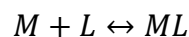


Dijagrami raspodele

Konstante stabilnosti kompleksa

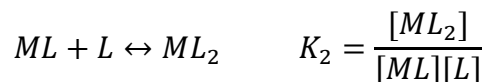
Ako se na ravnotežu reakcije građenja kompleksa ML



primeni zakon o dejstvu masa, dobije se ravnotežna konstanta koja se naziva konstantom stabilnosti ili konstantom građenja kompleksa

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

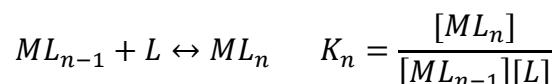
Ako se više liganada vezuje na jedan metalni jon što je čest slučaj sa monodentatnim ligandima, njihovo vezivanje ide sukcesivno i ravnoteža će biti određena sa onoliko konstanti koliko ima kompleksa



.

.

.



gde su K_1, K_2, \dots, K_n pojedinačne konstante stabilnosti pojedinih kompleksa.

Kumulativne konstante stabilnosti su definisane kao

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

$$\beta_n = \prod_{j=1}^n K_j$$

1) Raspodela metalnog jona i pojedinih kompleksa u zavisnosti od koncentracije liganda u rastvoru.

Kod sukcesivnog grandenja kompleksa, sastav rastvora može biti vrlo složen i u njemu se istovremeno može nalaziti više kompleksnih čestica kao i slobodni metalni jon. Na opštem primeru metalnog jona M i liganda L, koji grade komplekse ML, ML₂, ML₃,, ML_n. postoji način izračunavanja udela (frakcije) kao i koncentracije svake pojedine kompleksne jedinice i slobodnog metalnog jona u rastvoru za svaku koncentraciju slobodnog liganda. Naelektrisanja jona su u ovim razmatranjima radi jednostavnosti izostavljeni.

Ukupnu koncentraciju metalnog jona u rastvoru označićemo sa c_M i prema bilansu masa ona će biti jednaka:

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]$$

što se pomoću ravnotežnih izraza za konstante stabilnosti kompleksa može i drugačije napisati

$$c_M = [M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

Koncentracija svake jedinice koja sadrži metalni jon biće neki udeo (α) od ukupne koncentracije c_M

$$\begin{aligned}\alpha_M &= \frac{[M]}{c_M} \\ \alpha_{ML} &= \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M] \cdot [L]}{c_M} \\ \alpha_{ML_2} &= \frac{[ML_2]}{c_M} = \frac{\beta_2[M] \cdot [L]^2}{c_M} \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \alpha_{ML_n} &= \frac{[ML_n]}{c_M} = \frac{\beta_n[M] \cdot [L]^n}{c_M}\end{aligned}$$

$$\alpha_M + \alpha_{ML} + \alpha_{ML_2} + \dots + \alpha_{ML_n} = 1$$

Ako se u jednačinama za α ukupna koncentracija metalnog jona c_M izrazi pomoću $[M]$, $[L]$ i β_n , i eliminiše koncentracija slobodnog metalnog jona $[M]$ dobija se

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

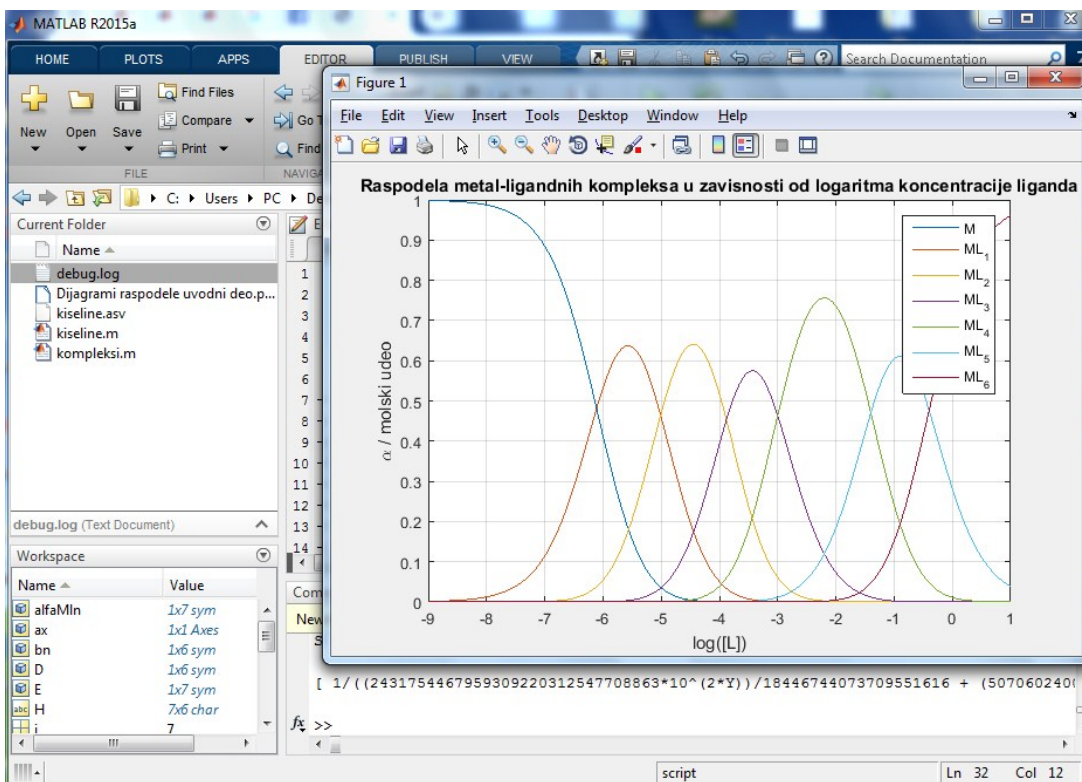
$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

