

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ В ТАБЛИЦЯХ І СХЕМАХ

до модуля 2

«Реакції окислення-відновлення, комплексоутворення,
осадження в аналітичній хімії»

для здобувачів вищої освіти факультету хімії та фармації
першого (бакалаврського) рівня освіти

ОДЕСА
ОНУ
2025

**УДК 543
P272**

Автори:

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

М. В. Шестакова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри «Безпеки життєдіяльності, екології і хімії» Одеського національного морського університету;

А. І. Капустян, доктор технічних наук, професор, завідувачка кафедри харчової хімії, експертизи та біотехнологій Одеського національного технологічного університету.

*Рекомендовано до видання науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 5 від 17 червня 2025 р.*

Рахлицька О. М.

P272 Аналітична хімія [Електронний ресурс] : конспект лекцій в табл. і схемах до модуля 2 «Реакції окислення-відновлення, комплексоутворення, осадження в аналітичній хімії» для здобувачів вищ. освіти ф-ту хімії та фармації першого (бакалавр.) рівня освіти / О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова. – Електронні текстові дані (1 файл : 2 МБ). – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. – 69 с.

ISBN 978-966-186-368-1

Конспект лекцій складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія» для того, щоб надати здобувачам вищої освіти факультету хімії та фармації допомогу при вивченні теорії та практики теми «Реакції окислення-відновлення, комплексоутворення, осадження в аналітичній хімії». Конспект лекцій містить в стислій формі у вигляді таблиць та схем теоретичні основи з курсу «Аналітична хімія».

Може бути рекомендований для здобувачів вищої освіти природничих факультетів при підготовці до занять, які навчаються за спеціальностями ЕЗ «Хімія», А4 «Середня освіта (Хімія)», G21 «Біотехнології та біоінженерія» та І8 «Фармація, промислова фармація».

УДК 543

ISBN 978-966-186-368-1

© Рахлицька О.М., Щербакова, 2025
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	4
СПИСОК ЛЕКЦІЙ З КУРСУ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ» У ПЕРШОМУ СЕМЕСТРІ	5
ЛЕКЦІЯ 1 Окисно-відновні реакції (ОВР) в аналітичній хімії	7
ЛЕКЦІЯ 2 Комплексні сполуки та їх використання в аналітичній хімії	27
ЛЕКЦІЯ 3 Органічні реагенти в аналітичній хімії	46
ЛЕКЦІЯ 4 Добуток розчинності та його використання. Отримання осадів та їх властивості. Співосадження. Адсорбція. Колоїдні розчини	58
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	68

ВСТУП

Метою викладання навчальної дисципліни «Аналітична хімія» є сформуванню у здобувачів вищої освіти здатність використовувати теоретичні знання і практичні навички для якісного та кількісного аналізу хімічних речовин. Представлений конспект лекцій має на меті допомогти здобувачам в досягненні цієї мети та охоплює теоретичний матеріал до модуля 2 «*Реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення, осадження в аналітичній хімії*».

У результаті вивчення матеріалів до лекцій здобувачі вищої освіти повинні

знати:

види констант рівноваги та їх використання в гомогенних та гетерогенних системах; види окисно-відновних потенціалів та їх застосування до визначення умов та напрямку протікання окисно-відновних реакцій; реакції утворення комплексів з органічними та неорганічними лігандами, теоретичні основи утворення хелатів та зміни забарвлення органічних сполук; закономірності перебігу хімічних реакцій, що використовуються в хімічному аналізі; методи розрахунків в аналітичній хімії.

вміти:

використовувати реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення та осадження для визначенню якісного та кількісного складу речовини; обирати розчинники, індикатори, осаджувачі, умови та методи розділення та визначення в залежності від потреб аналізу; розв'язувати основні типи задач з аналітичної хімії; використовувати дані довідникової, наукової літератури.

**СПИСОК ЛЕКЦІЙ З КУРСУ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»
У І СЕМЕТРІ**

№	Назва лекції	Кількість годин
ЗМ 1. Теоретичні основи аналітичної хімії. Кислотно-основні реакції. Методи виявлення та ідентифікації і онів		
1.	Аналітична хімія як наука, предмет, структура, тенденції розвитку. Аналітичний сигнал, аналітичні реакції, умови їх проведення	2
2.	Види аналізу. Класифікація методів аналізу. Сучасний стан та тенденції розвитку аналітичної хімії	2
3.	Основи якісного аналізу. Кислотно-основна класифікація катіонів	2
4.	Стан речовин в ідеальних і реальних системах. Поведінка електролітів і неелектролітів в розчинах. Загальна і рівноважна концентрація. Закон діючих мас. Термодинамічна та концентраційні константи рівноваги	2
5.	Сучасні погляди на кислоти і основи. Рівновага в системі кислота – супряжена основа і розчинник. Константи кислотності та основності. Класифікація розчинників. Константа автопротолізу. Вплив природи розчинника на силу кислоти й сонови. Нівелюючий і диференціюючий ефект розчинника	2
6.	Обчислення рН розчинів сильних та слабких кислот і основ, солей, буферних розчинів. Буферні розчини і їх властивості. Буферна ємність	2
ЗМ 2. Реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення, осадження в аналітичній хімії		
7.	Комплексні сполуки та їх використання в аналітичній хімії	2
8.	Органічні реагенти в аналітичній хімії. Хелати. Теорія забарвленн	2
9.	Окислювально-відновні реакції (ОВР) в аналітичній хімії	2
10.	Добуток розчинності та його використання	2
11.	Отримання осадів та їх властивості. Співосадження. Адсорбція. Колоїдні розчини	2

ЗМ 3. Основні принципи кількісного аналізу. Хімічні методи кількісного аналізу: гравіметричний та титриметричний методи аналізу		
12.	Кількісний аналіз. Гравіметрія	2
13.	Титриметрія. Класифікація. Розрахунки характеристичних величин	2
14.	Помилки титрування. Криві титрування	2
15.	Індикатори методів нейтралізації окислення-відновлення, осадження, комплексоутворення	2
16.	Метод кислотно-основного титрування. Кислотно-основне титрування в неводному середовищі	2
17.	Теоретичні основи метода окислювально-відновного титрування	2
18.	Різновиди метода окислювально-відновного титрування	2
19.	Методи комплексометричного та комплексонометричного титрування	2
20.	Методи осаджувального титрування. Використання хімічних методів для аналізу продуктів, матеріалів та об'єктів навколишнього середовища	2



ЛЕКЦІЯ 1

ТЕМА: ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ (ОВР) В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

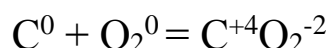
ПЛАН	КЛЮЧОВІ СЛОВА І ТЕРМІНИ
1. Окисно-відновна реакція	Окисно-відновна реакція
2. Основні окисники, що використовують в аналітичній хімії	Окисник Відновник
3. Основні відновники, що використовують в аналітичній хімії	Електрохімічний потенціал Стандартний потенціал
4. Електрохімічний потенціал	Формальний потенціал
5. Стандартний, реальний та формальний потенціали	Реальний потенціал Рівняння Нернста
6. Рівняння Нернста	
7. Використання ОВР в аналітичній хімії	

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Хімічні реакції

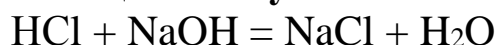
ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

- Реакції заміщення
- Деякі реакції розкладу
- Деякі реакції сполучення



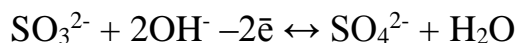
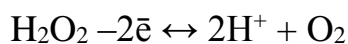
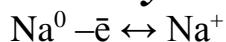
РЕАКЦІЇ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ БЕЗ ЗМІНИ СТУПЕНЯ ОКИСЛЕННЯ

- Деякі реакції розкладу
- Деякі реакції сполучення
- Реакції обміну

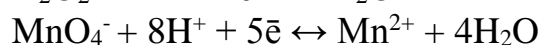
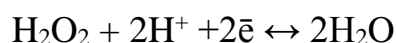
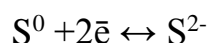


Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються переходом електронів від одних частинок (атомів, молекул та іонів) до інших, що призводить до зміни ступенів окиснення елементів

Окиснення - це процес, при якому відбувається **віддача електронів** атомом, молекулою або іоном.



Відновлення - це процес, при якому відбувається **приєднання електронів** атомом, молекулою або іоном.



ВІДНОВНИКИ

віддають електрони
і окислюються

ОКИСНИКИ

приєднують електрони
і відновлюються

Число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, прийнятих окислювачем

Основні окисники та відновники, що використовують в аналітичній хімії

Окисники:

H_2O_2 , Na_2O_2 , KClO_3 ,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , NaClO ,
 MnO_2 , NaBiO_3 , PbO_2 ,
 Cl_2 , F_2 , KMnO_4 ,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 ,
 Царська горілка, органічні
 сполуки з великою кількістю
 кисневих атомів, подвійними та
 потрійними зв'язками, іони
 Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} .

Відновники:

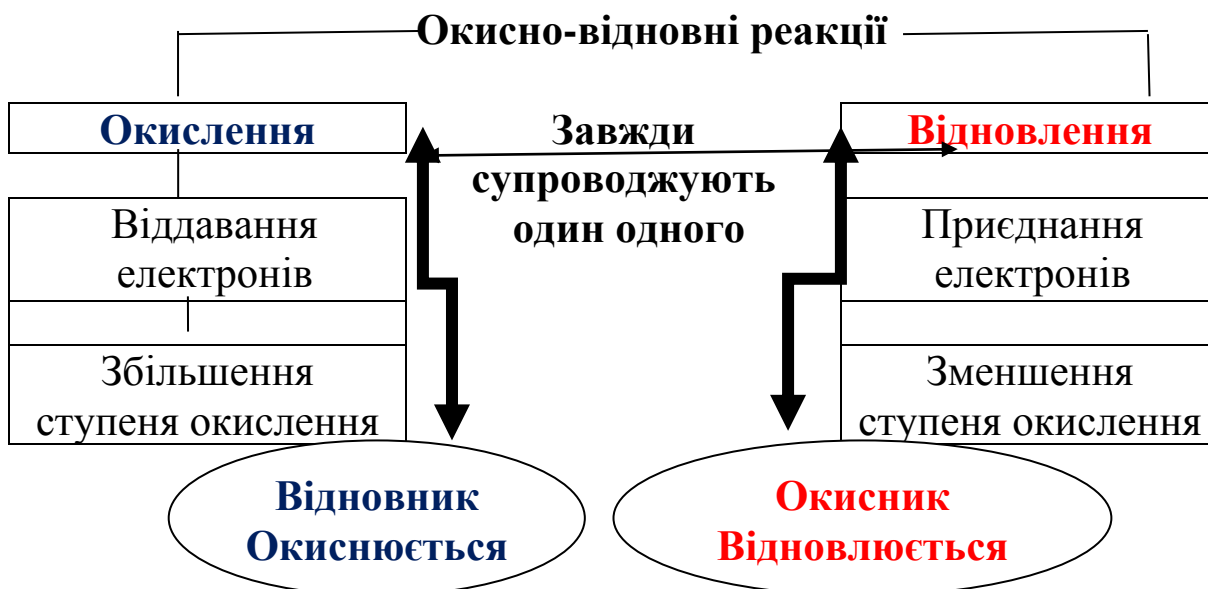
металеві цинк, залізо,
 алюміній, H_2O_2 , SnCl_2 ,
 H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HI ,
 H_2 , іони Fe^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} ,
 гідрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Прогнозування окисно-відновних властивостей сполук



Ступені окислення Cl

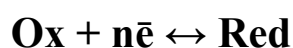
-1	0	+1	+3	+5	+7
Лише відновник	І окисник, і відновник				Лише окисник



Типи окисно-відновних реакцій

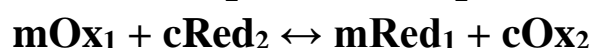
<p>↓</p> <p>Міжмолекулярні ОВР (елементи, що змінюють ступінь окиснення, знаходяться в складі різних молекул)</p> <p>$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$</p>	<p>↓</p> <p>Внутрішньомолекулярні ОВР (елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї молекули)</p> <p>$2H_2O = 2H_2 + O_2$</p>	<p>↓</p> <p>Реакції диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення) (атоми одного і того ж елемента по-різному змінюють ступінь окиснення)</p> <p>$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$</p>
---	--	--

У розчині, який містить окислену (Ox) та відновлену (Red) форми деякого компонента, існує рівновага:



Форми Ox і Red становлять редокс-пару: Ox / Red

Окисно-відновна реакція може відбуватися тільки при взаємодії окислювача (окисленої форми) однієї сполученої редокс-пари з відновником (відновленою формою) іншої сполученої редокс-пари. Кожну окисно-відновну реакцію можна представити як суму двох напівреакцій. Одна з них відображає перетворення окислювача, а інша - відновника. У загальному вигляді редокс-реакція складається з двох напів-реакцій:



Електронне перенесення відбувається не між окислювачем і відновником, а між окисно-відновленими сполученими парами, одна з яких виявляє властивості окислювача, а друга - відновника

Окисно-відновний потенціал

Процес передачі електронів має цілком певний фізичний зміст.

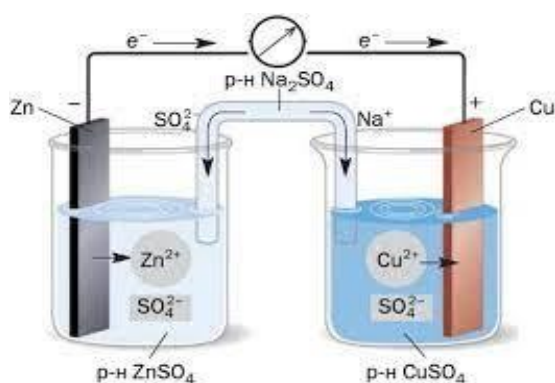


Рис.1 Схема гальванічного елемента

Якщо компоненти кожної полуреакції помістити в різні посудини, розчини яких з'єднані сольовим містком (трубка, заповнена гелем агар-агар, просоченим насиченим розчином KCl), опустити в кожен з судин

інертні електроди (платиновий дріт) і замкнути їх на гальванометр (рис. 1), то останній покаже наявність електричного струму. Такий пристрій називають гальванічним елементом, а кожна з судин з розчином і платиновим дротом - напівелементом. При проходженні реакції в гальванічному елементі хімічна енергія перетворюється в електричну.

