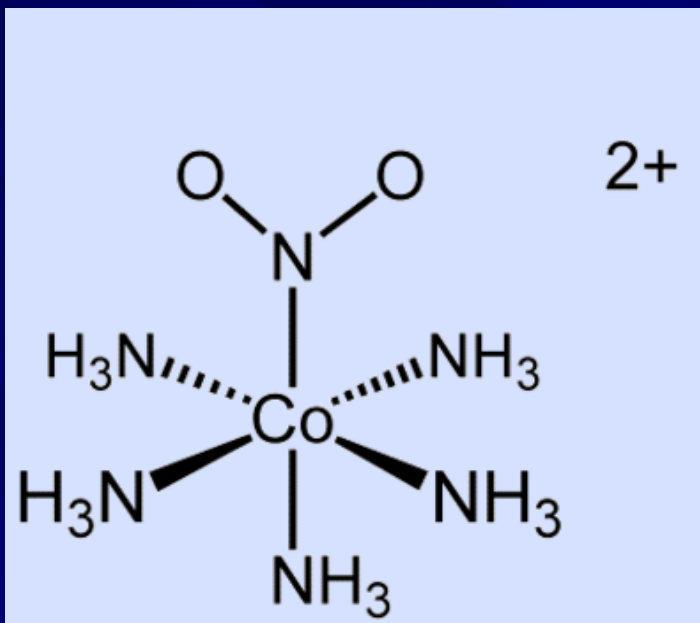
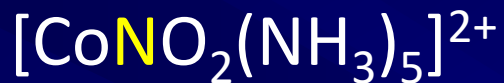
Різний розподіл молекул розчинника (L^0) між ВС і ЗС.



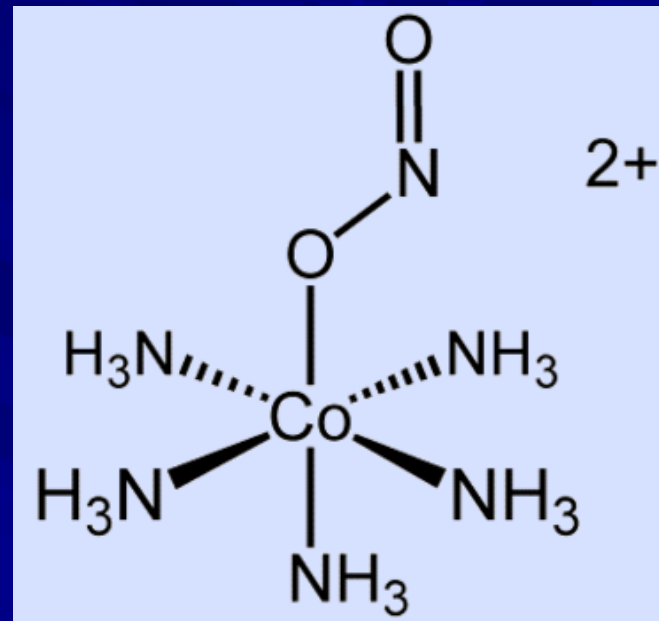


Ізомерія зв'язку

NO_2^- – нітро



ONO^- – нітрито



NCS^- – S-тіоціанати



SCN^- – N-тіоціанати (ізотіоціанати)



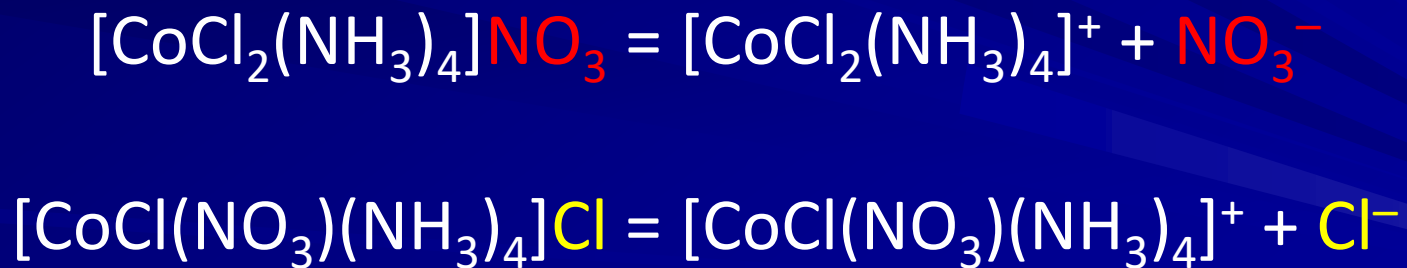


Іонізаційна ізомерія

Різний розподіл заряджених L між ЗС і ВС.



