**Лекція 3 Константи та функції, які характеризують процеси комплексоутворення**







Суть методу ізомолярних серій полягає в наступному: два розчини речовин, що реагують за рівнянням (1):

mM + nR = МmRn, [1]

змішують у різних співвідношеннях, але при цьому сумарна кількість (і молярна концентрація) реагентів залишається однаковою:

СМ + СR = const. [2]

Концентрація інших реагентів та рН повинні оставатися незмінними. Необхідно з’ясувати, при якому співвідношенні СМ:СR кількість МmRn досягне максимуму.

За законом діючих мас маємо:

$K\_{рівн.}= \frac{[M\_{m}R\_{n}]}{\left[M\right]^{m}\left[R\right]^{n}}$. [3]

Прологарифмуємо вираз (2.3):

lgKрівн. = lg[MmRn] – m·lg[M] – n·lg[R] [4]

або

lg[MmRn] = lgKрівн. + m·lg[M] + n·lg[R]. [5]

Диференціюючи вираз (5), знаходимо частинну похідну:

$\frac{∂[M\_{m}R\_{n}]}{[M\_{m}R\_{n}]}= \frac{m∙∂[M]}{[M]}+ \frac{n∙∂[R]}{[R]}.$ [6]

В точках екстремуму перша похідна дорівнює 0, тобто:

$\frac{m∙∂[M]}{[M]}+ \frac{n∙∂[R]}{[R]}=0$ [7]

Отже, у точці максимуму маємо:

$∂\left[M\right]+ ∂\left[R\right]=0$ або $∂\left[M\right]= -∂[R]$. [8]

Тоді

$-\frac{m∙∂[R]}{[M]}+ \frac{n∙∂[R]}{[R]}=0$, [9]

звідки

$\frac{m}{[M]}= \frac{n}{[R]}$ або $\frac{[R]}{[M]}= \frac{n}{m}$ [10]

Таким чином, при різноманітних співвідношеннях речовин, що реагують, і при постійній сумі їхніх концентрацій, концентрація сполуки, яка утворюється, досягає максимуму в тому розчині, де реагуючі речовини змішані у відношеннях, в яких вони реагують одна з одною.

Найбільш простим випадком застосування методу ізомолярних серій є визначення складу забарвленого комплексу, що утворюється при взаємодії між безбарвними молекулярними компонентами або між іонами речовин, що добре дисоціюють. Для цього готують серію ізомолярних розчинів, будують діаграму «склад-властивість» і за місцем максимуму визначають склад сполуки, тобто співвідношення між компонентами, що реагують.

Крива «склад-властивість» для серії ізомолярних розчинів (М + R) може мати різну форму, залежно від ступеня дисоціації комплексу, що утвориться. Якщо комплекс є стійкою сполукою, то залежність між відношенням об’ємів розчинів і оптичною густиною або відхиленням від адитивності виражається двома прямими лініями, які перетинаються. Якщо ж комплекс МR помітно дисоціює, тоді залежність між відношенням об’ємів розчинів і оптичною густиною матиме вигляд опуклої кривої з розмитим максимумом. Екстраполяція початкових ділянок кривої (на рис. 2.1 пунктирна лінія) до точки перетину дозволяє зробити такі висновки:

1. Положення максимуму екстрапольованих кривих по осі абсцис вказує на співвідношення компонентів у сполуці, що утворюється.
2. Положення максимуму по осі ординат, очевидно, відповідає оптичній густині, що спостерігалася б за відсутності дисоціації комплексу. Таким чином, відношення висоти експериментально спостереженого максимуму до висоти максимуму екстрапольованих (до точки перетину) початкових ділянок кривих вказує на ступінь зсуву рівноваги утворення комплексу.

α = $\frac{(дисоц.частина)}{(заг.конц.)}= \frac{(заг.конц) - (конц.комп.)}{(заг.конц.)}= \frac{A\_{0}- A\_{1}}{A\_{0}}$ [11]



Рисунок 2.1 – Діаграма склад-властивість (співвідношення-оптична густина).