Стандартний окисно-відновний потенціал

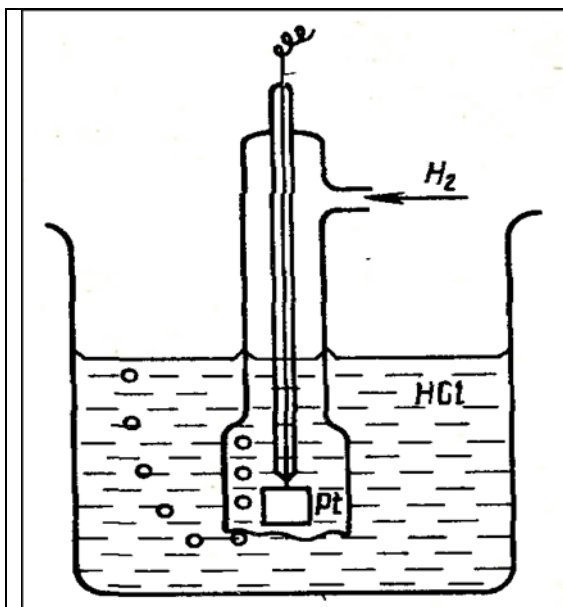


Рис. 2. Водневий електрод

Стандартний водневий електрод складається з платинової пластинки (інертний провідник електрики), на яку наносять шар платинової черні (платина у тонкодисперсному стані), яка має здатність адсорбувати водень. Цей електрод опускають у розчин з 1 н HCl. $E^0_{2H^+/H_2} = 0V$.

В процесі передачі електронів бере участь занурений в розчин металевий електрод. На електроді виникає потенціал, який відображає здатність системи приймати або віддавати електрони. **Цей потенціал, який вимірюється щодо стандартного електрода порівняння (водневий електрод) для розчинів з активними концентраціями 1 моль/л, називається стандартним електродним потенціалом або потенціалом системи (E^0).**

При $E^0 > 0$ в системі переважають окисні властивості (рівновагу зрушено вправо). При $E^0 < 0$ переважають відновні властивості (рівновагу зрушено вліво).

Чим більші позитивні значення E^0 , тим сильніше окисник.

Деякі стандартні окисно-відновні потенціали

Електрод	, В	Електрод	, В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,607	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Стандартний потенціал редокс-системи використовують для об'єктивної оцінки ОВ властивостей сполук

<p><i>Відновлені форми сильних окисників</i> характеризуються слабо вираженими відновлювальними властивостями</p>	<p><i>Окиснені форми сильних відновників</i> характеризуються слабкими окислювальними властивостями</p>
---	---

ОВР проходять у бік утворення більш слабких окисників та відновників з більш сильних

Якщо відомі E^0 можна визначити напрямок протікання ОВР. Для цього треба вирахувати електрорушівну силу (ЕРС) ОВР.

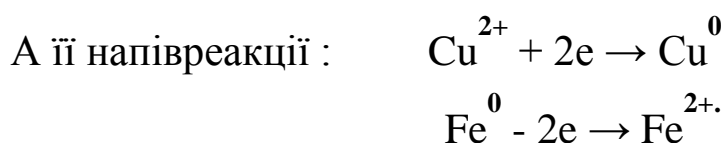
$$\text{ЕРС} = \Delta E = E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}}$$

Якщо $\text{ЕРС} > 0$ реакція йде самочинно

Якщо $\text{ЕРС} < 0$ реакція не йде

Наприклад:

Порівняння значень E^0 при взаємодії пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ($E^0 = -0,44$ В) і $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ ($E^0 = +0,34$ В) показує, що роль окислювача має виконати форма Cu^{2+} , а відновника – Fe, оскільки потенціал другої системи більший за потенціал першої. Реакція при цьому матиме вигляд $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$.



Напрямок та інтенсивність електродного процесу

Наприклад:

В якому напрямку піде реакція $\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

($E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,53 \text{ В}$)?

$\Delta E^0 = 0,77 - 0,53 = 0,24 > 0$, отже реакція іде в прямому напрямку.

Фактори, які впливають на напрямок ОВР

- 1. Потенціал редокс-пари.** Речовина з більшим потенціалом – окисник; з меншим – відновник.
- 2. Різниця між потенціалами редокс-пар.** Чим більше різниця між потенціалами, тим інтенсивніше проходить ОВР.
- 3. Величина ОВП.** Дія окисника буде направлена упершу чергу на відновник з найменшим ОВП.

РІВНЯННЯ НЕРНСТА-ПЕТЕРСА



W. Nernst.

Вальтер Герман Нернст (нім. Walther Hermann Nernst; (25 червня 1864, Брізе – 18 листопада 1941, Обер-Цібелле) німецький хімік, лауреат Нобелівської премії з хімії у 1920 році.

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 \mp \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^c}$$

E -електродний потенціал,

E^0 -стандартний електродний потенціал;

R – універсальна газова стала, 8,31

Дж/К·моль;

n – число електронів в даній напівреакції;

F – число Фарадея, $9,65 \cdot 10^7$ Кл;

a – активні концентрації [моль/л];;

m, n – коефіцієнти в рівняннях напівреакцій;

T - абсолютна температура.

Підставивши в рівняння значення R і F , перетворивши \ln на \lg , отримаємо

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^c}$$

Так як $a=[A] \cdot f_A$, отже можна замінити активні концентрації на рівноважні, якщо не враховувати йону силу розчину $f = 1$.

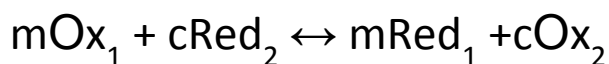
Формальний потенціал системи:

$$E'_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^m}{[Red]^c}$$

Константа рівноваги окисно-відновних процесів



$$K = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}] \cdot [e]^n}$$



$$K = \frac{[\text{Ox}_2]^c \cdot [\text{Red}_1]^m}{[\text{Ox}_1]^m \cdot [\text{Red}_2]^c}$$

Використовуючи рівняння Нернста (при 25 °С):

В стані рівноваги потенціали напівреакцій однакові

$$E_{\text{Ox}} = E_{\text{Red}}$$

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} &= \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^c \cdot [\text{Red}_1]^m}{[\text{Red}_2]^c \cdot [\text{Ox}_1]^m} = \\ &= \frac{0,059}{n} \lg K \end{aligned}$$

$$\lg K = \frac{(mE_{\text{Ox}} - cE_{\text{Red}})}{0,059} = \frac{\Delta E \cdot n}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}}$$

n – число електронів, які приймають участь в ОВР.

ΔE – різниця формальних електродних потенціалів ОВ пар.

Якщо $K_p > 10^8$ → реакція практично незворотна

Якщо $K_p < 10^8$ → реакція йде не до кінця

Якщо $K_p > 1$ → реакція йде у бік утворення продуктів реакції

Якщо $K_p < 1$ → реакція йде у бік вихідних речовин

Фактори, що впливають на напрям окисно-відновних реакцій

- Іонна сила розчину
- Стан та концентрація окисника та відновника
- Розчинник
- Температура
- Каталізатор
- Проходження побічних реакцій осадження або комплексоутворення

- **Іонна сила розчину:** Так як $a=[A] \cdot f_A$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^m \cdot f_{Ox}^m}{[Red]^c \cdot f_{Red}^c}$$

$$E_{Ox/Red} = \boxed{E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Ox}^m}{f_{Red}^c}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^m}{[Red]^c}$$

Формальний (реальний) потенціал $E^{0(1)}$ ($E^{0(1)} = f(\mu, \alpha)$)

Якщо $[Ox] = [Red] = 1 \longrightarrow E = E^{0(1)}$

Реальний потенціал – це потенціал даної пари при рівності аналітичних концентрацій її компонентів.

Якщо враховувати іонну силу розчину та конкуруючі реакції,

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}^m \cdot f_{Ox}^m \cdot \alpha_{Ox}^m}{C_{Red}^c \cdot f_{Red}^c \cdot \alpha_{Red}^c} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Ox}^m}{f_{Red}^c} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}^m}{C_{Red}^c} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}^m}{\alpha_{Red}^c}$$

- **Температура**

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

При $T = 293K$ $RT/F = 0,058$

При $T = 298K$ $RT/F = 0,059$

Збільшення температури збільшує величину E .

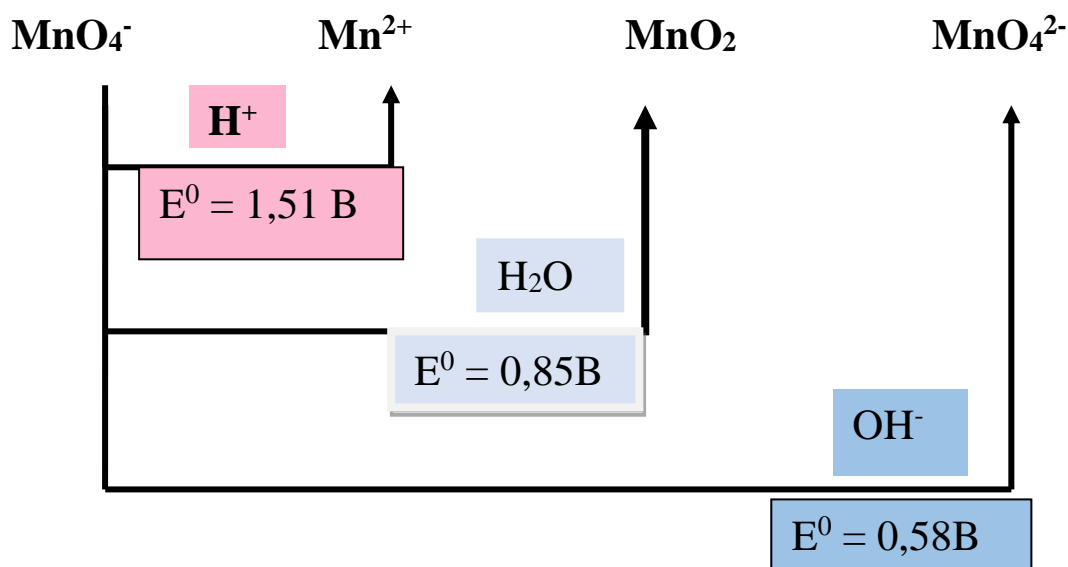
Це використовують для підвищення швидкості ОВР.

Фактори, що впливають на напрям окисно-відновних реакцій

• Вплив рН

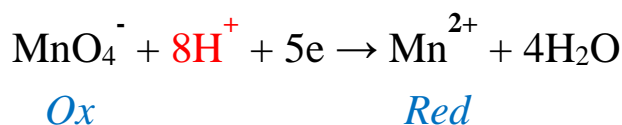
Зміна рН призводить до:

- Утворення нових продуктів



- Зміни величини E

Наприклад, реакція



$$E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V.}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^m \cdot [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^c \cdot [\text{OH}^-]^d}$$

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Збільшення рН знижує величину E . Зменшення рН призводить до збільшення E

Фактори, що впливають на напрям окисно-відновних реакцій

Вплив рН

Наприклад

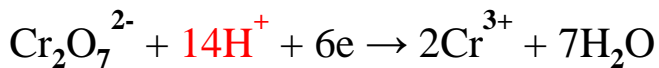
Розрахуйте, як зміниться потенціал системи з ред-окс-парою

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, при зміні рН від 2 до 6, концентрація іонів

дорівнює 1 М.

Розв'язання:

Рівняння:



$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$. При рН = 2, то $[\text{H}^+] = 10^{-2}$.

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} &= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1 \cdot (10^{-2})^{14}}{1^2} = 1 \text{ В} \end{aligned}$$

При рН = 6, то $[\text{H}^+] = 10^{-6}$.

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1 \cdot (10^{-6})^{14}}{1^2} = 0,54 \text{ В}$$

Тобто, при зміні рН від 2 до 6 ред-окс-потенціал зменшиться на 0,46 В.

Фактори, що впливають на напрям окисно-відновних реакцій

- **Зміна напрямку проходження реакції.**

Наприклад

Взаємодія пар As(V)/As(III) та $\text{I}_2/2\text{I}^-$ залежить від рН середовища $E^0_{\text{As(V)/As(III)}} = 0,56\text{В}$ $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54\text{В}$

При рН=0 $[\text{H}^+] = 1\text{ М}$



$$E_{\text{As(V)/As(III)}} = E^0_{\text{As(V)/As(III)}} + \frac{0,059}{2} \lg 1^2 = 0,56\text{В}$$

$$K = 10^{\frac{(0,56-0,52) \cdot 2}{0,059}} = 4,9$$

реакція оборотня, де
окисник As(V)/As(III)

При рН=8 $[\text{H}^+] = 10^{-8}\text{ М}$



$$E_{\text{As(V)/As(III)}} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg (10^{-8})^2 = 0,56 - 0,46 = 0,1\text{В}$$

$$K = 10^{\frac{(0,52-0,1) \cdot 2}{0,059}} = 1,73 \cdot 10^{14}$$

реакція йде до кінця, де
окисником є I_2



• Розчинник

Розчинник може брати участь в окисно-відновному процесі в якості окисника ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$), або відновника ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$)

Дія розчинника пов'язана також з процесами сольватації окисника та відновника, що відповідає конкуруючій реакції комплексоутворення.

Фактори, що впливають на напрям окисно-відновних реакцій

- Стан та концентрація окисника та відновника**

Наприклад, для пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ спостерігається наступний взаємозв'язок між концентраціями обох форм та значенням потенціалу:

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

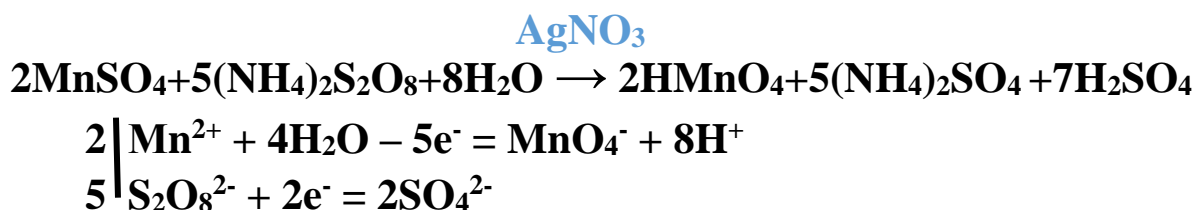
При $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1 : 1$; $E = E^0 = 0,77 \text{ В}$

При $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1000 : 1$; $E = 0,95 \text{ В}$

Враховується **стан** та **співвідношення** концентрацій окисника та відновника.

- Каталізатор** змінює не тільки швидкість реакції, а іноді і продукти ОВР.