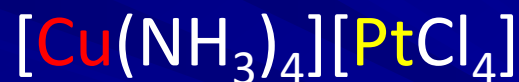
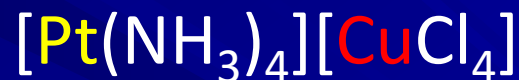
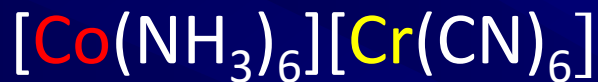
По-різному дисоціюють у водному розчині:





Координаційна ізомерія

Різний розподіл КУ у ВС.





Метод ВЗ

1. КУ та L зв'язані ковалентним зв'язком за донорно-акцепторним механізмом. L – донори електронних пар, КУ, який має вільні енергетично вигідні АО – акцептор.
2. Оскільки енергія та довжина зав'язків у КС однакова, зв'язок здійснюється гібридизованими АО КУ, які мають однакову форму та енергію.
3. За здатністю впливати на електрони КУ, L розміщують у спектрохімічний ряд.



Спектрохімічний ряд L



сильного поля



середнього поля



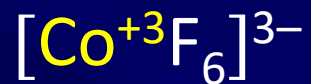
слабкого поля

об'єднують електрони КУ

не об'єднують
електрони КУ

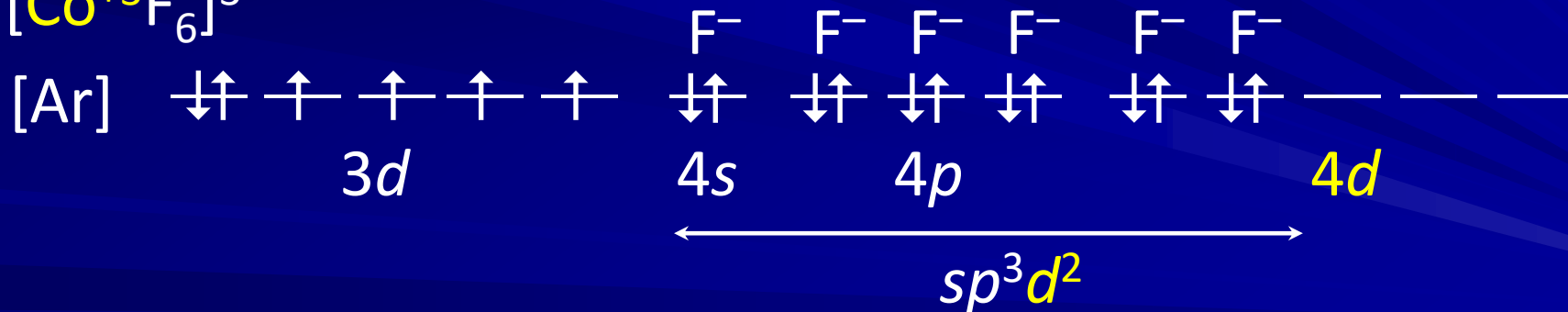


Метод ВЗ





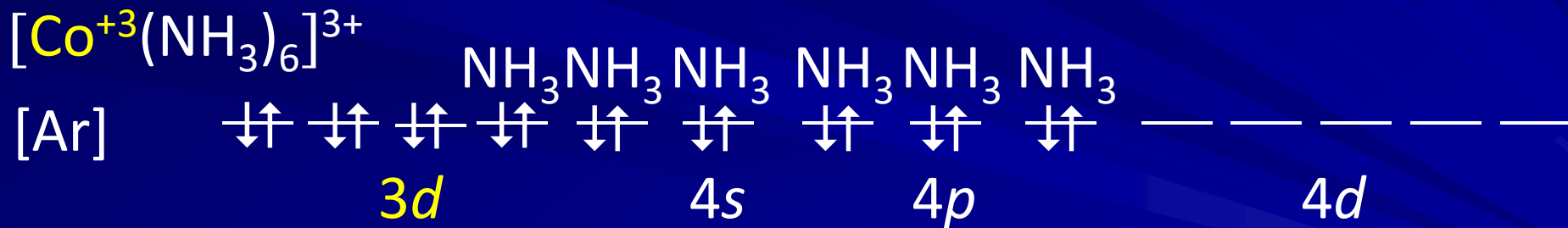
Метод ВЗ



Зовнішньоорбітальний, високоспіновий = парамагнітний.