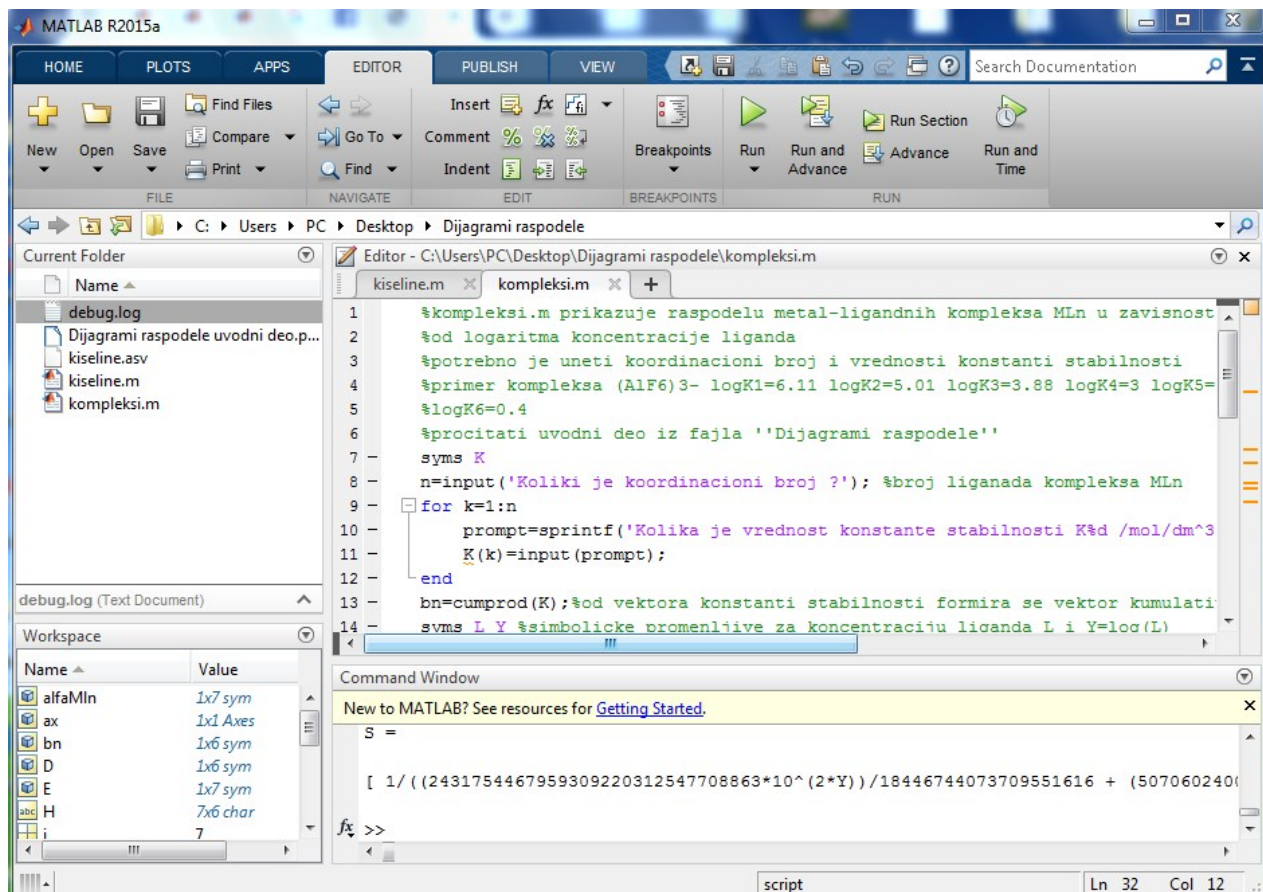
·
·
·

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Vidimo dakle, da udeo svake pojedine čestice u rastvoru zavisi od koncentracije slobodnog liganda, a ne zavisi od koncentracije metalnog jona