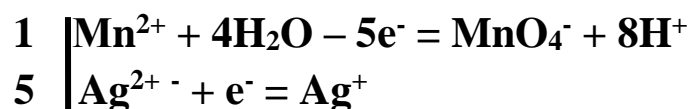
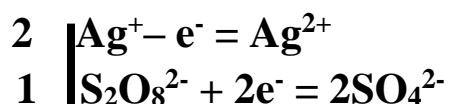
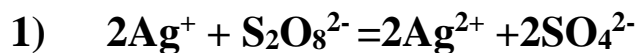
Наприклад, сумарна реакція:



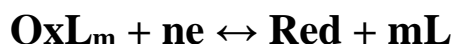
В присутності каталізатора AgNO_3 утворюється HMnO_4 .

Без каталізатора утворюється $\text{MnO}_2 \downarrow$.

Реакція іде поетапно



КОНКУРУЮЧА РЕАКЦІЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ



$$\beta = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{L}}^m} \qquad a_{\text{Ox}} = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{\beta \cdot a_{\text{L}}^m}$$

$$E'_{\text{Ox}/\text{Red}} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{OxL}_m}}{\beta \cdot a_{\text{L}}^m \cdot a_{\text{Red}}}$$

$$E'_{\text{Ox}/\text{Red}} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \underbrace{\frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta}}_{\text{const}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{a_{\text{L}}^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Red}}}$$

$$E^0_{\text{OxL}_m/\text{Red},L} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta}$$

Це стандартний потенціал окисно-відновної пари при проходженні процесу комплексоутворення.

Крім того

$$E^0_{\text{OxL}_m/\text{Red},L} < E^0_{\text{Ox}/\text{Red}}$$

Якщо комплексною сполукою є відновлена форма



$$E^0_{\text{Ox},L/\text{RedL}_m} = E^0_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \beta$$

Де, β – константа стійкості комплексу RedL_m

$$E^0_{\text{Ox},L/\text{RedL}_m} > E^0_{\text{Ox}/\text{Red}}$$

Зміна величини E^0 тим значніша, чим більш стійкі комплекси утворюються.

Наприклад

Взаємодія пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ та $\text{I}_2/2\text{I}^-$ в присутності і відсутності лігандів, які комплекують Fe^{3+} , проходять по різному:

У відсутності лігандів

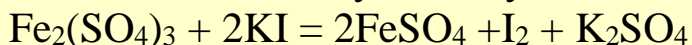
$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В -окисник}$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}$$

$$\lg K = \frac{(0,77 - 0,54) \cdot 2}{0,059} = 7,8$$

$$K = 7,8 \cdot 10^7$$

Реакція кількісно протікає в напрямку відновлення йодиду до йоду:



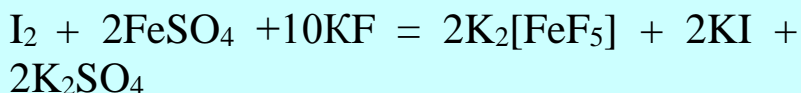
У присутності лігандів

$$E^0_{[\text{FeF}_5]^{2-}/\text{Fe}^{2+},\text{F}} = -0,16 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В - окисник}$$

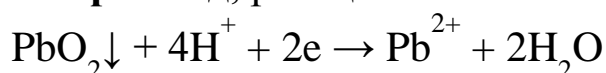
$$\lg K = \frac{(0,54 + 0,16) \cdot 2}{0,059} = 23,7$$

Парою, що проявляє властивості окисника стає $\text{I}_2/2\text{I}^-$



КОНКУРУЮЧА РЕАКЦІЯ ОСАДЖЕННЯ

Наприклад, реакція



$$E'_{\text{PbO}_2\downarrow/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Pb}^{4+}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

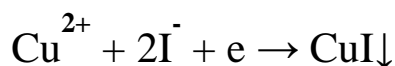
$\text{ДР}_{\text{PbO}_2} = [\text{Pb}^{4+}] [\text{O}^{2-}]$, тоді $[\text{Pb}^{4+}] = \text{ДР}_{\text{PbO}_2} / [\text{O}^{2-}]$,

тому,

$$E'_{\text{PbO}_2\downarrow/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\text{ДР}_{\text{PbO}_2} \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{O}^{2-}] \cdot [\text{Pb}^{2+}]}$$

Якщо в даній парі відновлена форма представлена малорозчинною сполукою, то стандартний потенціал такої пари більше потенціала цієї пари при відсутності утворення осаду ($E^0_{\text{Ox}A\downarrow/\text{Red},A} > E^0_{\text{Ox}/\text{Red}}$), причому зміна величини E^0 тим значніша чим менший ДР осаду.

Наприклад, реакція



$\text{ДР} = [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]$,

тоді $[\text{Cu}^+] = \text{ДР} / [\text{I}^-]$,

тому

$$E'_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}\downarrow} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]}{\text{ДР}}$$

Якщо окислена форма представлена малорозчинною сполукою, то стандартний потенціал такої пари менший потенціалу цієї пари при відсутності утворення осаду ($E^0_{\text{Ox}A\downarrow/\text{Red},A} < E^0_{\text{Ox}/\text{Red}}$), причому зміна величини E^0 тим значніша чим менший ДР осаду.

ВИКОРИСТАННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ В АНАЛІЗІ

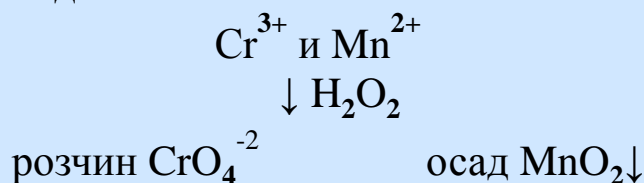
- У РЕАКЦІЯХ ВІЯВЛЕННЯ**

Наприклад, для виявлення аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ використовують підкислений розчин H_2O_2 , в результаті з'являється синє забарвлення розчину:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$$

- У РЕАКЦІЯХ РОЗДІЛЕННЯ**

Наприклад, розділення Cr^{3+} та Mn^{2+} у лужному середовищі дією перекису водню:

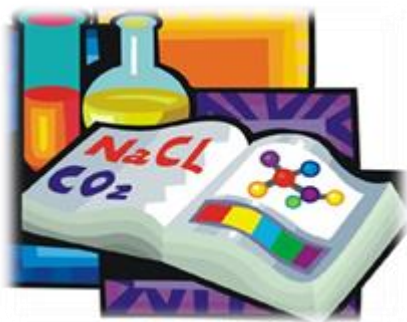


- ПРИГОТУВАННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКТИВІВ, ЩО ЛЕГКО ОКИСЛЮЮТЬСЯ АБО ВІДНОВЛЮЮТЬСЯ**

- В КІЛЬКІСНОМУ АНАЛІЗІ**



<p>окиснювально-відновне титрування –ред-окс-індикатори та титранти (хроматометрія, йодометрія, перманганатометрія)</p>	<p>багато електрохімічних методів засновані на окисно-відновних процесах (потенціометрія, кулонометрія, полярографія).</p>	<p>У Спектрофотометрії (Визначення Cr^{3+} з Дифенілкарбазидом)</p>
---	--	---



ЛЕКЦІЯ 2

ТЕМА: КОМПЛЕКСНІ СПЛУКИ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

ПЛАН	КЛЮЧОВІ СЛОВА І ТЕРМІНИ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Комплексні сполуки 2. Координаційна теорія Вернера. Теорія утворення та будови комплексних сполук 3. Класифікація комплексних сполук 4. Фактори, що впливають на стійкість комплексних сполук 5. Кількісні характеристики стійкості комплексних сполук 6. Кінетика процесу комплексоутворення 7. Використання реакцій комплексоутворення в аналітичній хімії 	<p>Комплексні сполуки</p> <p>Комплексоутворювач</p> <p>Ліганд</p> <p>Координаційне число комплексоутворювача</p> <p>Дентатність ліганду</p> <p>Константи стійкості , нестійкості</p> <p>Інертні та лабільні комплекси</p>

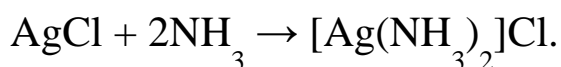
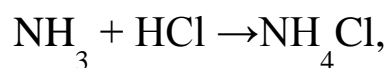
Комплексні сполуки

Комплексні сполуки (К.С.) – складні сполуки (молекули або іони), які представляють собою асоціати більш простих форм, здатних до самостійного існування в розчині та в кристалічній формі.

Комплексні сполуки – це складні молекулярні або іонні сполуки, які утворюються за участю іону металу (неметалу), який має назву “комплексоутворювач”, та нейтральними молекулами (іонами), які мають назву “ліганди”.

Поряд із сполуками звичайного типу, таких як AgCl ; CuSO_4 ; HgI_2 та ін., були отримані сполуки більш складні, наприклад, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та ін.

Виявилось, що молекули багатьох речовин, здавалося б, насичені з погляду уявлень звичайної валентності, здатні далі з'єднуватися один з одним, утворюючи складніші речовини. Наприклад:



Спроби пояснити утворення цих молекулярних сполук, ґрунтуючись на звичайних класичних уявленнях про валентність, виявилися невдалими. Вивчення молекулярних сполук тривалий час гальмувалося, доки у хімію були введені нові ставлення до валентного зв'язку, вперше висловлені швейцарським ученим Альфредом Вернером (1893 р.). Вони лягли в основу запропонованого Вернером вчення про комплексні сполуки.

КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ ВЕРНЕРА

Для пояснення будови сполук вищого порядку А.Вернер ввів у хімію поняття про головну та побічну валентність, про так званий координаційний зв'язок, розширивши саме поняття валентності. Звідси ця теорія дістала назву координаційна.

Вернер ввів 3 найбільш важливих положення:

1. Більшість елементів проявляють 2 типи валентностей

- Головну (ступінь окислення)
- Побічну (координаційне число)

2. Кожний елемент прагне наситити як головну так і побічну валентність

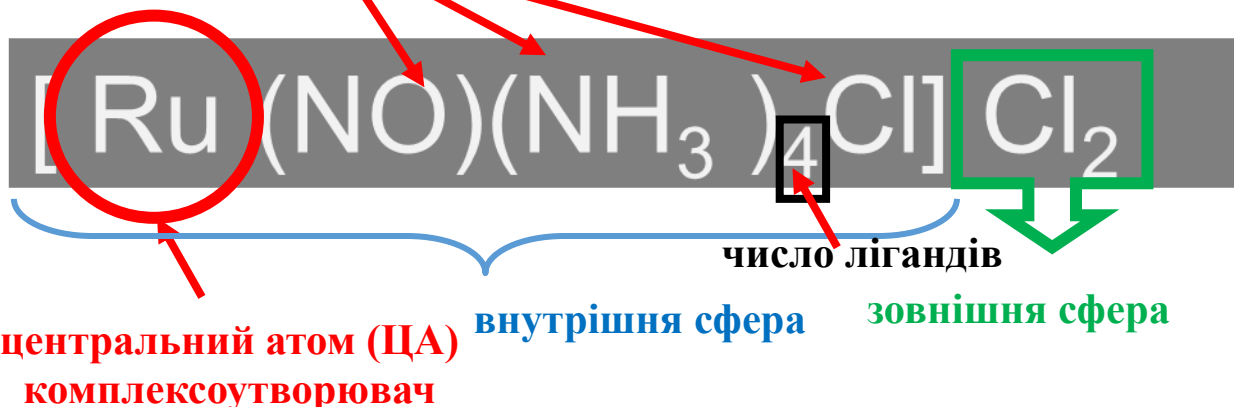
3. Валентності направлені в точно фіксованому положенні в просторі

Основні признаки комплексних сполук $[ML_n]^{\pm z}$

1. Здатність окремих складових частин існувати самостійно
2. Складність сполук
3. Часткова дисоціація в розчині
4. Наявність комплексоутворювача (центрального атома) та його зв'язок з лігандами за рахунок утворення донорно-акцепторного зв'язку
5. Наявність стійкої просторової геометрії

Будова комплексних сполук

ліганди (від лат. ligare – зв'язувати, з'єднувати)



Комплексоутворювач – центральний атом чи іон внутрішньої сфери, який найчастіше має вакантні орбіталі (акцептор e^-) та координує навколо себе заряджені іони або нейтральні атоми.

Ліганд – іон або нейтральна молекула, яка безпосередньо пов'язана з центральним атомом та частіше проявляє властивості донорів електронів (має неподілену електронну пару) – N, O, S, P, As, Cl та ін.

Комплексоутворювач разом з лігандами складають **внутрішню сферу**, яку заключають в []. Якщо внутрішня сфера заряджена, то з'являється зовнішня сфера, яка утворюється іонами протилежного знака.

НАЗВА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

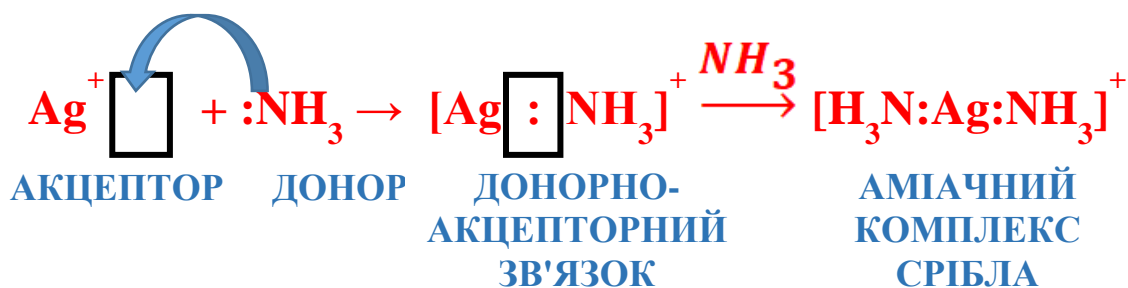
Назву комплексного катіона записують одним словом, початок якого складають назви негативно заряджених іонів з додаванням голосної «о», далі перелічують нейтральні ліганди, називаючи їх, як нейтральні молекули, за винятком H_2O — аква, NH_3 — амін, CO — карбоніл, NO — нітрозил, CS — тіокарбоніл, потім називають центральний атом, вказуючи римською цифрою його ступінь окиснення за абсолютним значенням. Число лігандів, назви яких є простими словами, напр., «хлоро», «бромо», «аква», «оксалато», позначають грецькими числівниками «ди», «три», «тетра» та ін. Якщо назви лігандів більш складні, напр., етилендіамін, триалкілфосфін, перед ними ставлять числівники «біс», «трис», «тетракіс» та ін., напр.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$ — хлоронітротетраамін кобальту(III) нітрат.

