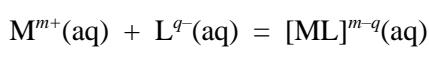


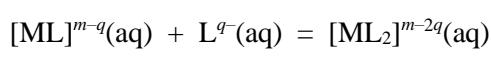
Rovnovážne zloženie komplexov v roztokoch

V roztoku obsahujúcim 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 teste uvedené náboje jednotlivých častíc).

❶ Chemické rovnice postupného vzniku komplexov a príslušné **stupňovité konštanty stability K_i** komplexov možno zapísť v tvare



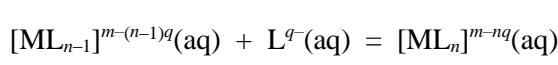
$$K_1 = \frac{[[ML]]}{[M][L]}$$



$$K_2 = \frac{[[ML_2]]}{[[ML]][L]}$$

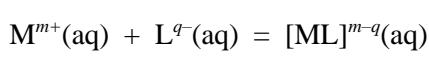
...

...

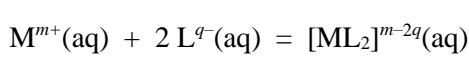


$$K_n = \frac{[[ML_n]]}{[[ML_{n-1}]]}[L]$$

❷ Podobne, rovnice priameho vzniku komplexov z katiónu kovu a liganda a príslušné **celkové konštanty stability β_i** komplexov možno zapísť v tvare



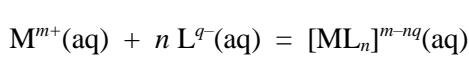
$$\beta_1 = \frac{[[ML]]}{[M][L]} = K_1$$



$$\beta_2 = \frac{[[ML_2]]}{[M][L]^2}$$

...

...



$$\beta_n = \frac{[[ML_n]]}{[M][L]^n}$$

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

$$\frac{\beta_i}{\beta_{i-1}} = \frac{\frac{[[ML_i]]}{[M][L]^i}}{\frac{[[ML_{i-1}]]}{[[ML_{i-1}]]}[L]} = \frac{[[ML_i]]}{[[ML_{i-1}]]}\frac{[M][L]^{i-1}}{[L]} = \frac{[[ML_i]]}{[[ML_{i-1}]]}[L] = K_i \Leftrightarrow \beta_i = \beta_{i-1} K_i$$

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

$\beta_1 = \beta_0 K_1$, 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 $\beta_1 = K_1$

...

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

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

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

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

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

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

❸ 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 koncentrácií $c_r(M)$, môžeme napísat'

$$\alpha_i = \frac{[[ML_i]]}{c_r(M)} = \frac{\beta_i[M][L]^i}{\sum_{j=0}^n \beta_j[M][L]^j} = \frac{\beta_i[L]^i}{\sum_{j=0}^n \beta_j[L]^j}$$

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

pričom, samozrejme, musí platiť

$$\sum_{i=0}^n \alpha_i = \sum_{i=0}^n \frac{[[ML_i]]}{c_r(M)} = \sum_{i=0}^n \frac{\beta_i[L]^i}{\sum_{j=0}^n \beta_j[L]^j} = \frac{\sum_{i=0}^n \beta_i[L]^i}{\sum_{j=0}^n \beta_j[L]^j} = 1$$

Riešený príklad 1

Med'naté 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 $[bpy] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ a stupňovité konštandy stability komplexov $[Cu(bpy)_i]^{2+}$ 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 poznáť celkové konštandy stability β_i komplexov. Tie vypočítame zo stupňovitých konštánt stability K_i .

$$K_1 = 10^{-pK_1} = 10^{-(-8,15)} = 1,41254 \cdot 10^8 \Rightarrow \beta_1 = K_1 = 1,41254 \cdot 10^8$$

$$K_2 = 10^{-pK_2} = 10^{-(-5,50)} = 3,16228 \cdot 10^5 \Rightarrow \beta_2 = K_1 K_2 = 4,46685 \cdot 10^{13}$$

$$K_3 = 10^{-pK_3} = 10^{-(-3,30)} = 1,99526 \cdot 10^3 \Rightarrow \beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 8,91253 \cdot 10^{16}$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^3 (\beta_j[bpy]^j) &= \beta_0 + \beta_1[bpy] + \beta_2[bpy]^2 + \beta_3[bpy]^3 = \\ &= 1 + 1,41254 \cdot 10^8 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} + 4,46685 \cdot 10^{13} \cdot (2,0 \cdot 10^{-3})^2 + 8,91253 \cdot 10^{16} \cdot (2,0 \cdot 10^{-3})^3 = 8,9196 \cdot 10^8 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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 časticie CdCN^+ , $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ a $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Vypočítajte distribúciu kademnatého katiónu v jednotlivých komplexoch, ak analyticky zistená relatívna rovnovážna koncentrácia $[\text{CN}^-] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ a stupňovité konštanty stability častíc $[\text{Cd}(\text{CN})_i]^{2-i}$ sú $\text{p}K_1 = -5,48$, $\text{p}K_2 = -5,14$, $\text{p}K_3 = -4,56$, $\text{p}K_4 = -3,58$.

Riešenie

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

$$K_1 = 10^{-\text{p}K_1} = 10^{-(-5,48)} = 3,01995 \cdot 10^5 \Rightarrow \beta_1 = K_1 = 3,01995 \cdot 10^5$$

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

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

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

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

$$\sum_{j=0}^4 (\beta_j [\text{CN}^-]^j) = \beta_0 + \beta_1 [\text{CN}^-] + \beta_2 [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 [\text{CN}^-]^4 = 1 + 3,01995 \cdot 10^5 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} + 4,16868 \cdot 10^{10} \cdot (1,2 \cdot 10^{-4})^2 + 1,51356 \cdot 10^{15} \cdot (1,2 \cdot 10^{-4})^3 + 5,75437 \cdot 10^{18} \cdot (1,2 \cdot 10^{-4})^4 = 4,4462 \cdot 10^3$$

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

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

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

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

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

Pre kontrolu spočítame stupne tvorby všetkých komplexov.

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