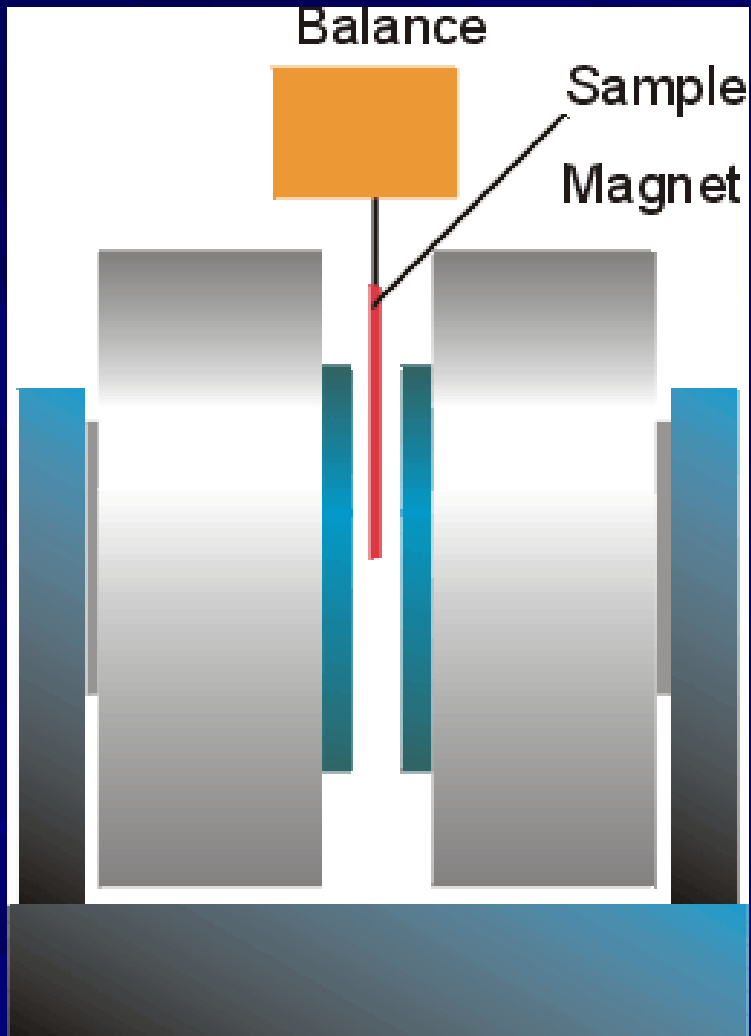
Метод ВЗ



Внутрішньоорбітальний, низькоспіновий = діамагнітний.