Комплексні аніони називають аналогічно, але з додаванням суфікса -ат- до назви комплексоутворювача, напр., $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ калій трихлороамінплатинат(IV).

Нейтральні К.с. позначають одним словом за тими ж правилами, але комплексоутворювач ставлять у називному відмінку, напр., $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлоро-біс-(трифенілфосфін)платина.

ТИП ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

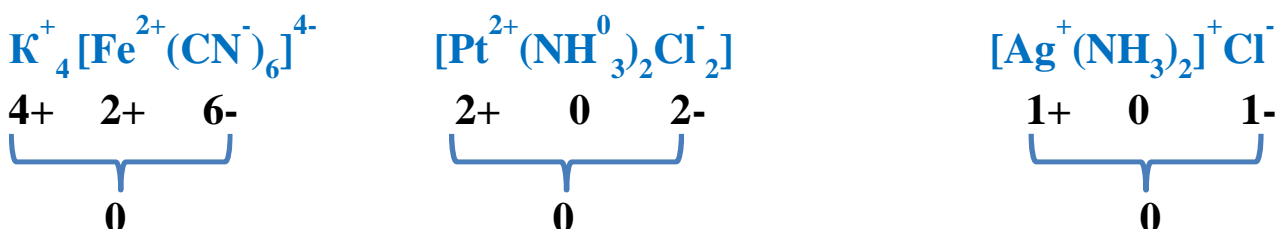
Природу хімічного зв'язку в К.с. пояснюють за допомогою теорії валентних зв'язків, теорії кристалічного поля, методу молекулярних орбіталей. **НАЯВНІСТЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ЗВ'ЯЗКУ – ГОЛОВНИЙ ПРИЗНАК КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.**



Між іонами внутрішньої сфери існує ковалентний або донорно-акцепторний зв'язок.

Між іонами внутрішньої та зовнішньої сфер існує тільки іонний зв'язок.

Заряд комплексу дорівнює алгебраїчній сумі заряду всіх часток, які входять до нього.



У просторі комплексні сполуки мають форму багатогранників — координаційних поліедрів, на вершинах яких розміщені атоми лігандів, які безпосередньо зв'язані з центральним атомом, або неподілені електронні пари лігандів.

Координаційне число	Просторова будова	Приклади
2	Лінійна	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]$
3	плоский рівносторонній трикутник тригональна піраміда	$[\text{HgI}_3]$ ClF_3^-
4	плоский квадрат тетраедр	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	тригональна біпіраміда	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$
6	Октаедр	$[\text{CoF}_6]^{3-}$

КОМПЛЕКСООТВОРЮВАЧ

Комплексоутворювач – центральний атом чи іон внутрішньої сфери, який найчастіше має вакантні орбіталі (акцептор е-) та координує навколо себе заряджені іони або нейтральні атоми

Комплексоутворювач характеризується координаційним числом (к.ч.)

Координаційне число – це кількість хімічних зв'язків, які утворює комплексоутворювач при преднані лігандів. Число аддендів (іонів, молекул), безпосередньо пов'язаних у внутрішній сфері з комплексоутворювачем, називають **числом лігандів**.

К.ч. залежить переважно від

- природи комплексоутворювача (заряду атома, йоного радіуса та електронної конфігурації)
- природи лігандів
- умов утворення комплексної сполуки.

Найбільш характерними координаційними числами у більшості комплексоутворювачів є:

$\text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+$	2
$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	4
$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	4-6
Sn^{4+}	6
$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	8

ЛІГАНДИ

Ліганд – іон або нейтральна молекула, яка безпосередньо пов'язана з центральним атомом та частіше проявляє властивості донорів електронів (має неподілену електронну пару) – N, O, S, P, As, Cl та ін.

Ліганди характеризуються **дентатністю**.

Дентатність – це число місць, які займає один ліганд або кількість зв'язків, які ліганд може утворити з центральним атомом.

Дентатність залежить від

- Кількості донорних атомів
- Геометричної будови ліганду
- Природи центрального атома

Ліганди бувають:

Монодентатні - NH_3 , H_2O , Cl^- , F^-

Бідентатні - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат),
 $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ (диметилглюксим)
||
ОН-N N-ОН

Полідентатні - амінополікарбонова кислота (ЕДТА)

Координаційне число комплексоутворювача визначає кількість координованих лігандів відповідно їх дентатності:

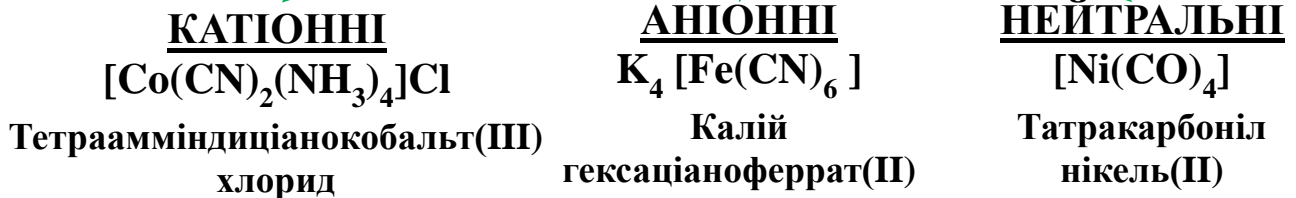
число лігандів (ЧЛ) = координаційне число комплексоутворювача (КЧ)/ дентатність ліганду (Д)

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ К.Ч. (Fe^{3+}) = 6 Д (F^-) = 1 ЧЛ = $6/1 = 6$

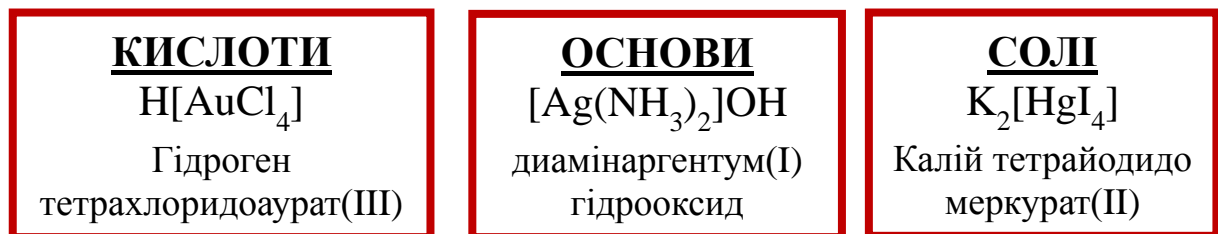
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ К.Ч. (Fe^{3+}) = 6 Д ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) = 2 ЧЛ = $6/2 = 3$

КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

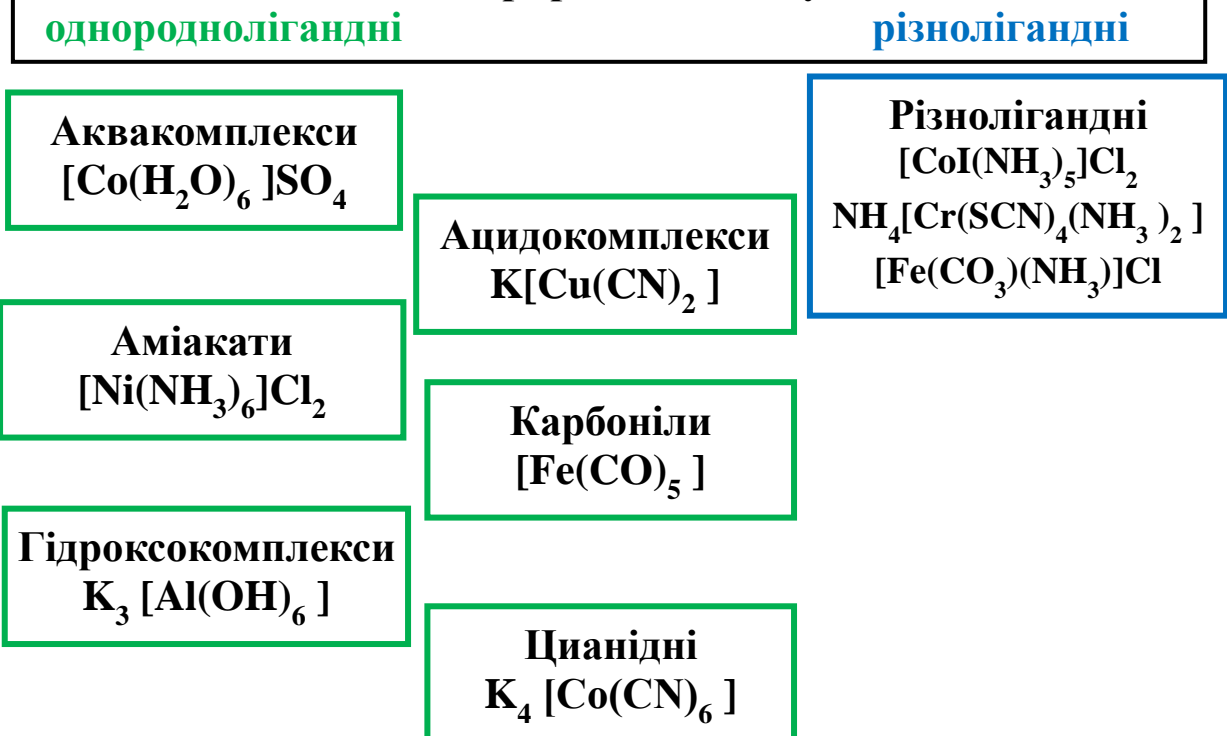
1. За знаком заряду внутрішньої сфери комплексу



2. За належністю до певного класу сполук



3. За природою ліганду:



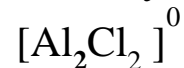
КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

4. За числом атомів комплексоутворювачів

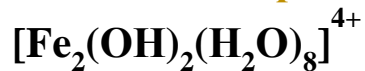
Моноядерні – один атом комплексоутворювач



Полядерні – два або більше атомів комплексоутворювачів



Гомополядерні



Гетерополядерні



5. За типом донорного атому

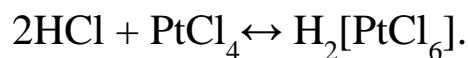
Оксиген-лігандні $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

Азот-лігандні $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Сірко-лігандні

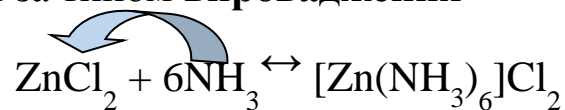
6. За типом утворення комплексні сполуки поділяють

1) Утворені за типом **приєднання**



До цієї групи належать галогено-, ціано-, родано-, нітро-, кисневмісні комплексні сполуки.

2) Утворені за типом **впровадження**



До цієї групи відносять аміачні та аква-комплекси

3) Утворені при взаємодії з **органічним лігандом**

КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

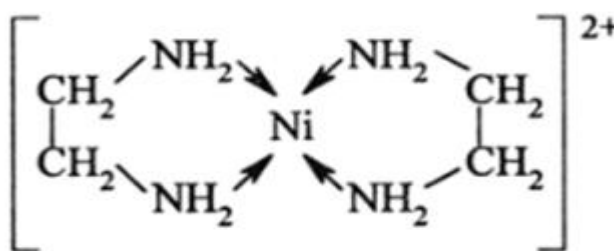
6. За наявності або відсутності циклів

Прості
 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
берлінська лазур
 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
турнбулева синь

Циклічні

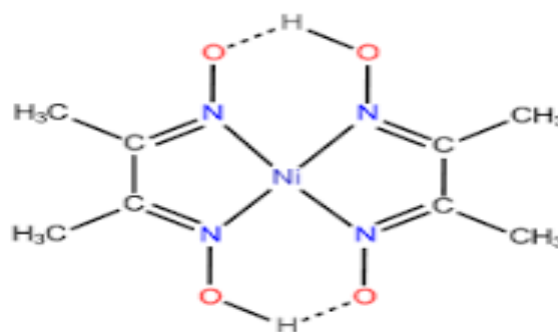
Хелати

[(біс-етилендіамін)нікель(II)]



Внутрішньокмплексні сполуки

нікель(II) диметилглюксимат



Хелати – це комплексні сполуки циклічної будови, утворені полідентатними лігандами. Хелати утворюються тільки завдяки координаційним або тільки іонним зв'язкам.

Внутрішньокмплексними називають нейтральні хелати, які мають два типи хімічних зв'язків: іонний і координаційний. При утворенні таких циклів виділяється H^+ .

СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Стійкість комплексних сполук в даному розчиннику при даних умовах (α , μ , ρ , T) визначається природою комплексоутворювача і лігандів. Для іонів комплексоутворювача головним є їх електронна конфігурація, розмір та заряд і відповідно йонний потенціал (z/r). Зі збільшенням йонного потенціалу схильність іонів металів до комплексоутворення підвищується.

Оскільки при утворенні координаційного зв'язку відбувається зміщення електронної густини, суттєвого значення набуває відмінність у електронегативностях комплексоутворювача та лігандів – чим менша електронегативність ліганду і більша негативність у комплексоутворювача, тим легше виникає зв'язок і тим стійкішим є комплекс. Тому для багатьох металів стійкість галогенідних комплексів збільшується в ряді $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ відповідно зменшенню електронегативності галогенідів. Стійкість аміачних комплексів збільшується в ряді: $Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$.

Стійкість комплексних сполук перехідних металів залежить від розподілу електронної густини на d-орбіталях: наявність вакантних d-орбіталей для прийняття електронів з утворенням π -зв'язку та наявність d-орбіталей з електронними парами (донорних) для утворення оборотнього π -зв'язку, що призводить до утворення особливо стійких комплексів.

ДИСОЦІАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

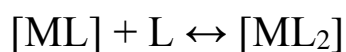
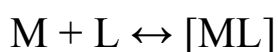
Комплексні сполуки, що мають іонну зовнішню сферу, у розчині піддаються дисоціації на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Вони поведуться в розведених розчинах як сильні електроліти: дисоціація протікає миттєво і майже націло:



Однак на відщепленні зовнішньосферних іонів процес електролітичної дисоціації не закінчується. Комплексні іони, у свою чергу, піддаються оборотній електролітичній дисоціації, вже як слабкі електроліти, за схемою: $[\text{ML}_n] \leftrightarrow \text{M} + n\text{L}$

Така дисоціація, зрозуміло, протікає ступінчасто: ліганди видаляються із внутрішньої сфери поступово, один за одним (точніше, відбувається реакція заміщення ліганду на молекули розчинника – води).

