**Rovnovážne zloženie komplexov v roztokoch**

V roztoku obsahujúcom katión kovu M*m+* a ligand L*q–* sa ustaľuje rovnováha medzi jednotlivými komplexmi typu [ML*i*]*m*–*iq* (kvôli prehľadnosti nie sú v ďalšom texte uvedené náboje jednotlivých častíc).

➊ Chemické rovnice postupného vzniku komplexov a príslušné ***stupňovité konštanty stability Ki*** komplexov možno zapísať v tvare

M*m+*(aq) + L*q–*(aq) = [ML]*m–q*(aq) 

[ML]*m–q*(aq) + L*q–*(aq) = [ML2]*m–*2*q*(aq) 

... ...

[ML*n*–1]*m–*(*n*–1)*q*(aq) + L*q–*(aq) = [ML*n*]*m–nq*(aq) 

➋ Podobne, rovnice priameho vzniku komplexov z katiónu kovu a liganda a príslušné ***celkové konštanty stability βi*** komplexov možno zapísať v tvare

M*m+*(aq) + L*q–*(aq) = [ML]*m–q*(aq) 

M*m+*(aq) + 2 L*q–*(aq) = [ML2]*m–*2*q*(aq) 

... ...

M*m+*(aq) + *n* L*q–*(aq) = [ML*n*]*m–nq*(aq) 

➌ Ak ľubovoľné dve po sebe nasledujúce celkové koštanty stability vzájomne vydelíme, dostaneme vzťah

 ⇔ *βi = βi*–1 *Ki*

Pre jednotlivé celkové konštanty stability *βi* môžeme, podľa odvodeného vzorca, napísať

*β*1 *= β*0 *K*1, pričom *β*0 = 1, keďže *β*1 *= K*1

*β*2 *= β*1 *K2 = K*1 *K*2, keďže *β*1 *= K*1

*β*3 *= β*2 *K*3 *= β*1 *K*2 *K*3 *= K*1 *K*2 *K*3, keďže *β*2 *= β*1 *K*2 a *β*1 *= K*1

...

*βi = βi*–1 *Ki = βi*–2 *Ki*–1 *Ki = βi*–3 *Ki*–2 *Ki*–1 *Ki =* ... = *K*1 *K*2 ... *Ki*–2 *Ki*–1 *Ki* = 

➍ Pre relatívnu rovnovážnu koncentráciu komplexu [ML*i*]*m–iq* s *i* ligandami platí, že [[ML*i*]] = *βi*[M][L]*i*. Katióny kovu s celkovou relatívnou koncentráciou *c*r(M) tak budú buď obsiahnuté v uvedených komplexoch, alebo ostanú voľné, tj. nezakomplexované. Celkovú relatívnu koncentráciu *c*r(M) katiónu kovu M*m*+ možno zapísať v tvare

*c*r(M) = [M] + [[ML]] + [[ML2]] + ... + [[ML*n*]] = 

Podobne, celkovú relatívnu koncentráciu *c*r(L) liganda L*q*– možno zapísať v tvare

*c*r(L) = [L] + [[ML]] + 2 [[ML2]] + ... + *n* [[ML*n*]]

➎ Ak definujeme ***stupeň tvorby αi*** komplexu [ML*i*] ako podiel relatívnej koncentrácie katiónov obsiahnutých v tomto *i*-tom komplexe [ML*i*] k ich celkovej koncentrácii *c*r(M), môžeme napísať



pričom, samozrejme, musí platiť



***Riešený príklad 1***

Meďnaté katióny reagujú s 2,2'-bipyridínom za tvorby komplexov [Cu(bpy)]2+, [Cu(bpy)2]2+ a [Cu(bpy)3]2+. Vypočítajte rozdelenie uvedených komplexov, ak relatívna rovnovážna koncentrácia [bpy] = 2,0 . 10–3 a stupňovité konštanty stability komplexov [Cu(bpy)*i*]2+ sú p*K*1 = –8,15, p*K*2 = –5,50, p*K*3 = –3,30.

***Riešenie***

Máme vlastne vypočítať stupne tvorby *αi* jednotlivých komplexov. Podľa odvodeného všeobecného vzorca potrebujeme poznať celkové konštanty stability *βi* komplexov. Tie vypočítame zo stupňovitých konštánt stability *Ki*.

 ⇒ *β*1 = *K*1 = 1,41254 . 108

 ⇒ *β*2 = *K*1 *K*2 = 4,46685 . 1013

 ⇒ *β*3 = *K*1 *K*2 *K*3 = 8,91253 . 1016

Vypočítané hodnoty *βi* dosadíme do vzťahu pre stupeň tvorby komplexov *αi*, pričom menovateľ má hodnotu

 = 8,9196 . 108







Pre kontrolu spočítame stupne tvorby všetkých komplexov.

Σ*αi* = 0,00 % + 0,0317 % + 20,0 % + 79,9 % = 100 %

***Riešený príklad 2***

Zmiešaním vodných roztokov chloristanu kademnatého a kyanidu draselného v kyslom prostredí vznikajú častice CdCN+, Cd(CN)2, [Cd(CN)3]– a [Cd(CN)4]2–. Vypočítajte distribúciu kademnatého katiónu v jednotlivých komplexoch, ak analyticky zistená relatívna rovnovážna koncentrácia [CN–] = 1,2 . 10–4 a stupňovité konštanty stability častíc [Cd(CN)*i*]2–*i* sú p*K*1 = –5,48, p*K*2 = –5,14, p*K*3 = –4,56, p*K*4 = –3,58.

***Riešenie***

Opäť máme vypočítať stupne tvorby *αi* jednotlivých komplexov. Najprv vypočítame celkové konštanty stability *βi* komplexov.

 ⇒ *β*1 = *K*1 = 3,01995 . 105

 ⇒ *β*2 = *K*1 *K*2 = 4,16868 . 1010

 ⇒ *β*3 = *K*1 *K*2 *K*3 = 1,51356 . 1015

 ⇒ *β*4 = *K*1 *K*2 *K*3 *K*4 = 5,75437 . 1018

Vypočítané hodnoty *βi* dosadíme do vzťahu pre stupeň tvorby komplexov *αi*, pričom menovateľ má hodnotu

 = 4,4462 . 103









Pre kontrolu spočítame stupne tvorby všetkých komplexov.

Σ*αi* = 0,0225 % + 0,815 % + 13,5 % + 58,8 % + 26,8 % = 100 %