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).

❶ Chemické rovnice postupného vzniku komplexov a príslušné ***stupňovité konštanty stability*** $\boldsymbol{K_i}$ komplexov možno zapísať v tvare

$$M^{m+}(aq) + L^{q-}(aq) = [ML]^{m-q}(aq) \qquad K_1 = \frac{[[ML]]}{[M][L]}$$

$$[ML]^{m-q}(aq) + L^{q-}(aq) = [ML_2]^{m-2q}(aq) \qquad K_2 = \frac{[[ML_2]]}{[[ML]][L]}$$

... ...

$$[ML_{n-1}]^{m-(n-1)q}(aq) + L^{q-}(aq) = [ML_n]^{m-nq}(aq) \qquad K_n = \frac{[[ML_n]]}{[[ML_{n-1}]][L]}$$

❷ Podobne, rovnice priameho vzniku komplexov z katiónu kovu a liganda a príslušné ***celkové konštanty stability*** $\boldsymbol{\beta_i}$ komplexov možno zapísať v tvare

$$M^{m+}(aq) + L^{q-}(aq) = [ML]^{m-q}(aq) \qquad \beta_1 = \frac{[[ML]]}{[M][L]} = K_1$$

$$M^{m+}(aq) + 2\,L^{q-}(aq) = [ML_2]^{m-2q}(aq) \qquad \beta_2 = \frac{[[ML_2]]}{[M][L]^2}$$

... ...

$$M^{m+}(aq) + n\,L^{q-}(aq) = [ML_n]^{m-nq}(aq) \qquad \beta_n = \frac{[[ML_n]]}{[M][L]^n}$$

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

$$\frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} = \frac{\dfrac{[[ML_i]]}{[M][L]^i}}{\dfrac{[[ML_{i-1}]]}{[M][L]^{i-1}}} = \frac{[[ML_i]]\cancel{[M]}[L]^{i-1}}{[[ML_{i-1}]]\cancel{[M]}[L]^i} = \frac{[[ML_i]]}{[[ML_{i-1}]][L]} = K_i \iff \beta_i = \beta_{i-1}\,K_i$$

Pre jednotlivé celkové konštanty stability β_i môžeme, podľa odvodeného vzorca, napísať

$\beta_1 = \beta_0\,K_1$, pričom $\beta_0 = 1$, keďže $\beta_1 = K_1$

$\beta_2 = \beta_1\,K_2 = K_1\,K_2$, keďže $\beta_1 = K_1$

$\beta_3 = \beta_2\,K_3 = \beta_1\,K_2\,K_3 = K_1\,K_2\,K_3$, keďže $\beta_2 = \beta_1\,K_2$ a $\beta_1 = K_1$

$$\beta_i = \prod_{j=1}^{i} K_j$$

...

$$\beta_i = \beta_{i-1}\,K_i = \beta_{i-2}\,K_{i-1}\,K_i = \beta_{i-3}\,K_{i-2}\,K_{i-1}\,K_i = \ldots = K_1\,K_2\ldots K_{i-2}\,K_{i-1}\,K_i = \prod_{j=1}^{i} K_j$$

❹ Pre relatívnu rovnovážnu koncentráciu komplexu $[ML_i]^{m-iq}$ s i ligandami platí, že $[[ML_i]] = \beta_i[M][L]^i$. 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

$$c_r(M) = [M] + [[ML]] + [[ML_2]] + \ldots + [[ML_n]] = \sum_{j=0}^{n} [[ML_j]] = \sum_{j=0}^{n} \beta_j[M][L]^j$$

Podobne, celkovú relatívnu koncentráciu $c_r(L)$ liganda L^{q-} možno zapísať v tvare

$$c_r(L) = [L] + [[ML]] + 2\,[[ML_2]] + \ldots + n\,[[ML_n]]$$

❺ Ak definujeme ***stupeň tvorby*** α_i 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

$$\alpha_i = \frac{[[\mathrm{ML}_i]]}{c_\mathrm{r}(\mathrm{M})} = \frac{\beta_i \cancel{[\mathrm{M}]}[\mathrm{L}]^i}{\sum\limits_{j=0}^{n} \beta_j \cancel{[\mathrm{M}]}[\mathrm{L}]^j} = \frac{\beta_i[\mathrm{L}]^i}{\sum\limits_{j=0}^{n} \beta_j[\mathrm{L}]^j}$$

$$\alpha_i = \frac{\beta_i[\mathrm{L}]^i}{\sum\limits_{j=0}^{n} \beta_j[\mathrm{L}]^j}$$

pričom, samozrejme, musí platiť

$$\sum_{i=0}^{n} \alpha_i = \sum_{i=0}^{n} \frac{[[\mathrm{ML}_i]]}{c_\mathrm{r}(\mathrm{M})} = \sum_{i=0}^{n} \frac{\beta_i[\mathrm{L}]^i}{\sum\limits_{j=0}^{n} \beta_j[\mathrm{L}]^j} = \frac{\sum\limits_{i=0}^{n} \beta_i[\mathrm{L}]^i}{\sum\limits_{j=0}^{n} \beta_j[\mathrm{L}]^j} = 1$$

Riešený príklad 1

Meďnaté katióny reagujú s 2,2'-bipyridínom za tvorby komplexov $[\mathrm{Cu(bpy)}]^{2+}$, $[\mathrm{Cu(bpy)_2}]^{2+}$ a $[\mathrm{Cu(bpy)_3}]^{2+}$. Vypočítajte rozdelenie uvedených komplexov, ak relatívna rovnovážna koncentrácia [bpy] = 2,0 . 10^{-3} a stupňovité konštanty stability komplexov $[\mathrm{Cu(bpy)}_i]^{2+}$ sú pK_1 = –8,15, pK_2 = –5,50, pK_3 = –3,30.

Riešenie

Máme vlastne vypočítať stupne tvorby α_i jednotlivých komplexov. Podľa odvodeného všeobecného vzorca potrebujeme poznať celkové konštanty stability β_i komplexov. Tie vypočítame zo stupňovitých konštánt stability K_i.

$$K_1 = 10^{-\mathrm{p}K_1} = 10^{-(-8,15)} = 1{,}41254 \,.\, 10^8 \;\Rightarrow\; \beta_1 = K_1 = 1{,}41254 \,.\, 10^8$$

$$K_2 = 10^{-\mathrm{p}K_2} = 10^{-(-5,50)} = 3{,}16228 \,.\, 10^5 \;\Rightarrow\; \beta_2 = K_1 K_2 = 4{,}46685 \,.\, 10^{13}$$

$$K_3 = 10^{-\mathrm{p}K_3} = 10^{-(-3,30)} = 1{,}99526 \,.\, 10^3 \;\Rightarrow\; \beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 8{,}91253 \,.\, 10^{16}$$

Vypočítané hodnoty β_i dosadíme do vzťahu pre stupeň tvorby komplexov α_i, pričom menovateľ má hodnotu

$$\sum_{j=0}^{3} \left(\beta_j[\mathrm{bpy}]^j\right) = \beta_0 + \beta_1[\mathrm{bpy}] + \beta_2[\mathrm{bpy}]^2 + \beta_3[\mathrm{bpy}]^3 =$$

$$= 1 + 1{,}41254.10^8 \,.\, 2{,}0.10^{-3} + 4{,}46685.10^{13} \,.\, (2{,}0.10^{-3})^2 + 8{,}91253.10^{16} \,.\, (2{,}0.10^{-3})^3 = 8{,}9196 \,.\, 10^8$$

$$\alpha_0 = \frac{\beta_0}{\beta_0 + \beta_1[\mathrm{bpy}] + \beta_2[\mathrm{bpy}]^2 + \beta_3[\mathrm{bpy}]^3} = \frac{1}{8{,}9196 \,.\, 10^8} = 1{,}12 \,.\, 10^{-9} = 1{,}12 \,.\, 10^{-7}\ \%$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1[\mathrm{bpy}]}{\beta_0 + \beta_1[\mathrm{bpy}] + \beta_2[\mathrm{bpy}]^2 + \beta_3[\mathrm{bpy}]^3} = \frac{1{,}41254 \,.\, 10^8 \,.\, 2{,}0 \,.\, 10^{-3}}{8{,}9196 \,.\, 10^8} = 3{,}17 \,.\, 10^{-4} = 0{,}0317\ \%$$

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2[\mathrm{bpy}]^2}{\beta_0 + \beta_1[\mathrm{bpy}] + \beta_2[\mathrm{bpy}]^2 + \beta_3[\mathrm{bpy}]^3} = \frac{4{,}46685 \,.\, 10^{13} \,.\, (2{,}0 \,.\, 10^{-3})^2}{8{,}9196 \,.\, 10^8} = 2{,}00 \,.\, 10^{-1} = 20{,}0\ \%$$

$$\alpha_3 = \frac{\beta_3[\mathrm{bpy}]^3}{\beta_0 + \beta_1[\mathrm{bpy}] + \beta_2[\mathrm{bpy}]^2 + \beta_3[\mathrm{bpy}]^3} = \frac{8{,}91253 \,.\, 10^{16} \,.\, (2{,}0 \,.\, 10^{-3})^3}{8{,}9196 \,.\, 10^8} = 7{,}99 \,.\, 10^{-1} = 79{,}9\ \%$$

Pre kontrolu spočítame stupne tvorby všetkých komplexov.

$\Sigma\alpha_i$ = 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 pK_1 = –5,48, pK_2 = –5,14, pK_3 = –4,56, pK_4 = –3,58.

Riešenie

Opäť máme vypočítať stupne tvorby α_i jednotlivých komplexov. Najprv vypočítame celkové konštanty stability β_i komplexov.

$$K_1 = 10^{-\mathrm{p}K_1} = 10^{-(-5{,}48)} = 3{,}01995 \,.\, 10^5 \;\Rightarrow\; \beta_1 = K_1 = 3{,}01995 \,.\, 10^5$$

$$K_2 = 10^{-\mathrm{p}K_2} = 10^{-(-5{,}14)} = 1{,}38038 \,.\, 10^5 \;\Rightarrow\; \beta_2 = K_1\, K_2 = 4{,}16868 \,.\, 10^{10}$$

$$K_3 = 10^{-\mathrm{p}K_3} = 10^{-(-4{,}56)} = 3{,}63078 \,.\, 10^4 \;\Rightarrow\; \beta_3 = K_1\, K_2\, K_3 = 1{,}51356 \,.\, 10^{15}$$

$$K_4 = 10^{-\mathrm{p}K_4} = 10^{-(-3{,}58)} = 3{,}80189 \,.\, 10^3 \;\Rightarrow\; \beta_4 = K_1\, K_2\, K_3\, K_4 = 5{,}75437 \,.\, 10^{18}$$

Vypočítané hodnoty β_i dosadíme do vzťahu pre stupeň tvorby komplexov α_i, pričom menovateľ má hodnotu

$$\sum_{j=0}^{4}\left(\beta_j[CN^-]^j\right) = \beta_0 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3 + \beta_4[CN^-]^4 = 1 + 3{,}01995.10^5 \,.\, 1{,}2.10^{-4} +$$

$$+\, 4{,}16868.10^{10} \,.\, (1{,}2.10^{-4})^2 + 1{,}51356.10^{15} \,.\, (1{,}2.10^{-4})^3 + 5{,}75437.10^{18} \,.\, (1{,}2.10^{-4})^4 = 4{,}4462 \,.\, 10^3$$

$$\alpha_0 = \frac{\beta_0}{\beta_0 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3} = \frac{1}{4{,}4462 \,.\, 10^3} = 2{,}25 \,.\, 10^{-4} = 0{,}0225\ \%$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1[CN^-]}{\beta_0 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3} = \frac{3{,}01995 \,.\, 10^5 \,.\, 1{,}2 \,.\, 10^{-4}}{4{,}4462 \,.\, 10^3} = 8{,}15 \,.\, 10^{-3} = 0{,}815\ \%$$

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2[CN^-]^2}{\beta_0 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3} = \frac{4{,}16868 \,.\, 10^{10} \,.\, (1{,}2 \,.\, 10^{-4})^2}{4{,}4462 \,.\, 10^3} = 1{,}35 \,.\, 10^{-1} = 13{,}5\ \%$$

$$\alpha_3 = \frac{\beta_3[CN^-]^3}{\beta_0 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3} = \frac{1{,}51356 \,.\, 10^{15} \,.\, (1{,}2 \,.\, 10^{-4})^3}{4{,}4462 \,.\, 10^3} = 5{,}88 \,.\, 10^{-1} = 58{,}8\ \%$$

$$\alpha_4 = \frac{\beta_4[CN^-]^4}{\beta_0 + \beta_1[CN^-] + \beta_2[CN^-]^2 + \beta_3[CN^-]^3} = \frac{5{,}75437 \,.\, 10^{18} \,.\, (1{,}2 \,.\, 10^{-4})^4}{4{,}4462 \,.\, 10^3} = 2{,}69 \,.\, 10^{-1} = 26{,}8\ \%$$

Pre kontrolu spočítame stupne tvorby všetkých komplexov.

$\Sigma\alpha_i$ = 0,0225 % + 0,815 % + 13,5 % + 58,8 % + 26,8 % = 100 %