Аналогічним чином відбувається і зворотний процес – утворення комплексу. Спочатку у внутрішній сфері з'являється один ліганд, потім другий, третій і так інше:



.....



Процес комплексоутворення завершується, коли число монодентатних лігандів L, що приєдналися, стане рівним координаційному числу комплексоутворювача M. При цьому встановлюється динамічна рівновага, оскільки поряд з утворенням комплексів йде і їх дисоціація.

Константи комплексоутворення

Приєднання ліганда L до йона (атома) – комплексоутворююча M з утворенням координаційної сполуки ML_n :

$$M + nL = ML_n$$

Якщо комплекс утворюється, то *константу рівноваги* називають *константою утворення або константою стійкості*

$$\beta = K_{ст} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad \text{де, } [A] - \text{рівноважна концентрація}$$

Константи стійкості можуть мати Звирози:

$$\beta_T = K_{ст.}^T = \frac{a_{[ML_n]}}{a_M \cdot a_L^n}$$

↙ Термодинамічна β_T
 Концентраційна β_C
 Умовна $\beta_{умовна}$

a - активна концентрація

Величина, зворотна константі стійкості, називається **константою нестійкості**, т. як вона характеризує здатність до дисоціації комплексу:

$$[ML_n] = M + nL$$

$$K_H = \frac{1}{\beta} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

Якщо $\mu \neq 0$, використовують реальну або концентраційну константу (K_p або β_C).

$$a_A = [A] \cdot f_A \quad [A] = \frac{a_A}{f_A}$$

$$\beta_C = K_p = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{a_{[ML_n]} \cdot f_M \cdot f_L^n}{a_M \cdot a_L^n \cdot f_{[ML_n]}} = \beta_T \frac{f_M \cdot f_L^n}{f_{[ML_n]}}$$

Якщо у системі проходять конкуруючі реакції використовують умовну константу (K_y або $\beta_{\text{умовна}}$) $[A] = C_A \cdot \alpha_A$

$$\begin{aligned} \beta_{\text{умовна}} = K_y &= \frac{C_{[ML_n]}}{C_M \cdot C_L^n} = \frac{a_{[ML_n]} \cdot f_M \cdot f_L^n}{a_M \cdot a_L^n \cdot f_{[ML_n]}} \cdot \frac{\alpha_M \cdot \alpha_L^n}{\alpha_{[ML_n]}} \\ &= \beta_T \frac{f_M \cdot f_L^n}{f_{[ML_n]}} \cdot \frac{\alpha_M \cdot \alpha_L^n}{\alpha_{[ML_n]}} = \beta_C \frac{\alpha_M \cdot \alpha_L^n}{\alpha_{[ML_n]}} \end{aligned}$$

де C_A – загальна аналітична концентрація

f_A – коефіцієнт активності

α_A – коефіцієнт конкуруючої реакції.

Процес комплексоутворення – ступінчатий, тому кожна стадія комплексоутворення характеризується відповідною константою, яка називається ступінчата константа стійкості K_i



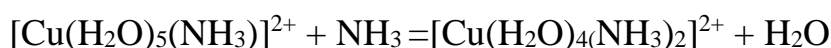
$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \cdot K_n$$

При $\alpha_M < 1$ і $\alpha_L < 1$ стійкість комплексної сполуки зменшується, тобто комплекс руйнується. Чим більше проходить конкуруюча реакція, тим значніше зміщується рівновага. Але, якщо конкуруюча реакція по ліганду призводить до збільшення концентрації незакомплексованого комплексоутворювача M , то конкуруюча реакція по комплексоутворювачу найчастіше призводить до утворення більш стійкої комплексної сполуки, в результаті чого концентрація комплексоутворювача M зменшується.

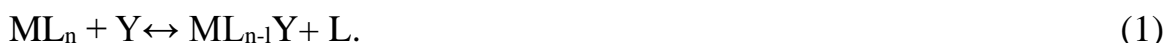
Для руйнування комплексу	Для збільшення стійкості комплексу
<p>Використовують конкуруючу реакцію по ліганду</p> <p>Наприклад, щоб зруйнувати комплекси, в яких лігандами є іони або молекули, які проявляють властивості основ (NH_3, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^-, PO_4^{3-}) достатньо підкислити розчин, тоді значення α зменшується і комплекс руйнується:</p> $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4^+$ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	<p>Вводять надлишок ліганду</p> $[\text{M}] = \frac{[\text{ML}_n]}{\beta_c \cdot [\text{L}]^n}$ <p>Зі збільшенням концентрації ліганду концентрація іона металу зменшується. В практиці аналізу способ зміщення рівноваги використовують якщо даний іон-комплексоутворювач заважає визначенню інших іонів і повинний бути замаскований.</p> <p>При збільшенні концентрації ліганду збільшується концентрація форми ML_n, тобто форми з максимальним числом лігандів. Серед забарвлених сполук ця форма забарвлена найбільш інтенсивно і її накопичення обумовлює чіткий аналітичний сигнал, що призводить до підвищення чутливості визначення</p>

Кінетика процесу комплексоутворення

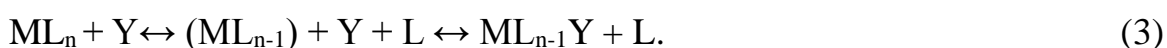
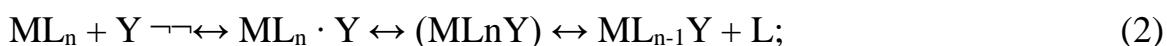
Метали-комплексоутворювачі у водних розчинах не можуть існувати в вигляді простих катіонів, оскільки вода як розчинник проявляє властивості ліганду і процес утворення розчинів солей металів-комплексоутворювачів супроводжується утворенням аквакомплексів $[M(H_2O)_n]^{m+}$. В зв'язку з цим процес утворення нової комплексної сполуки при введенні інших лігандів слід розглядати не як процес приєднання лігандів до іону метала, а як процес заміщення води в внутрішній сфері аквакомплексу на відповідний ліганд. Наприклад:



Реакції обміну лігандів у загальному вигляді описуються рівнянням



Механізми таких реакцій можна охарактеризувати за допомогою різних моделей:



У реакції обміну механізмом (2) першому етапі утворюється вненесферний асоціат $ML_n \cdot Y$, концентрація якого визначається константою утворення $K_{утв}$. На другому етапі утворюється проміжний комплекс (ML_nY) з підвищеним координаційним числом. Такий механізм називається асоціативним (A), а швидкість реакції другого порядку характеризується константою k_a . Проміжна сполука реакції (3) (ML_{n-1}) має менше координаційне число, ніж вихідний комплекс, утворюється по реакції першого порядку з константою швидкості k_d . Такий механізм реакції називається дисоціативним (D). Разом з тим дослідження показали, що крім цих граничних моделей, механізми багатьох реакцій заміщення

можна охарактеризувати як синхронний процес приєднання нового ліганду та видалення старого (заміщуваного) ліганду. Цей синхронний процес може певною мірою випереджатися приєднанням нового ліганду або видаленням ліганду, що заміщується. Синхронний механізм з випереджальним приєднанням позначається як I_a (синхронно-асоціативний). Синхронний механізм з випереджальною дисоціацією комплексу позначається I_d (синхронно-дисоціативний).

Швидкість реакції, що проходить по асоціативному механізму [рівняння (2)], визначається повільною стадією утворення проміжного продукту (MLWY) і є реакцією другого порядку.

Константи швидкості реакцій обміну молекул води в гідратах різних металів змінюються в інтервалі, що охоплює 18 порядків (рис. 1). З цих даних слід, що швидкість обміну молекул води (лабільність аквакомплексів) визначається як зарядами центральних іонів. Зокрема, тризарядні акваіони ітрію, скандію, лантанодів лабільніші, ніж акваіони нікелю(II) і магнію(II), а акваіони хрому(III) і родію(III) є найбільш інертними серед досліджених акваіонів.

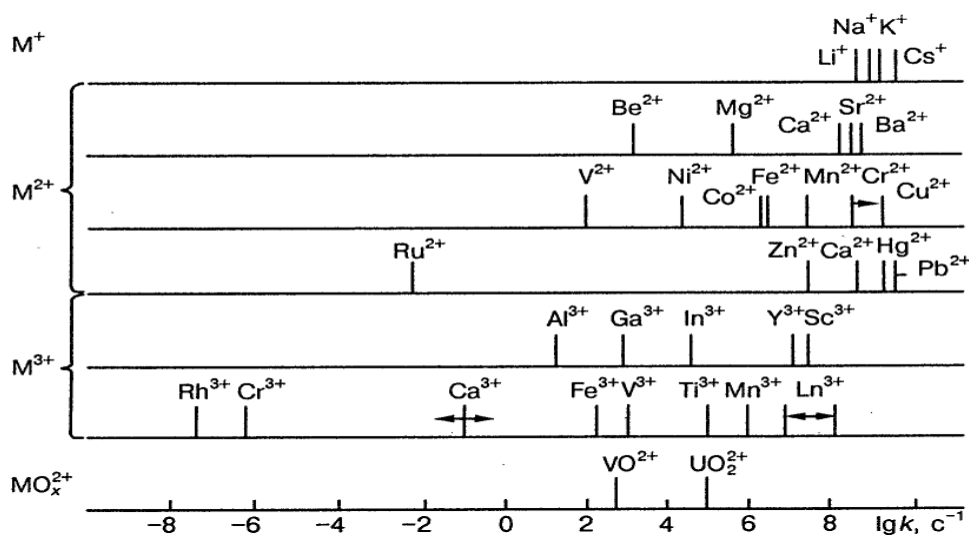


Рис. 1. Логарифми констант швидкості обміну води ($t=25^{\circ}\text{C}$) для акваіонів металів

Реакції утворення комплексів у водних розчинах, які розглядаються як реакції заміщення води у внутрішній сфері лігандом, можна умовно поділити на три групи:

1) швидкі реакції, швидкість яких лімітується дифузією молекул, що реагують. Константи швидкості обміну води в аквакомплекс більше, ніж 10^7 c^{-1} ;

2) реакції, у яких лімітує стадією реакції комплексоутворення є заміщення молекул координованої води лігандом. Константи швидкості обміну води в аквакомплекс менше, ніж 10^7 c^{-1} ;

3) переважно повільні реакції, у яких відбувається гідроліз у зовнішньосферному асоціаті. Швидкість таких реакцій залежить від кислотності акваіонів металів та основності лігандів.

Основними факторами, що визначають швидкість реакцій утворення комплексів у розчинах, є:

- заряди реагуючих іонів, диполь-дипольна взаємодія, утворення водневих зв'язків та ін., що впливають на стійкість зовнішньосферних асоціатів;
- здатність акваіонів металів до гідролізу та кислотно-основні властивості лігандів;
- просторова будова лігандів;
- природа розчину: іонна сила, кислотність, температура;
- природа розчинника.



ЛЕКЦІЯ 3

**ТЕМА: ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ.
ХЕЛАТИ. ТЕОРІЯ ЗАБАРВЛЕННЯ**

ПЛАН	КЛЮЧОВІ СЛОВА І ТЕРМІНИ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Органічні реагенти 2. Класифікація органічних реагентів 3. Теорія забарвлення 4. Теорія функціональних активних груп 5. Теорія аналогій Кузнецова 6. Правило Чугаєва 7. Аналітично-активні групи 8. Вплив структури молекули на властивості органічних реагентів 	<p>Органічні реагенти</p> <p>Хелати</p> <p>Внутрішньокмплексні сполуки</p> <p>Теорія забарвлення</p> <p>Теорія ФАГ</p> <p>Теорія аналогії Кузнецова</p> <p>Правило Чугаєва</p> <p>Солеутворюючі угруповання ОР</p> <p>Комплексоутворюючі групи ОР</p> <p>ААГ</p> <p>Хромофорні групи</p> <p>Ауксохромні групи</p>

Органічні реагенти

- **Органічні реагенти** – це карбонвмісні органічні сполуки, які вступають з певними компонентами в хімічні реакції з появою аналітичного сигналу, який дозволяє виявити або кількісно визначити досліджені компоненти.
- Головна особливість органічних реагентів – можливість утворювати комплексні сполуки, де органічний реагент служить лігандом. В результаті можуть утворюватися:

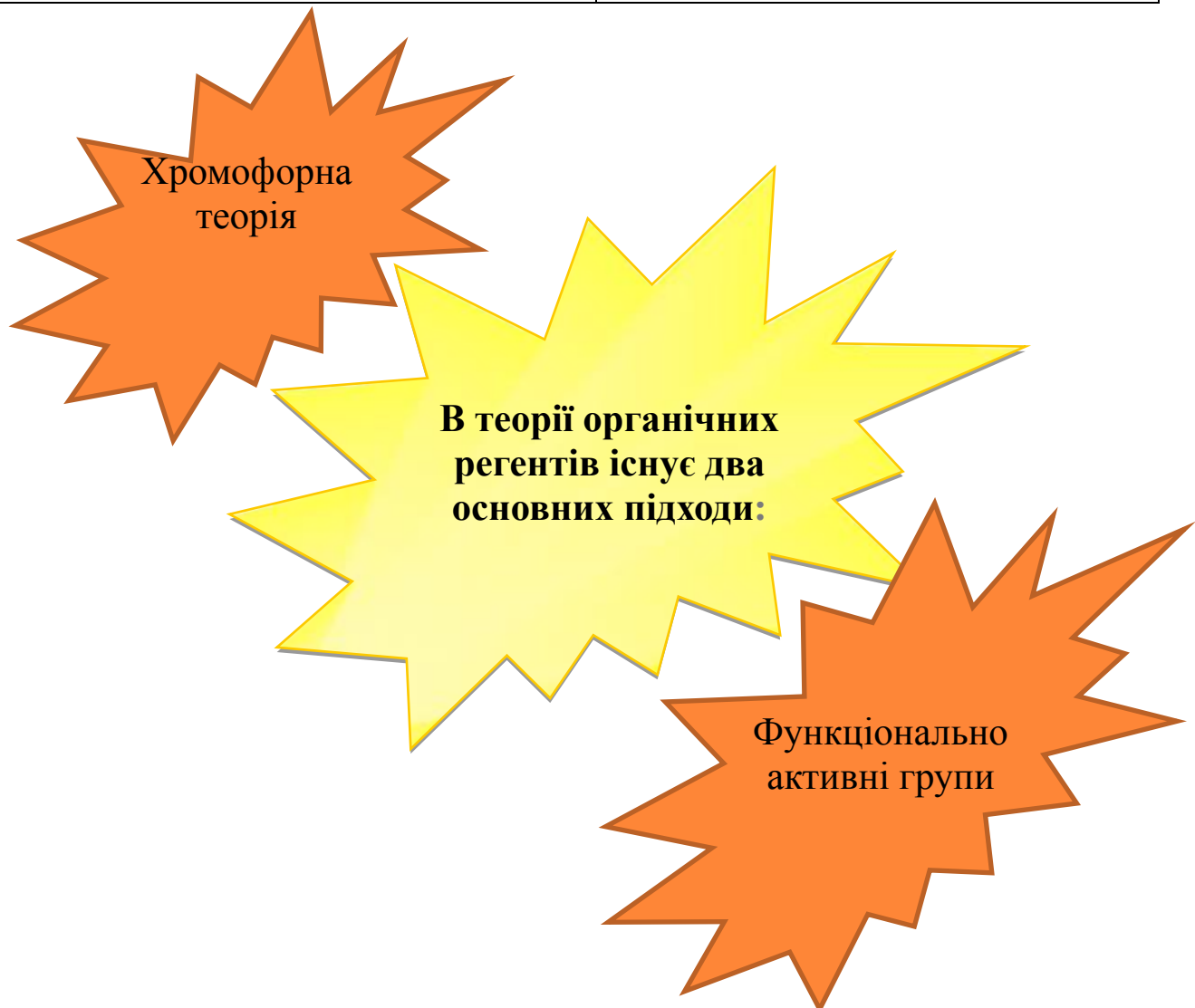


КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ

ХЕЛАТИ	ВНУТРІШНЬОКОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ
<p>Хелатами (клевшнія) називаються комплексні сполуки з циклічними угрупованнями, які включають комплексоутворювач (іон Me^{n+}). При цьому органічний реагент повинен бути полідентатним лігандом.</p> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> </div>	<p>Внутрішньокомплексними називають нейтральні хелати, в яких органічний ліганд з комплексоутворювачем пов'язані двома типами хімічних зв'язків: іонним і координаційним</p> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> </div>
<p>Внутрішньокомплексні сполуки - це частиний випадок хелатів – нейтральні хелати</p>	