Магнітні властивості КС



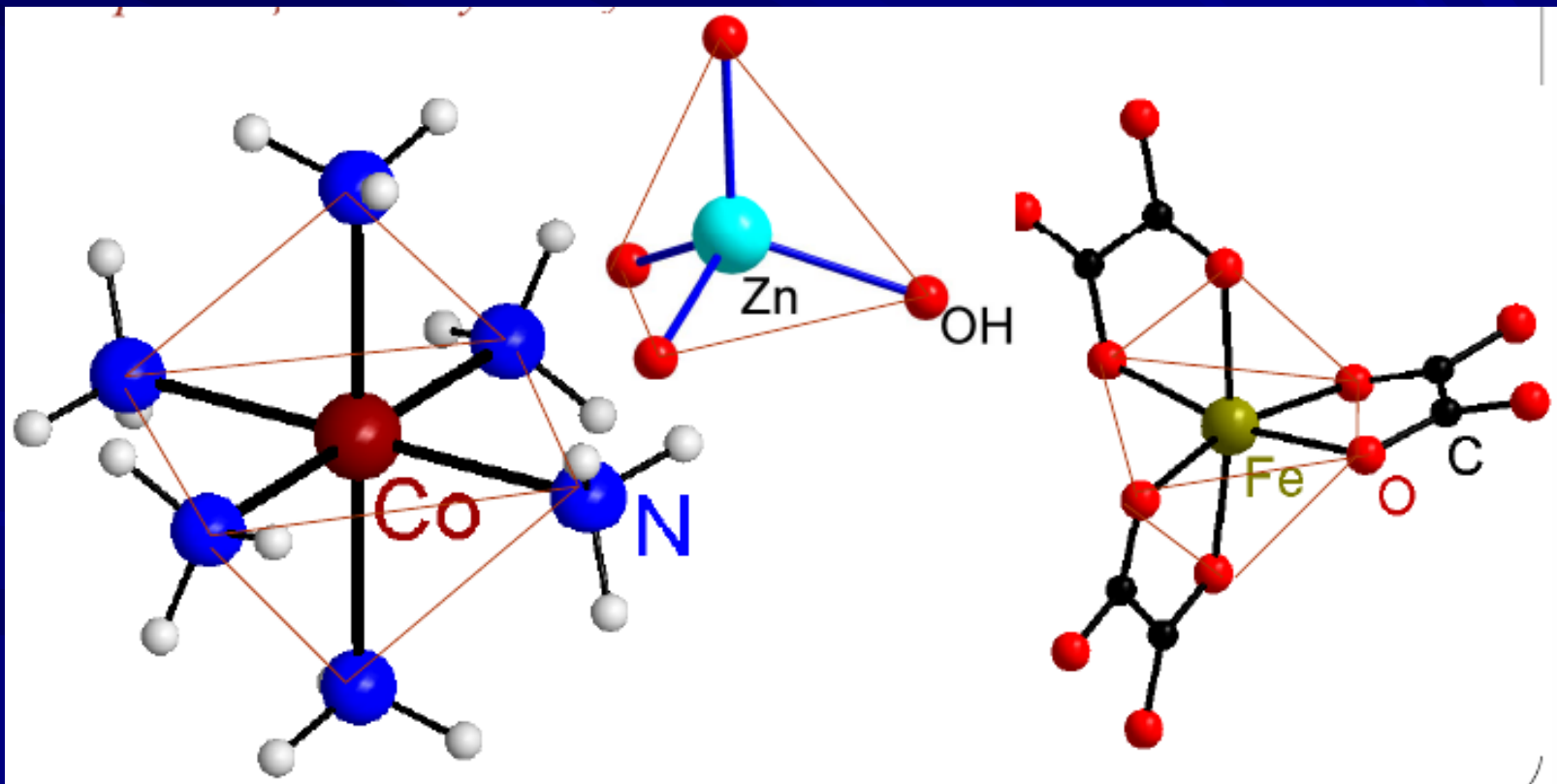
Парамагнітні – притягаються
магнітом – неспарені $\bar{e}$.

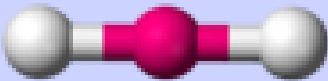
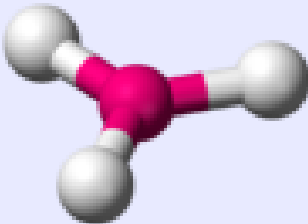
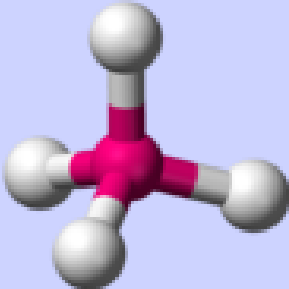
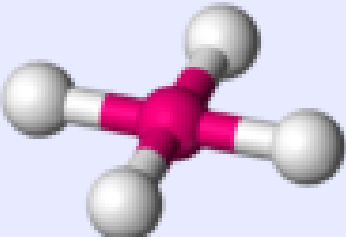
Діамагнітні – не притягаються
магнітом – немає неспарених $\bar{e}$.



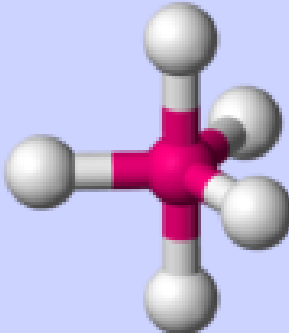
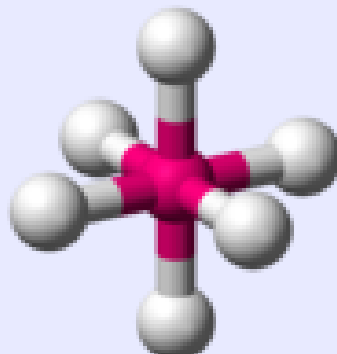
Координаційний поліедр – геометрична фігура (багатогранник), яка визначає положення донорних атомів L навколо КУ.

Кількість вершин = КЧ.