Primer: AlF_6^{3-} $n=6$ $\log K_1=6.11$ $\log K_2=5.01$ $\log K_3=3.88$ $\log K_4=3$ $\log K_5=1.4$ $\log K_6=0.4$





2) Izračunavanje koncentracije pojedinih oblika kiselina ili baza u rastvoru pri datom pH

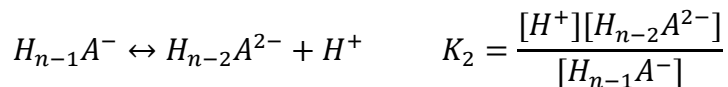
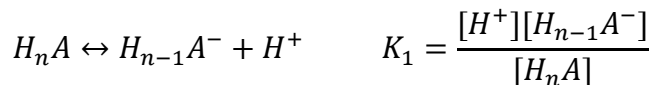
Za ravnotežnu reakciju disocijacije kiseline HA



definiše se konstanta disocijacije kao

$$K_d = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

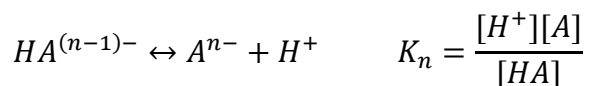
Za poliprotionsku kiselinu oblika H_nA



•

•

•



Definišemo kumulativne konstante na sledeći način

$$\beta_n = \prod_{j=1}^n K_j$$

gde su K_j konstante disocijacije

Iz gornjih jednačina sledi

$$[H_{n-1}A^-] = \frac{\beta_1 \cdot [H_nA]}{[H^+]}$$

$$[H_{n-2}A^{2-}] = \frac{\beta_2 \cdot [H_nA]}{[H^+]^2}$$

•

•

•

$$[A^{n-}] = \frac{\beta_n \cdot [H_nA]}{[H^+]^n}$$

Iz materijalnog bilansa imamo

$$c = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + \dots + [A^{n-}]$$

$$c = [H_n A] \left(1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_n}{[H^+]^n} \right)$$

Iz prethodne jednačine sledi

$$[H_n A] = \frac{c[H^+]^n}{[H^+]^n + \beta_1[H^+]^{n-1} + \beta_2[H^+]^{n-2} + \dots + \beta_n}$$

Supstitucijom $[H_n A]$ u izraze za koncentracije različitih oblika kiselina dobija se

$$\alpha_0 = \frac{[H_n A]}{c} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + \beta_1[H^+]^{n-1} + \beta_2[H^+]^{n-2} + \dots + \beta_n}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_{n-1} A^-]}{c} = \frac{\beta_1[H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + \beta_1[H^+]^{n-1} + \beta_2[H^+]^{n-2} + \dots + \beta_n}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_{n-2} A^{2-}]}{c} = \frac{\beta_2[H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + \beta_1[H^+]^{n-1} + \beta_2[H^+]^{n-2} + \dots + \beta_n}$$

.

.

.

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{c} = \frac{\beta_n}{[H^+]^n + \beta_1[H^+]^{n-1} + \beta_2[H^+]^{n-2} + \dots + \beta_n}$$

Ove jednačine daju potpuni opis sistema svake kiseline (ili baze) pomoću njenih konstanti disocijacije i pH rastvora kao jedine promenljive veličine. Sastav rastvora ne zavisi od ukupne koncentracije kiseline (ili baze) i njenih oblika u rastvoru nego zavisi od kiselovsti rastvora.

Primer: EDTA Etilendiamintetrasirćetna kiselina(H4-EDTA) pK₁=1.99 pK₂=2.67 pK₃=6.16 pK₄=10.26

MATLAB R2015a

HOME PLOTS APPS EDITOR PUBLISH VIEW Search Documentation

New Open Save Find Files Compare Print Go To Find Comment Indent Breakpoints Run Run and Advance Run and Time

FILE NAVIGATE EDIT BREAKPOINTS RUN

C:\Users\PC\Desktop\Dijagrami raspodele

Current Folder: debug.log, Dijagrami raspodele uvodni deo.p..., kiseline.asv, kiseline.m, kompleksi.m

Editor - C:\Users\PC\Desktop\Dijagrami raspodele\kiseline.m

```

1 %kiseline.m prikazuje raspodelu razlicitih oblika kiselina u rastvoru pri
2 %potrebno je uneti n-broj vezanih vodonikovih atoma u poliprotosnoj kisel
3 % i vrednosti konstanti disocijacije
4 % primer : EDTA Etilendiamintetrasirćetna kiselina (H4-EDTA) pK1=1.99 pK2=2.
5 %pK3=6.16 pK4=10.26
6 %pročitati uvodni deo iz fajla 'Dijagrami raspodele'
7 syms K
8 n=input('Koliki je broj n u HnA ?'); % kiselina je oblika HnA
9 %for petlja za generisanje vektora konstante konstante disocijacije
10 for k=1:n
11     prompt=sprintf('Kolika je vrednost konstante disocijacije K%d /mol/dm^
12         K(k)=input(prompt); %konstante disocijacije
13     end
14     bn=cumprod(K); %vektor kumulativnih konstanti

```

Workspace:

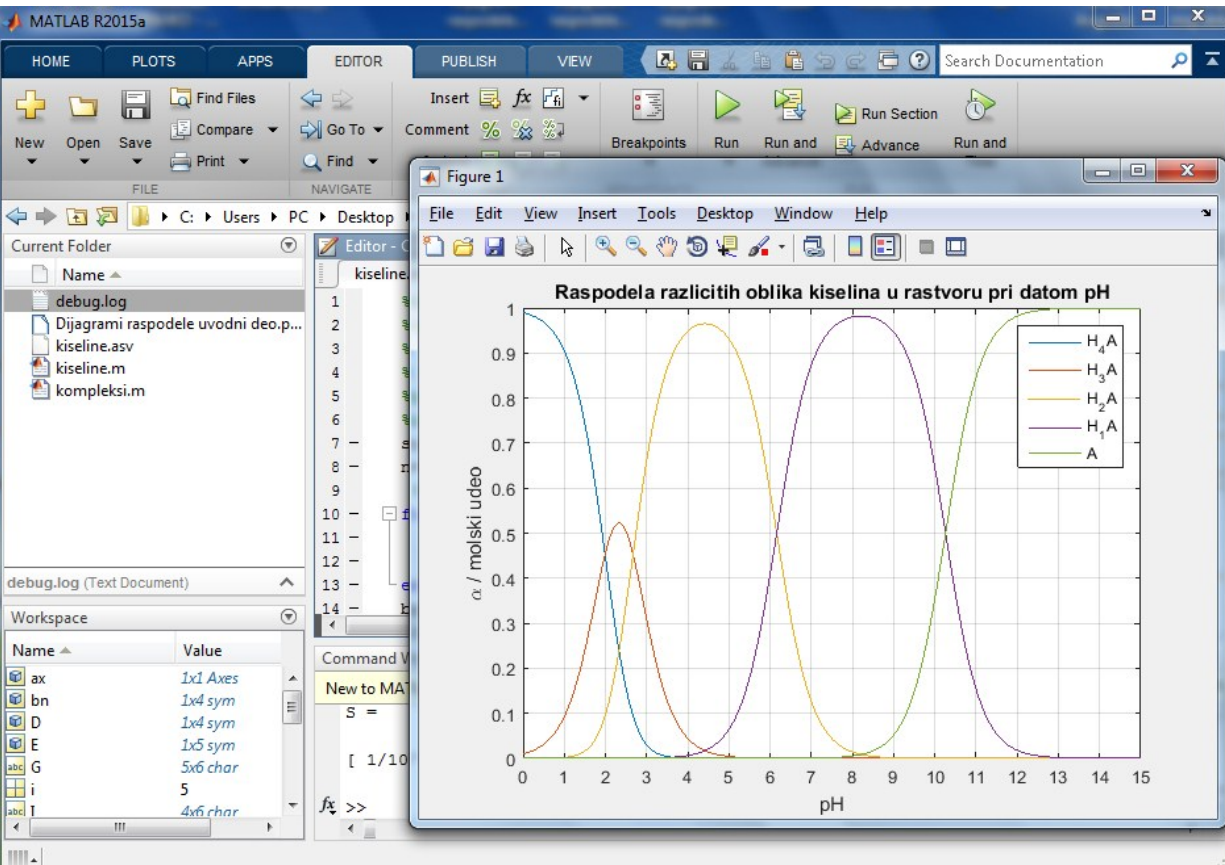
| Name | Value |
|------|----------|
| ax | 1x1 Axes |
| bn | 1x4 sym |
| D | 1x4 sym |
| E | 1x5 sym |
| G | 5x6 char |
| i | 5 |
| T | 4x6 char |

Command Window

New to MATLAB? See resources for [Getting Started](#).

S =

[1/10^(4*Y) / ((11875972423966190388393471969813086782084684875/10^Y) / 784637716923;



Literatura

dr Jelena SAVIĆ i dr Momir SAVIĆ OSNOVI ANALITIČKE HEMIJE