ПЕРЕВАГИ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ПЕРЕД НЕОРГАНІЧНИМ	НЕДОЛІКИ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ
<ul style="list-style-type: none"> • висока чутливість • вибірковість органічних реагентів в реакціях з іонами металів • можливість модифікації та направленого синтезу • велика молекулярна маса для реакцій осадження • інтенсивність забарвлення комплексів з органічними лігандами 	<ul style="list-style-type: none"> • нерозчинність органічних реагентів у воді і необхідність використання для приготування їх розчинів органічних розчинників • можливість окислення • застосування кожного органічного реагента вимагає дотримання певного значення рН і відповідного розчинника

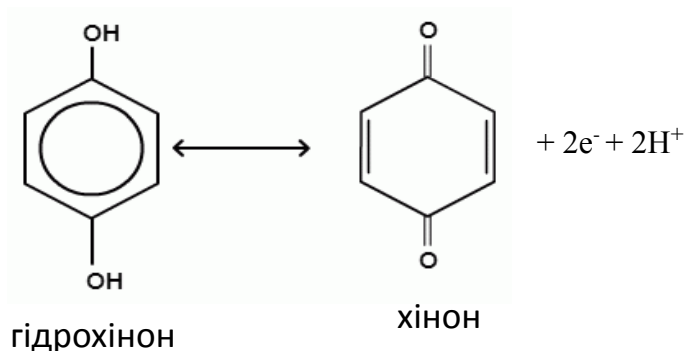
сприяли їх широкому застосуванню в аналітичній хімії



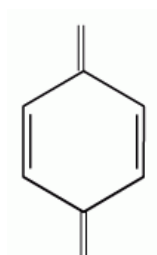
В усіх інтенсивно забарвлених хелатах і в більшості хелатоутворюючих реагентів є супряжена система π -електронів, в якій електрони делокалізовані і не належать якому-небудь одному зв'язку. Для сполук з такими супряженими системами поглинання випромінювання у видимій або УФ області спектру не можна віднести до якогось окремого зв'язку – воно обумовлене всією π -системою електронів молекули. Супряжені системи відрізняються тим, що поглинають в довгохвильовій області спектра. Чим більше супряжених зв'язків, тим більше поглиблюється колір: б \rightarrow ж \rightarrow ч \rightarrow с. Зміна кольору реагента – це наслідок внутрішньомолекулярного перегрупування, в результаті чого змінюється будова молекули.

Стан таутомерної рівноваги

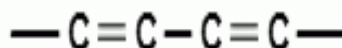
Зміна кольору!



Поява супряжених подвійних зв'язків



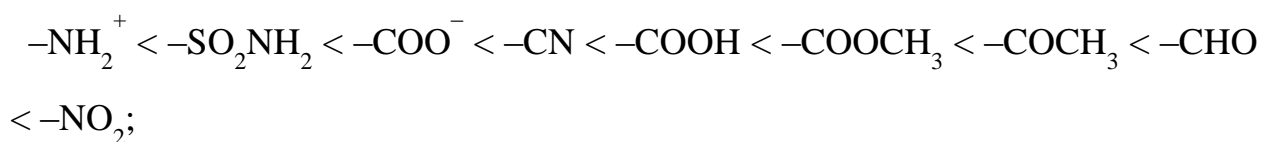
або



Чим більше СПЗ, тим більше поглиблюється колір
 б \rightarrow ж \rightarrow ч \rightarrow с



- **Антиауксохромні групи** – групи атомів, які зменшують інтенсивність кольору:



У першому наближенні можна вважати, що підвищення електронної густини на ауксохромі та її зниження на антиауксохромі при хелатоутворенні призводить до батохромного зсуву смуги поглинання хелату по відношенню до положення смуги поглинання вільного реагенту. І навпаки, зниження електронної густини на ауксохромі та її підвищення на антиауксохромі призводить до гіпсохромного зсуву смуги поглинання хелату щодо смуги поглинання реагенту.

– **Нейтральні групи** – посилюють або зменшують розчинність органічного реагенту чи комплексу, але не змінюють їх колір. Наприклад, при введенні в молекулу реагенту додаткових ОН-груп закономірно змінюються розчинність і

стійкість комплексів, що зазвичай призводить до підвищення чутливості і селективності реакції.

При введенні нейтральних замісників можуть бути досягнуті наступні ефекти:

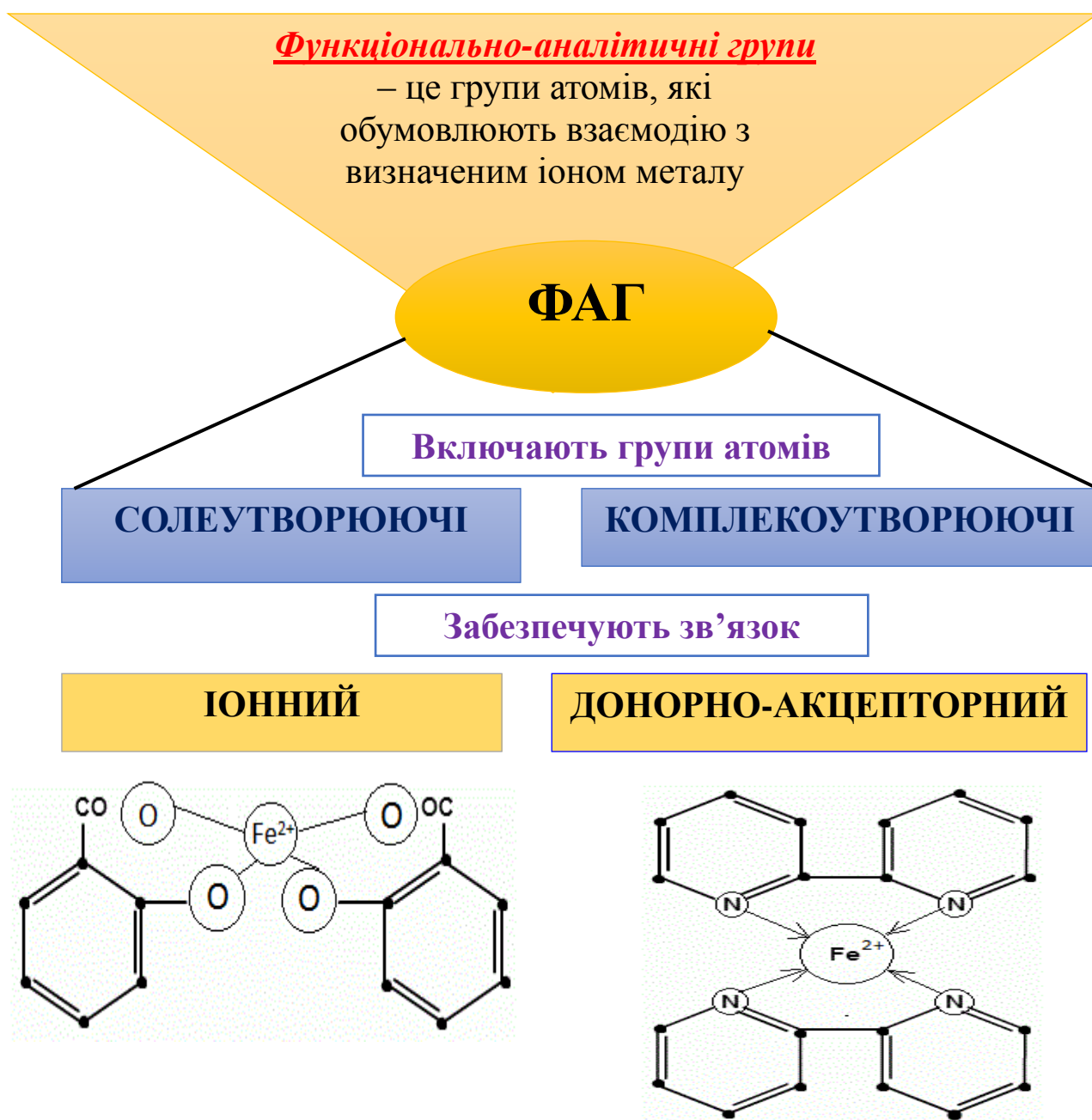
1) Підвищення розчинності самих реагентів та їх комплексів з іонами металів за рахунок блокування гідрофобних груп. Особливо часто вводять гідрофільні групи $-\text{HSO}_3^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$; $-\text{AsO}_3^{2-}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$.

2) Зменшення розчинності комплексів органічних реагентів з металами за рахунок введення гідрофобних груп, що підвищує чутливість реакції осадження та сприяє екстракції. Для цього реагент модифікують групами $-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}_{10}\text{H}_7$.

3) Введення замісників, які збільшують молекулярну масу органічного реагенту –ефект «утяжеління». Наприклад, заміна метильного радикалу в молекулі диметилглюксима на фенільний. Дифенілдіоксим сам дуже погано розчинний у воді, і його комплекси також мають дуже низьку розчинність, що дозволяє при гравіметричному визначенню нікелю досягати дуже високих ступенів осадження.

Теорія функціонально активних груп (ФАГ)

– пояснює аналітичні властивості органічних реагентів наявністю функціонального угруповання, яке представляє собою групу атомів, що безпосередньо беруть участь в аналітичній реакції, тобто ФАГ – це реакційний центр. Природа цього угруповання визначає коло речовин, взаємодіючих з органічною речовиною, за даних умов. Органічний реагент можна представити загальною формулою **R-ФАГ**.



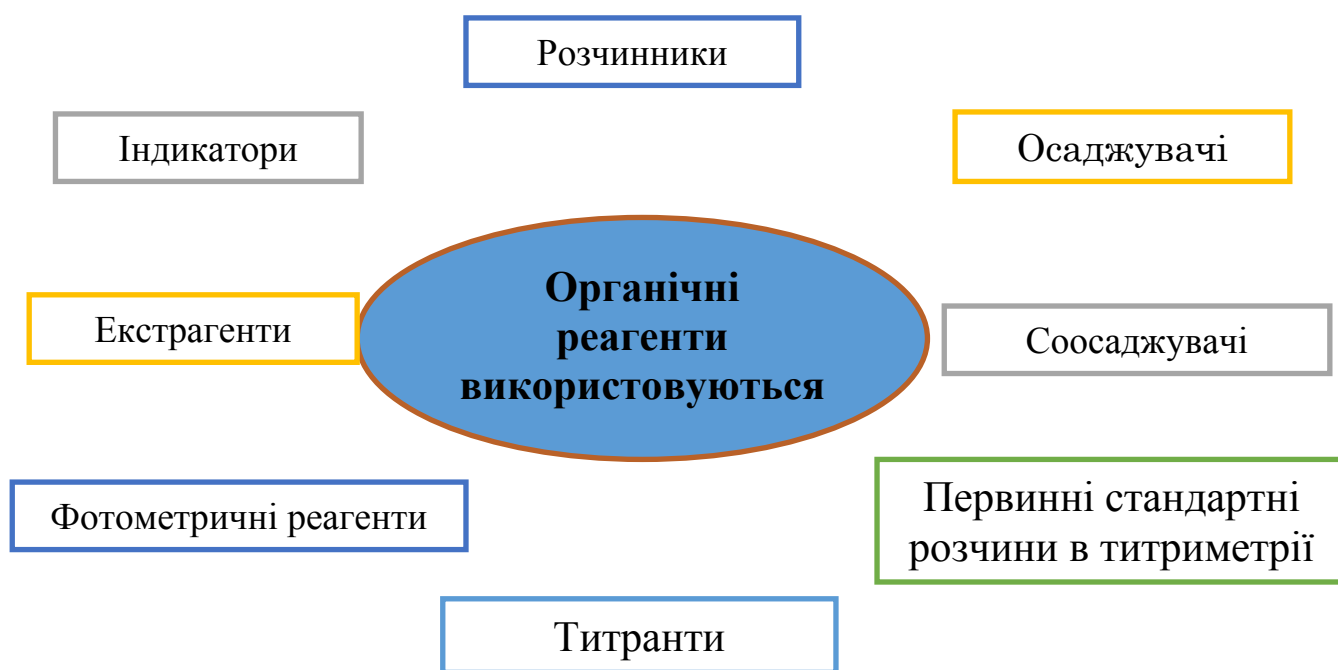
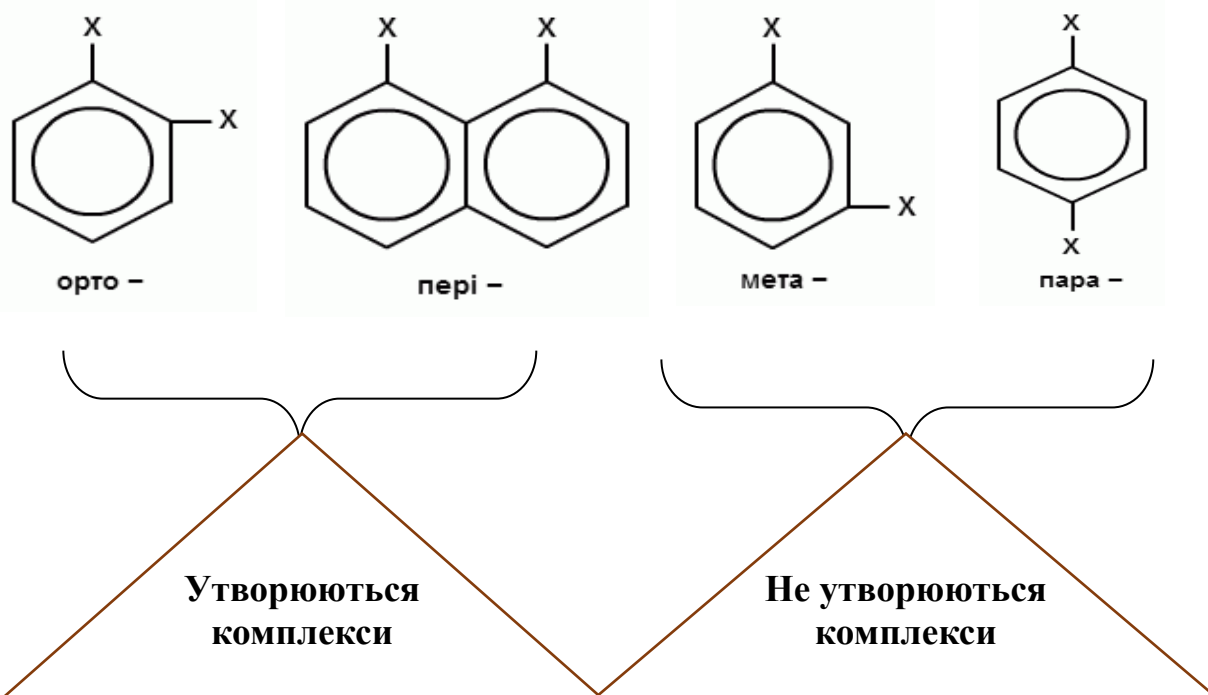
Для забезпечення реакції елемента з органічним реагентом необхідне дотримання, принаймні, таких умов:

- 1) Молекули органічних реагентів повинні містити ФАГ. Функціональність органічного реагенту характеризується будовою і числом ФАГ в його молекулі. З великого числа можливих ФАГ для аналітичної хімії особливо велике значення мають кислотні або протонодонорні групи, наприклад карбоксильна - COOH , сульфогрупа - SO_3H , і основні або протоноакцепторні, наприклад аміно - NH_2 , $-\text{NH}-$, хромофорні, наприклад азо $-\text{N}=\text{N}-$, і комплексоутворюючі групи. Досить часто органічний реагент включає як протонодонорні групи, так і комплексоутворюючі. При цьому утворюється йонний та донорно-акцепторний зв'язки. Саме такі комплексоутворюючі реагенти мають особливо велике значення в аналітичній хімії. Їх можливість взаємодії з катіонами металів обумовлена присутністю в молекулі органічної сполуки гетероатомів (атомів-донорів електронних пар). Їх роль найчастіше виконяють атоми - N, O, P, S; рідше As, Se, Te;
- 2) ФАГ повинна мати таку просторову конфігурацію і взаємне розташування донорних атомів (азоту, кисню, сірки, фосфору, миш'яку та ін), щоб могла реалізуватися можливість утворення найбільш стійких п'яти- і шестичленних метало циклів (за правилом Л. А. Чугаєва). Так в ароматичних сполуках ФАГ повинні бути розташовані відносно один одного в орто - або пері – положеннях;
- 3) молекула органічного ліганду повинна мати, по-можливості, велику молекулярну масу - це знижує похибки визначення металів;
- 4) наявність ФАГ в органічній молекулі є необхідною, але не завжди достатньою умовою, що дозволяє використовувати дану органічну сполуку в якості аналітичного реагенту. Потрібна також у багатьох випадках присутність аналітико - активних груп (ААГ), які зазвичай не утворюють безпосередньо координаційні зв'язки з центральним атомом металу-комплексоутворювача, але підсилюють аналітичний ефект ФАГ. Вплив ААГ може бути обумовлено впливом на електронну будову ФАГ або стереохімічними утрудненнями, виникаючими при введенні об'ємних замісників в безпосередній близькості до ФАГ. Поєднання ФАГ, ААГ разом з центральним атомом визначаємого металу дає «аналітичний вузол», який грає вирішальну роль у відповідній аналітичній реакції.

ФАГ повинні бути розташовані так, щоб не було стеричних перепон до утворення зв'язків, але в той же час не виникло напруження при замиканні циклу.

По правилу Чугасва: найбільш стійкі 5- и 6-членні комплекси

Так в ароматичних сполуках повинні бути розташовані відносно один одного в орто - або пері - положеннях



Класифікація органічних реагентів

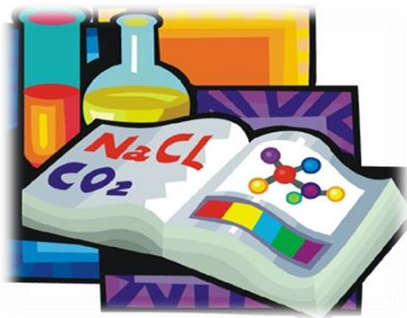
В літературі відображено кілька спроб систематизувати органічні реактиви за різними ознаками. Основні з них:

- систематизація, яку використовують в органічній хімії, тобто за їх будовою і за належністю до певного класу органічних сполук;
- за цільовим призначенням;
- за характером процесів, що відбуваються при взаємодії цих реагентів знеорганічними іонами, і за характером сполук, які при цьому утворюються (класифікація по Ф. Файглю та Л. М. Кульбергу). Класифікація органічних реагентів по Ф. Файглю та Л. М. Кульбергу дає можливість завбачити реакційну здатність реактиву і тому розглянемо її докладніше.

Класифікація органічних реагентів по Ф. Файглю та Л. М. Кульбергу

Група	Характеристика групи	Приклади
1.	Реактиви, які утворюють прості солі (оксалати, тартрати)	Цинк-ураніл-ацетат, винна кислота, родизонат натрію
2.	Реактиви, які утворюють подвійні комплексні та внутрішньокмплесні сполуки	
2.1.	З фенолами та оксикислотами (застосовуються для визначення заліза (III), титану, танталу, ніобію та ін.)	Пірогалол, саліцилова кислота, пірокатехін, винна кислота
2.2.	З барвниками, які містять гідроксильні групи (застосовуються для визначення алюмінію, цирконію, торію, рідкоземельних елементів та ін.)	Алізарин, алюмініон, морин, похідні 2,3,7-триокси-6-флуорону, пірокатехіновий фіолетовий
2.3.	З реактивами, які містять амінний нітроген (застосовуються для визначення ртуті, міді, срібла, алюмінію, магнію, кальцію, заліза,	Дифенілкарбазід, оксихінолін, купферон, диметилглюксим, арсеназо, комплексони

		кобальту, цинку, рідкоземельних елементів та ін.)	
	2.4.	З реактивами, які містять нітрузо- і нітругрупи	α -нітрузо- β -нафтол, нітрузо-Р-сіль, купферон
	2.5.	З реактивами, які містять тіонну і тіольну групи (застосовуються для визначення ртуті, міді, кадмія, свинцю, цинку, молибдену, нікелю, кобальту, вісмуту, олова, сурми, срібла та ін.)	Дитизон, ксантегенати, тіосечовина, дитіокарбамати, тіоли
3.		Реактиви, які утворюють сполуки адсорбційного характеру (застосовуються для визначення магнію та ін.)	Магnezон, титановий жовтий
4.		Реактиви, які утворюють потрійні комплекси	
5.		Реактиви, які беруть участь в реакціях окислення-відновлення (застосовуються для визначення хрому, мангану, кобальту та ін.)	Дифенілкарбазид, дифенілкарбазон, реактив Ільїнського, кармазин
6.		Реактиви, які взаємодіють з аніонами, утворюючи нові органічні сполуки (застосовуються для визначення нітриту, нітрату)	α -нафтиламін і сульфанілова кислота, дисульфофенілова кислота
7.		Реактиви, які беруть участь у каталітичних реакціях з органічними реактивами	Виявлення Со (II) за каталітичним прискоренням реакції окислення алізарину бромноватокислим натрієм.
8.		Органічні співосаджувачі	Повнота осадження талію досягається із солянокислого розчину за допомогою <i>n</i> -диметиламіноазобензолу і натрієвої солі метилоранжу
9.		Іоніти: катіоніти, аніоніти, амфоліти	



ЛЕКЦІЯ 4

ТЕМА: ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ. ОТРИМАННЯ ОСАДІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ. СПІВОСАДЖЕННЯ. АДСОРБЦІЯ. КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ

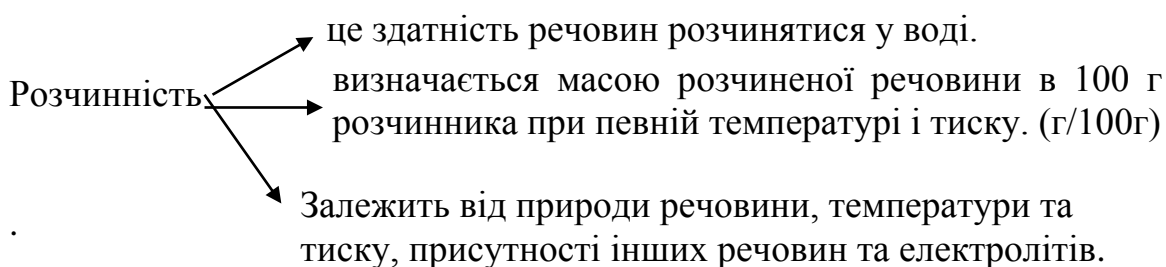
ПЛАН	КЛЮЧОВІ СЛОВА І ТЕРМІНИ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Гетерогенні системи. Добуток розчинності 2. Правило добутку розчинності 3. Умови утворення та розчинення осадів 	<p>Добуток розчинності</p> <p>Сольовий ефект</p> <p>Співосадження</p> <p>Кристалічні й аморфні осади</p> <p>Адсорбція</p> <p>Правило Панета – Фаянса – Гана</p> <p>Колоїдні розчини</p> <p>Міцела</p> <p>Ізоелектрична точка</p> <p>Коагуляція</p> <p>Пептизація</p> <p>Окклюзія</p> <p>Ізоморфізм</p>

Гетерогенні системи

Гетерогенними називаються хімічні та фізико-хімічні процеси, які проходять в системах, що складаються з кількох фаз (Р-Р) (Р-Г) (Т-Г) (Т-Р).

Одним з основних аналітичних ефектів є випадіння осаду. Тобто перехід системи в гетерогенний стан Т-Р.

Слід пам'ятати про те, що абсолютно нерозчинних речовин не існує.



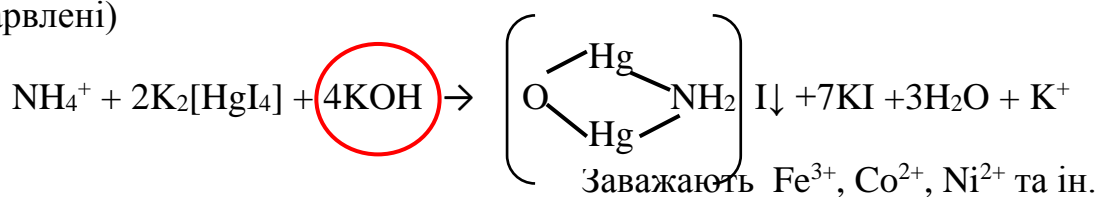
В таблиці розчинності : Р – розчинні більш ніж 1 г/100г H₂O

Н – розчинні менш ніж 10-3 г/ 100г H₂O

М – розчинні від 1г до 10-3 г /100г H₂O

Осадження використовується в аналітичній:

1. Визначення та ідентифікація речовин (найчастіше в випадках коли осад забарвлений)



Треба визначати умови для одержання осадів (рН, t, розчинник). В реакціях осадження важливий вибір реагента: селективний, чутливий, реакція має супроводжуватися аналітичним ефектом.

2. Розділення – засновано на неоднаковому розподілу речовин між рідкою та твердою фазами. Розділення лежить в основі систематичного ходу аналізу, в ході якого елементи поділяють на групи дією групових реагентів.

Методи аналітичної класифікації катіонів

3. Концентрування речовин з сильно розведених розчинів шляхом осадження та переведення в розчин з меншим об'ємом.

4. В кількісному аналізі:

Гравіметрія

Осаджувальне титрування

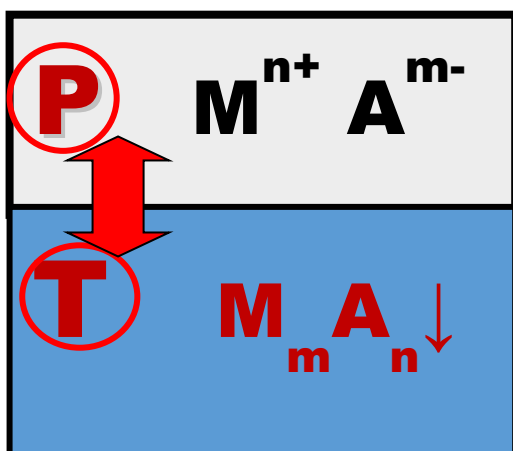
Які елементи схильні до утворення осадів?

1. У іонів з однаковими зарядами розчинність їх сполук зменшується у міру збільшення радіуса іона та зменшення електростатичної характеристики Z^2/r , де Z - заряд іона, r – радіус іона. Це пов'язано з збільшенням поляризованості катіонів і збільшенням ковалентності зв'язку.

	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
Z^2/r	38,5	33,3	29,0
Розчинність, моль/л	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$7,27 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

1. При збільшенні ступеня окислення елементів розчинність його сполук зменшується.
2. Осад легше утворюється при взаємодії катіонів з аніонами, які мають більший радіус та легше поляризуються (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-}).
3. Осад легше утворюється з органічними реагентами, так як їх молекулярна маса більша – Ефект утяжеління.