КЧ	Конфігурація	Координаційний поліедр, 3D	Гібридизація	Приклади
2	лінійна		sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
3	рівносторонній трикутник		sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	тетраедр		sp^3	$[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
	плоский квадрат		dsp^2	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



КЧ	Конфігурація	Координаційний поліедр, 3D	Гібридизація	Приклади
5	гексаедр		dsp^3	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	октаедр		sp^3d^2 , d^2sp^3	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

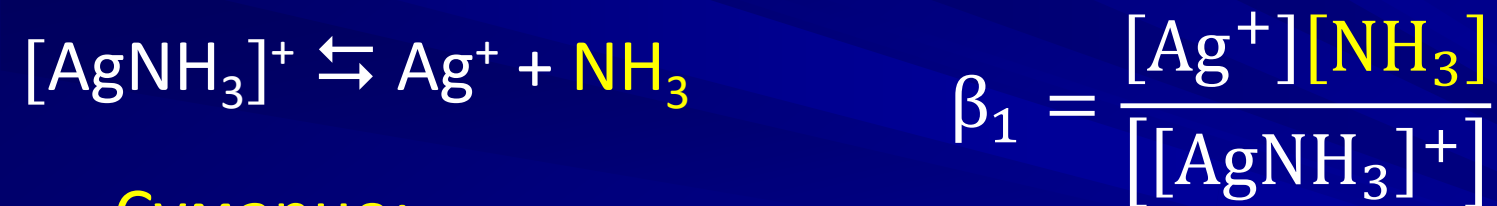
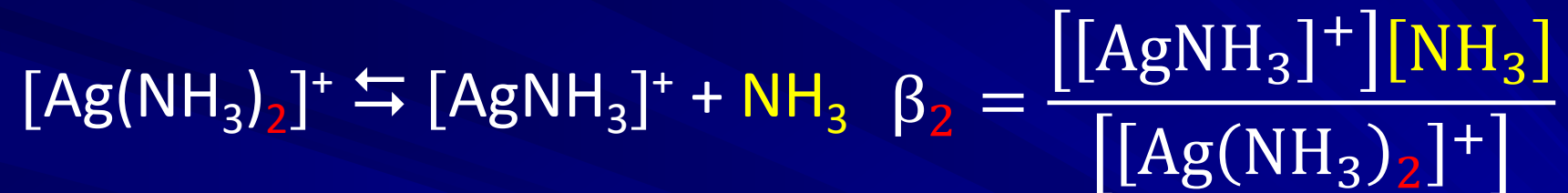


Дисоціація КС

Первинна – сильні електроліти:



Вторинна – ступінчато:



Сумарно:



K_{H} – загальна константа нестійкості.

K_H деяких комплексів (25 °C)

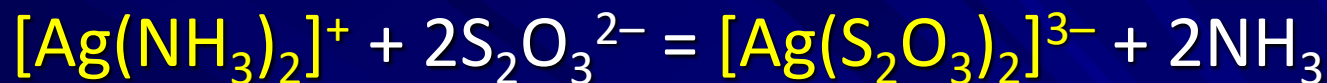
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	9.3×10^{-8}
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.5×10^{-14}
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	8.0×10^{-22}
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	5.0×10^{-39}
$[\text{AuCl}_4]^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^-$	5.0×10^{-22}
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	1.4×10^{-19}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	3.1×10^{-33}
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	2.1×10^{-13}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	1.0×10^{-24}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	1.0×10^{-31}
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	8.5×10^{-16}
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	1.0×10^{-21}
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	1.5×10^{-30}
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	4.0×10^{-42}

max

min



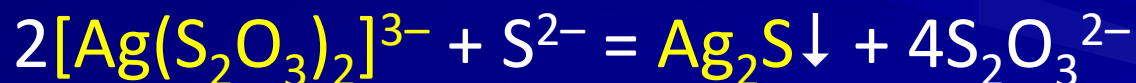
Руйнування комплексів



$$K_{\text{H}} = 9,3 \cdot 10^{-8} \quad > \quad K_{\text{H}} = 2,5 \cdot 10^{-14}$$



$$K_{\text{H}} = 8,5 \cdot 10^{-16} \quad >> \quad K_{\text{H}} = 1,5 \cdot 10^{-30}$$



$$K_{\text{H}} = 2,5 \cdot 10^{-14} \quad >> \quad \text{ДР} = 1,5 \cdot 10^{-30}$$



Підсумки

- ✓ КС – результат об'єднання більш простих, здатних до самотійного існування сполук.
- ✓ Типові комплексоутворювачі – атоми *d*-елементів.
- ✓ Ізомерія – існування КС однакового складу та різної будови.
- ✓ МВЗ описує просторову будову та магнітні властивості КС на основі будови електронних оболонок КУ.
- ✓ Кількісна міра стійкості КС – константа нестійкості.



*Дякую
за увагу!*