Беручи до уваги відоме за умовами досліду значення загальної концентрації С, можна обчислити константу стійкості комплексу:

Kст = $\frac{[MR]}{\left[M\right][R]}= \frac{1-α}{α^{2}C}$ [12]

У деяких випадках забарвлений комплекс утвориться (або є стійким) не при еквімолекулярних співвідношеннях, а тільки при значному надлишку координованого іона. Тоді константу стійкості такої сполуки можна визначити, досліджуючи відношення до розведення розчину, що містить р-кратний надлишок реагента. Загальні висновки є такими: для реакції

М + R = МR, [13]

при загальній концентрації М, що дорівнює С, і при концентрації R, що дорівнює рС (р-кратний надлишок) можна написати (за умови, що р>>1, а ступінь дисоціації комплексу а<<1):

Kст = $\frac{[MR]}{\left[M\right][R]}= \frac{C\_{1}}{αC\_{1}pC\_{1}}= \frac{1}{αpC\_{1}}$ [14]

При розведенні в n разів, тобто при Сn = $\frac{C\_{1}}{n}$[15]

одержимо:

α1pC1 = αnpCn = $α\_{n}p\frac{C\_{1}}{n}$ [16]

і далі

nα1 = αn. [17]

Оптична густина пропорційна концентрації недисоційованих забарвлених частинок. Тому, позначивши ступінь дисоціації через α1 у вихідному розчині і αn– у розведеному, одержимо:

A1 = b(1- α1), An = b(1- αn), [18]

де b– коефіцієнт пропорційності.

Звідси

$∆ = \frac{A\_{1}-A\_{n}}{A\_{n}}= \frac{\left(1-α\_{1}\right)-\left(1-α\_{n}\right)}{\left(1-α\_{1}\right)}= \frac{α\_{n}-α\_{1}}{1-α\_{1}}$, [19]

при а1<<1, $∆ =$ аn – а1 [20]

Тоді, враховуючи (17) і (20), можна записати:

$∆ =$ аn – а1 = аn·(n – 1), [21]

Звідси

$α\_{1}= \frac{∆}{n-1}$, Kст = $\frac{1}{α\_{1}pC\_{1}}= \frac{n-1}{∆pC\_{1}}$. [22]

**Визначення складу і констант стійкості комплексних сполук методом зсуву рівноваги**

Якщо ліганд є аніоном слабкої кислоти й у системі іон металу – НR утворюється один комплекс, то рівноважний стан описується рівнянням:

Мn+ + nНR↔ МRn + nН+, [2.1]

де МRn – забарвлений комплекс металу.

Щоб знайти n*,* готують серію розчинів із постійною концентрацією металу (См = const) і змінною концентрацією ліганда при постійному значенні рН. Для комплексів середньої стійкості одержують графік (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Залежність оптичної густини від концентрації ліганда

Якщо метал і ліганд не поглинають світла в області, де спостерігається світлопоглинання комплексу, то правильними є такі рівняння (l =1 см):

A = ε·CM,

де ε– молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу MRn, СМ– загальна концентрація металу в розчині;

А1 = ε·[МRn],

де [МRn] — рівноважна концентрація комплексу в даному розчині;

А – А1 = ε·(СM– [МRn]) = ε·[Мn+], [2.2]

де [Мn+] - рівноважна концентрація вільних іонів металу;

$\frac{A\_{1}}{A-A\_{1}}= \frac{[MR\_{n}]}{[M^{n+}]}$. [2.3]

Константа рівноваги реакції (2.1) дорівнює:

$K\_{рівн.}= \frac{\left[MR\_{n}\right][H^{+}]^{n}}{\left[M^{n+}\right][HR]^{n}}= \frac{A\_{1}}{A-A\_{1}} ∙ \frac{[H^{+}]^{n}}{[HR]^{n}}$. [2.4]

Прологарифмуємо рівняння (2.4):

$lg\frac{A\_{1}}{A-A\_{1}}=lgK\_{рівн.}+nlg\left[HR\right]+npH$. [2.5]

При постійному рН рівняння (2.5) набуває вигляду:

$lg\frac{A\_{1}}{A-A\_{1}}=lgK\_{рівн.}+nlg\left[HR\right]$. [2.6]

Рівняння (2.6) описує пряму в координатах $lg\frac{A\_{1}}{A-A\_{1}}, lg\left[HR\right]$, тангенс кутанахилу якої дорівнює *п.* Для комплексів середньої стійкості можна вважати, що [НR] = СHR (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Визначення числа координованих лігандів

Цим методом можна визначити і константу стійкості комплексу:

$K\_{ст.}= \frac{\left[MR\_{n}\right]}{\left[M^{n+}\right][R^{-}]^{n}}$. [2.7]

Підставляючи в рівняння (2.7) вираз (2.3), отримаємо:

$K\_{ст.}= \frac{A\_{1}}{A-A\_{1}} ∙ \frac{1}{[R^{-}]^{n}}$. [2.8]

Рівноважну концентрацію [R–] знаходять, враховуючи константу дисоціації слабкої кислоти:

$[R^{-}]= \frac{\acute{C}\_{HR} ∙ K\_{HR}}{\left[H^{+}\right]+K\_{HR}}$. [2.9]

Концентрацію С'HR визначають, віднімаючи від загальної концентрації ліганда кількість ліганда, звязаного в комплекс:

С'HR = CHR – n[MRn], де [MRn] = $C\_{M}∙\frac{A\_{n}}{A}$. [2.10]

У випадку утворення малостійкого комплексу крива залежності оптичної густини розчину від концентрації ліганда при СМ = const не досягає насичення імає вигляд (рис. 2.3):



Рисунок 2.3 – Залежність оптичної густини від концентрації ліганда

За такою кривою можна визначити константу найпростішого комплексу МR.

Для цього беруть ділянку на кривій, де концентрація ліганда невелика і вважають, що тут утворюється лише один, найпростіший комплекс. Позначимо рівноважну концентрацію цього комплексу через СК:

$\frac{A\_{2}}{A\_{1}}= \frac{C\_{K}^{''}}{C\_{K}^{'}}=p$; [2.11]

$C\_{K}^{''}$ = *p* · $C\_{K}^{'}$; [2.12]

$K\_{ст.}= \frac{[MR]}{\left[M\right][R]}$*.* [2.13]

Рівноважна концентрація вільного металу [М] = СМ– СK.

Оскільки комплекс малостійкий, можна прийняти [R]=СR.

Запишемо обернене рівняння (2.13) для $C\_{K}^{''}$ і $C\_{K}^{'}$ і підставимо замість $C\_{K}^{''}$ його значення з рівняння (2.12):

$\frac{\left(C\_{M} - C\_{K}^{'}\right)∙C\_{R}^{'}}{C\_{K}^{'}}= \frac{\left(C\_{M} - p∙C\_{K}^{'}\right)∙C\_{R}^{''}}{p∙C\_{K}^{'}}$ [2.14]

pCM$C\_{R}^{''}$ – p$C\_{K}^{'}C\_{R}^{'}$ = CM$C\_{R}^{''}$ – p$C\_{K}^{'}C\_{R}^{''}$, або

pCM$C\_{R}^{''}$ – p$C\_{K}^{'}C\_{R}^{'}$ = CM$C\_{R}^{''}$ – p$C\_{K}^{'}C\_{R}^{''}$, звідки

$ C\_{K}^{'}= \frac{C\_{M}\left(C\_{R}^{''} - p∙C\_{R}^{'}\right)}{p∙(C\_{R}^{''} - C\_{R}^{'})}$ [2.15]

За рівнянням (2.15) можна обчислити $ C\_{K}^{'}$, а значить і константу стійкості:

$K\_{ст.}= \frac{ C\_{K}^{'}}{\left(C\_{M} - C\_{K}^{'}\right)∙C\_{R}^{'}}$*.* [2.16]

Аналогічно можна показати, що при дослідженні залежності оптичної густини розчину від концентрації металу (рис. 2.4) при постійній концентрації ліганда константу стійкості обчислюють за рівнянням (2.17):

$K\_{ст.}= \frac{ C\_{K}^{'}}{\left(C\_{R} - C\_{K}^{'}\right)∙C\_{M}^{'}}$*.* [2.17]

$ C\_{K}^{'}= \frac{C\_{R}\left(C\_{M}^{''} - p∙C\_{M}^{'}\right)}{p∙(C\_{M}^{''} - C\_{M}^{'})}$ [2.18]



Рисунок 2.4 – Залежність оптичної густини від концентрації металу













Для випадку ступінчастого комплексоутворення Леден запропонував такий метод розрахунку. Припустимо, що в розчині протікає процес ступнічастого комплексоутворення за схемою:

Me + L = MeL, β1

Me + 2L = MeL2, β2

………………………………

Me + iL = MeLi, βi

Константи утворення для кожного ступеня мають вигляд:

β1 = $\frac{[MeL]}{\left[Me\right][L]}$; [3.1]

β2 = $\frac{[MeL\_{2}]}{\left[Me\right][L]^{2}}$; [3.2]

βi = $\frac{[MeL\_{i}]}{\left[Me\right][L]^{i}}$; [3.3]

Для реакції було узято СМе моль/л метал-іону і СL моль/л ліганда. На основі закону збереження маси можна записати, що:

СMe =[Ме] + [МеL] + [МеL2] + ... + [МеLi] = [Ме] + $\sum\_{}^{}[MeL\_{i}]$. [3.4]

Аналогічний запис можна зробити для концентрації ліганду:

СL =[L] + [МеL] + 2[МеL2] + ... + [МеLi] = [L] + $\sum\_{}^{}i[MeL\_{i}]$. [3.5]

З рівнянь (3.1), (3.2) і (3.3) необхідно визначити рівноважні концентрації комплексів:

[МеL] = β1·[Ме]·[L]; [3.6]

[МеL2] = β2·[Ме]·[L]2; [3.7]

[МеLi] = βi·[Ме]·[L]i; [3.8]

і підставити їх у вираз (3.4):

СMe =[Ме] + β1·[Ме]·[L] + β2·[Ме]·[L]2 + ... + βi·[Ме]·[L]i. [3.9]

Перенесемо [Ме] у ліву частину рівняння і розділимо праву і ліву частини на добуток [Ме]-[L]. В результаті отримаємо:

$\frac{С\_{Me}-[Me]}{\left[Me\right][L]}$ = β1·+ β2 [L] + β3 [L]2 +... + βi·[L]i-1. [3.10]

Цей вираз є основою для розрахунку констант β1, β2, ..., βi. Сам розрахунок проводять методом послідовних наближень. Розраховують вираз:

$\frac{С\_{Me}-[Me]}{\left[Me\right][L]}$ = F1[L]. [3.11]

для різних значень рівноважної концентрації ліганду [L] і екстраполюють ці значення на [L] =0 за графіком у координатах F1[L]–[L]. Відрізок на осі ординат, як випливає з правої частини виразу (3.10), дає константу утворення комплексу першого ступеня. Потім розраховують вираз:

F2[L] = $\frac{F\_{1}\left(L\right)- β\_{1}}{[L]}$ [3.12]

і проводять екстраполяцію в координатах F2[L] – [L] та одержують значення константи утворення другого ступеня. Повторюючи розрахунки за вказаним вище способом, знаходять константи утворення всіх ступенів комплексоутворення.

На основі потенціометричних вимірювань ланцюга можна обчислити рівноважну концентрацію метал-іону або ліганда. Звичайно обчисляють рівноважну концентрацію метал-іону, тому немає всіх даних для визначення функції F1[L]. Для того, щоб зробити цей розрахунок, необхідно знати рівноважну концентрацію ліганду.

За Леденом, значення рівноважної концентрації ліганду в першому наближенні знаходять так: припускають, що в розчині немає ступінчастого комплексоутворення, а утворюється лише один гіпотетичний комплекс МеLN із координаційним числом N який дає ті ж рівноважні концентрації вільних іонів металу і ліганду, що і при ступінчастому комплексоутворенні. Константа утворення цього комплексу:

$\frac{[MeL\_{N}]}{\left[Me\right][L]^{N}}= β\_{N}$. [3.13]

Координаційне число гіпотетичного комплексу визначають з потенціометричних вимірювань у такий спосіб. Е.р.с. ланцюга пов'язана з концентрацією іонів Ме рівнянням:

E = $\frac{0,06}{n}$lg[Me] + const. [3.14]

У випадку достатньо великої стійкості комплексу можна вважати, що при незмінному СМе, [MeL] є сталою величиною, і тому рівняння (3.14) можна записати у вигляді:

E = $\frac{0,06}{n}$ ·N · lg[L] + const. [3.15]

Вимірючи е.р.с. при двох значеннях величин $С\_{L^{'}}$ і $С\_{L^{''}}$, тобто для двох дослідів, можна розрахувати величину N з рівняння:

E2 – E1 = = $\frac{0,06}{n}$ ·N · (lg[L1] – lg[L2] = $\frac{0,06}{n}$ ·N · (lg$С\_{L^{'}}$ – lg$С\_{L^{''}}$),

прийнявши з певним наближенням величини $С\_{L^{'}}$ і $С\_{L^{''}}$, за рівноважніконцентрації ліганду. Якщо відоме значення величини N то рівноважну концентрацію ліганда розраховують за рівнянням:

[L] = CL – N(CMe – [Me])

Ці значення [L] використовують при розрахунку функцій F(L).