РІВНОВАГА В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ «ОСАД – НАСИЧЕНИЙ РОЗЧИН»

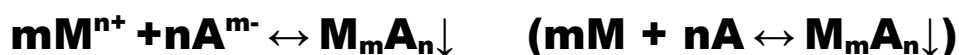


Абсолютно нерозчинних речовин немає, тому якщо у розчині утворився осад, то рідина над розчином представляє насичений розчин даного малорозчинного електроліту. Розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається насиченим.

При внесенні речовини $M_m A_n \downarrow$ в розчинник йде процес розчинення, який супроводжується зростанням концентрації

речовини в рідинній фазі. Однак при накопиченні іонів речовини M_n^{n+} та A_m^{m-} в рідкій фазі збільшується можливість його переходу в тверду фазу і осад випадає. Настає момент рівноваги процесів розчинення та осадження, який характеризується в відповідності з ЗДМ константою рівноваги.

Константи рівноваги в гетерогенних системах «Осад – насичений розчин»



Термодинамічна

$$\Delta P^T = K_S^0 = a_M^m \cdot a_A^n$$

$$a_{M_m A_n} = 1 \text{ моль/л}$$

Реальна (концентраційна)

$$\Delta P = K_S = [M]^m \cdot [A]^n$$

довідникова
величина

$$\Delta P^T = [M]^m \cdot [A]^n \cdot f_M^m \cdot f_A^n$$

$$(\Delta P = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n)$$

Умовна

$$\Delta P' = K'_S = C_M^m \cdot C_A^n$$

$$\Delta P' = K'_S = \frac{\Delta P^T}{f_M^m f_A^n \alpha_M^m \alpha_A^n}$$

Правило добутку розчинності

Правило добутку розчинності (ДР) в 1889 сформулював В. Нернст, застосувавши закон діючих мас до випадання осаду електроліту з його насиченого розчину.

В насиченому розчині добуток концентрацій (активностей) іонів малорозчинної солі в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів є постійною величиною при постійній температурі та тиску.

$$ДР = K_S = [M]^m \cdot [A]^n$$

Якщо $ДР^T \Leftrightarrow a_M^m \cdot a_A^n$ система нерівноважна і йдуть процеси, які направлені на досягнення рівноваги:
розчинення або осадження

Якщо $a_M^m \cdot a_A^n < ДР^T$

- розчин ненасичений і йде процес розчинення осаду. Осад не утворюється.

Ненасичений розчин може бути концентрованим або розбавленим.

Якщо $a_M^m \cdot a_A^n > ДР^T$

розчин пересичений і йде процес випадіння осаду. Осад утворюється.

Пересичений розчин – містить більше розчиненої речовини, ніж відповідає його розчинності при певній температурі.

Якщо $ДР^T = a_M^m \cdot a_A^n$ - розчин насичений і система знаходиться в рівновазі

Умова утворення та існування осаду

$$a_M^m \cdot a_A^n \geq ДР^T$$

**Значення величини ДР дозволяє вирішити питання
порядку випадіння осадів**

**Виходячи з умови утворення осадів, можна відзначити, що легше
досягається ДР з меншим значенням**

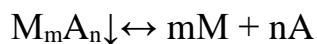


Впершу чергу перевищується значення добутку концентрацій над ДР_{AgI} як найменшою величиною в цьому ряду, тобто насамперед випадатиме осад AgI , потім – AgBr і далі – AgCl . Порядок розчинення суміші цих осадів (наприклад, при обробці розчином аміаку) буде зворотним.

Таким чином, можна порівнювати значення ДР тільки однотипних електролітів.

Розчинність (S)

Якщо електроліти не однотипні, то для визначення порядку осадження чи розчинення необхідно порівнювати не величини ДР, а значення розчинності (S) цих осадів. S – кількість моль малорозчинної сполуки в розчині.



$$\text{ДР} = [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n = (m\text{S})^m \cdot (n\text{S})^n = m^m \cdot n^n \cdot \text{S}^{m+n}$$

$$S_{\text{M}_m\text{A}_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}}{m^m \cdot n^n}}$$

**Найбільш повно йде осадження , якщо осад, що
утворюється, має найменшу розчинність**

Наприклад: визначити послідовність осадження Cl^- і CrO_4^{2-} при дії на них розчину AgNO_3 .

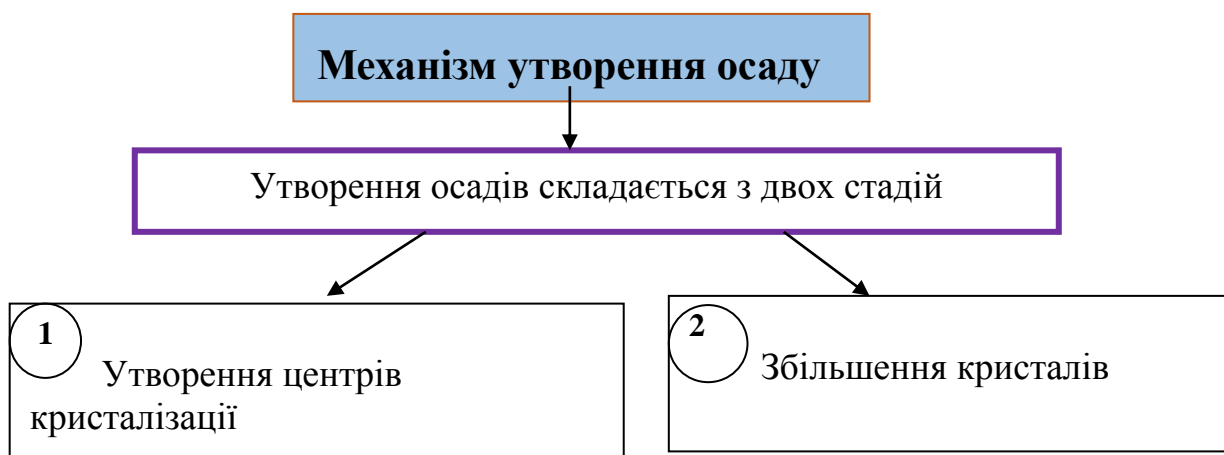


$$S = \sqrt{\text{ДР}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$



$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Осадження вважають повним, якщо концентрація осаджувального іона в розчині менша за 10^{-6} моль/л



Якщо швидкість 1 > 2, то утворюється аморфний осад ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Якщо швидкість 1 < 2, то утворюється кристалічний осад (BaSO_4)

В аналітичній практиці використовують обидва типи осадів, але переваги має кристалічний осад:

Швидко фільтрується

Мало забруднюється

Добре промивається

Не утворює колоїдних розчинів

Умови осадження аморфних та кристалічних осадів

Фактор, що впливає на осадження	Характер осаду	
	КРИСТАЛІЧНИЙ	АМОРФНИЙ
Концентрація розчинів речовини та осаджувача	Розбавлені розчини – це виходить з механізму утворення. Дають мало центрів кристалізації	Концентровані розчини – для утворення щільних розчинів, зменшення адсорбції, швидкого осідання
Швидкість осадження	Розчин осаджувача додають по краплям	Розчин осаджувача додають швидко
Температура	Осадження ведуть з гарячих розчинів (70-80 °С) Нагрівання – підвищує розчинність, Кількість центрів кристалізації зменшується. При охолодженні ростуть кристали	Осадження ведуть з гарячих розчинів (70-80 °С). Нагрівання зменшує адсорбцію іонів-забруднювачів
Перемішування	Осадження проводять при безперервному перемішуванні	
Присутність сторонніх речовин	Додають речовини, які збільшують розчинність	Додають електроліти-коагулянти
Час осадження	Тривало витримують осад в маточному розчині для «дозрівання» («старіння»). При цьому маленькі кристали розчиняються, а за їх рахунок ростуть великі	Негайне фільтрування без подальшого відстоювання
		Додавання після одержання осаду гарячої води для зменшення адсорбції

Особливості аморфних осадів:

Вони мають велику площу поверхні і використовуються для співосадження малих концентрацій йонів. Головний недолік – це перетворення їх на колоїдні розчини і можливість забруднення в результаті процесів адсорбції.

СПІВОСАДЖЕННЯ

ЗОВНІШНЄ - АДСОРБЦІЯ

ВНУТРІШНЄ

Правило адсорбції:

1. Першими адсорбуються іони, які входять до складу осаду або в розчині в надлишку
2. Якщо концентрація іонів однакова, то першими адсорбуються ті іони, які мають більший заряд і менший радіус
3. Якщо заряди іонів однакові, то першими адсорбуються іони, які мають більшу концентрацію
4. Якщо заряди та концентрації однакові, то адсорбуються ті іони, які утворюють з іонами осаду малорозчинні сполуки

1. **Ізоморфізм** (утворення твердих розчинів заміщення) – сторонні іони заміщують іони осаду в вузлах кристалічних ґраток
2. **Оклюдія** (утворення твердих розчинів впровадження) – сторонні іони впроваджуються між вузлами кристалічної ґратки осаду або в місця її дефектів
3. **Хімічна взаємодія** – з основним осадом співосаджуються інші речовини

Фактори, що впливають на повноту утворення осаду

Фактори	Приклади	
Кількість осаджувача	<p>Для осадження PbSO₄ взяли розчин H₂SO₄ з концентрацією [SO₄²⁻] = 1 · 10⁻⁵ моль/л $D_{PbSO_4} = 1,96 \cdot 10^{-8}$ [Pb²⁺] = $D_{PbSO_4} / [SO_4^{2-}] = 1,96 \cdot 10^{-8} / 1 \cdot 10^{-5} = 1,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л Осадження не повне, тому що 1,96 · 10⁻³ моль/л > 1 · 10⁻⁶ моль/л Якщо взяти [SO₄²⁻] = 1 · 10⁻² моль/л, то осадити PbSO₄ можна повністю: [Pb²⁺] = $1,96 \cdot 10^{-8} / 1 \cdot 10^{-2} = 1,96 \cdot 10^{-6}$ моль/л На практиці беруть 1,5-кратний надлишок осаджувача</p>	
Вплив рН розчину	<p>Ag₂CrO₄↓ утворюється при рН = 6,0-10,3. В кислому середовищі при рН < 6,0 немає CrO₄²⁻, а існує Cr₂O₇²⁻ В лужному середовищі при рН > 10,3 Ag₂CrO₄↓ не осаджується, так як осаджується осад Ag₂O↓</p>	
Ступінь дисоціації осаджувача	<p>Особливо, якщо катіони амфотерні: $Al^{3+} + NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$</p>	
	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Якщо взяти 0,1М розчин NH₄OH ; Кдис. = [NH₄⁺] · [OH⁻] = 1 · 10⁻⁵ [OH⁻] = $\sqrt{1 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л Осад Al(OH)₃↓ випадає, гідроксокомплекс не утворюється.</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Якщо взяти 0,1М розчин NaOH, то [OH⁻] = 0,1 моль/л При великій кількості [OH⁻] йде побічний процес комплексоутворення: $Al(OH)_3\downarrow + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}$ Осад Al(OH)₃↓ НЕ випадає. Тому, як осаджувач надо використовувати NH₄OH</p> </td> </tr> </table>	<p>Якщо взяти 0,1М розчин NH₄OH ; Кдис. = [NH₄⁺] · [OH⁻] = 1 · 10⁻⁵ [OH⁻] = $\sqrt{1 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л Осад Al(OH)₃↓ випадає, гідроксокомплекс не утворюється.</p>
<p>Якщо взяти 0,1М розчин NH₄OH ; Кдис. = [NH₄⁺] · [OH⁻] = 1 · 10⁻⁵ [OH⁻] = $\sqrt{1 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л Осад Al(OH)₃↓ випадає, гідроксокомплекс не утворюється.</p>	<p>Якщо взяти 0,1М розчин NaOH, то [OH⁻] = 0,1 моль/л При великій кількості [OH⁻] йде побічний процес комплексоутворення: $Al(OH)_3\downarrow + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}$ Осад Al(OH)₃↓ НЕ випадає. Тому, як осаджувач надо використовувати NH₄OH</p>	
Сторонні електроліти	<p>При наявності сторонніх електролітів збільшується іонна сила μ. При цьому активна концентрація реагуючих речовин зменшується. Тому розчинність осаду збільшується. Такий вплив сторонніх іонів на процес осадження називається сольовим ефектом.</p>	
Побічні процеси: реакції ОВР та комплексоутворення	<p>Hg²⁺ + 2I⁻ = HgI₂↓ осад червоного кольору При надлишковій концентрації I⁻ осад розчиняється $HgI_2\downarrow + 2I^- = [HgI_4]^{2-}$</p>	

Рекомендована література

1. Юрченко О. І., Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Мельник В. В., Холін Ю. В. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. 344 с.
2. Аналітична хімія : підручник для вищих навчальних закладів / Під ред. В.М. Зайцева. Донецьк: «Ноулідж», 2010. 417 с.
3. Christian G., Dasgupta P., Schug K. Analytical Chemistry Ed. 7th: Wiley, 2014. 850 p.
4. Skoog D, West D., Holler J., Crouch S. Fundamentals of Analytical Chemistry. Ed. 9th Singapore: Cengage Learning, 2014. 786 p.
5. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник /за ред. проф. Л. П. Циганок. Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. 252 с.
6. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навчально-методичний посібник (ВНЗ III—IV р. а.) / Рева Т. Д., Чихало О. М., Зайцева Г. М. та ін. Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина», 2017. 280 с.
7. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: навчальний конспект лекцій / за ред. проф. В. В. Болотова. Вінниця: Нова книга, 2011. 424 с.
8. Кичкирук О. Ю., Шляніна А. В., Кусяк Н. В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2022. 242 с.
9. Кичкирук О. Ю. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Курс лекцій для студентів природничих факультетів. Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. 160 с.
10. Аналітична хімія і методи аналізу : навч. посібник / Масленко С. Н., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В. В. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2011. 162 с.

Навчальне видання

Рахлицька Олена Михайлівна
Щербакова Тетяна Михайлівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ В ТАБЛИЦЯХ І СХЕМАХ

до модуля 2

«Реакції окислення-відновлення, комплексоутворення,
осадження в аналітичній хімії»

для здобувачів вищої освіти факультету хімії та фармації
першого (бакалаврського) рівня освіти

Електронне видання мережевого використання

В авторській редакції

Затв. авт. 09.11.2025. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 2 МБ. Зам. № 3017.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua