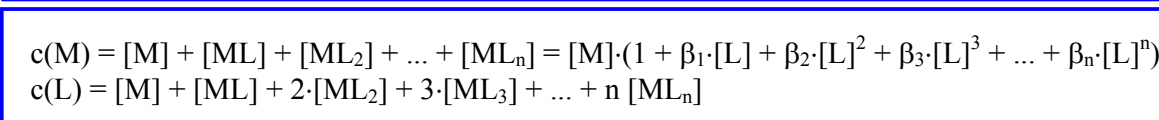
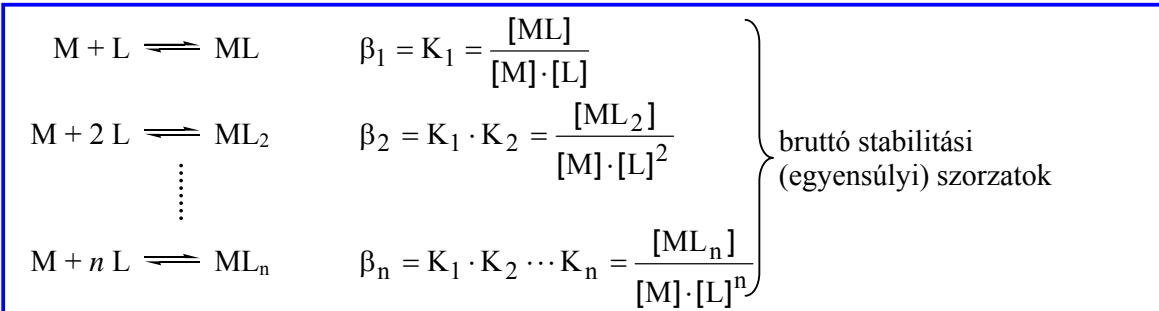
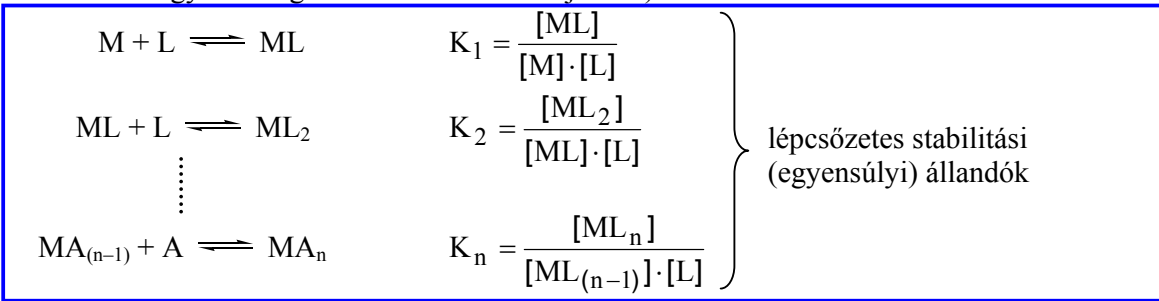


## 6. szeminárium

### Komplekkémiai egyensúlyok jellemzése, termodinamikai állandók (K; β):

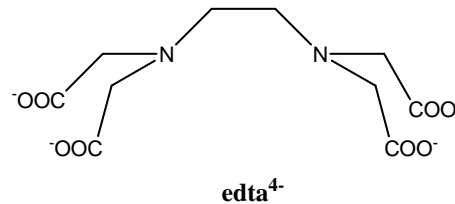
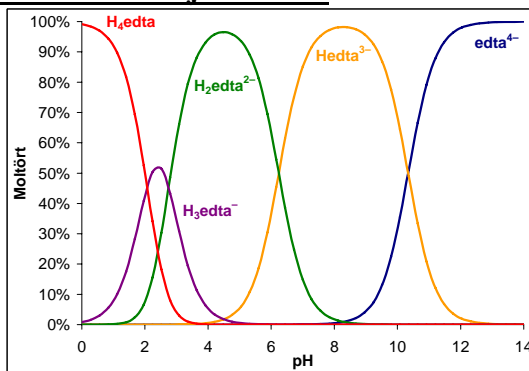
Vegyünk egy MA<sub>n</sub> típusú komplex képződését. A komplex lépcsőzetes folyamatokban alakul ki (a töltéseket az egyszerűség kedvéért most nem írjuk fel):



10<sup>0</sup> fölötti állandóknak van értelme (mérhető komplexképződés)

10<sup>6</sup> felett teljes a komplexképződés (a felső nyíl irányába van eltolódva az egyensúly)

### Az edta sav-bázis jellemzése:



Az edta-val való komplexképződés: M(fémion) + edta  $\rightleftharpoons$  Medta

Egy termodinamikai stabilitási állandó jellemzi a folyamatot:  $\beta_1 = K_1$  (továbbiakban  $\beta$  vagy  $K$ )

Szabad fémion koncentráció meghatározása

$$\begin{array}{l}
 \text{a) ha } c(M) = c(L) \\
 c(M) = [M] + [ML] \\
 c(L) = [L] + [ML]
 \end{array}
 \quad
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} c(M) = [M] + [ML] \\ c(L) = [L] + [ML] \end{array}} \right\} \begin{array}{l} [ML] = c(M) - [M] \\ [M] = [L] \end{array}$$

$$\beta = \frac{c(M) - [M]}{[M]^2}, \text{ ha } \beta > 10^6, \text{ akkor a kifejezés egyszerűsíthető: } \beta = \frac{c(M)}{[M]^2} \rightarrow [M] = \sqrt{\frac{c(M)}{\beta}}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{b) ha } c(M) < c(L) \\
 c(M) = [M] + [ML] \\
 c(L) = [L] + [ML]
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 [ML] = c(M) - [M] \approx c(M) \\
 [L] = c(L) - [ML] = c(L) - c(M) + [M] \approx c(L) - c(M)
 \end{array}$$

$$\beta = \frac{c(M)}{[M] \cdot (c(L) - c(M))} \rightarrow [M] = \frac{c(M)}{\beta \cdot (c(L) - c(M))}$$

### Látszólagos stabilitási állandók ( $K'$ ; $\beta'$ ), a pH hatása:

A főreakció ( $ML_n$  komplex képződése) mellett különböző melléreakciók (ligandum protonálódás, fémion hidrolízis, egyéb komplex képződése, a komplex további reakciói) játszódnak le. Az analitikában a látszólagos állandók fontosak, nem a termodinamikaiak. A pH jelentős hatással van a komplexek látszólagos stabilitására a ligandum protonálódási folyamatai miatt.

Ha  $\beta = K = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$ , akkor  $\beta_1' = K' = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]'}$ , ahol:

$$[L]' = [L] + [HL] + \dots + [H_xL] = [L] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{s1}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s1} \cdot K_{s2}} + \dots + \frac{[H^+]^x}{K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{s(x-1)} \cdot K_{sx}} \right) =$$
$$= [L] \left( \frac{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot \dots \cdot K_{sx}}{K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{sx} + [H^+] \cdot K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{s(x-1)} + [H^+]^2 \cdot K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{s(x-2)} + \dots + [H^+]^x} \right)^{-1}$$

$$\alpha_H = \frac{[L]'}{[L]} = \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{s1}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s1} \cdot K_{s2}} + \dots + \frac{[H^+]^x}{K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{s(x-1)} \cdot K_{sx}} \right)$$

$$\alpha_Y = \frac{K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot \dots \cdot K_{sx}}{K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{sx} + [H^+] \cdot K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{s(x-1)} + [H^+]^2 \cdot K_{s1} \cdot \dots \cdot K_{s(x-2)} + \dots + [H^+]^x}$$

$$\beta' = K' = \frac{\beta_1}{\alpha_H} = K \cdot \alpha_Y$$

### Szemináriumon megoldott feladatok

1. Mennyi a különböző összetételű komplexek egyensúlyi koncentrációja és a kiindulási réz(II)ion és ligandum koncentráció abban az oldatban, ahol az egyensúlyi koncentrációk:

$[Cu^{2+}] = 8,78 \cdot 10^{-4}$  M,  $[CH_3COO^-] = 0,100$  M?  $\lg \beta_1 = 1,67$ ;  $\lg \beta_2 = 2,65$ ;  $\lg \beta_3 = 3,05$ ;  $\lg \beta_4 = 2,88$

2. Mennyi a szabad  $Cu^{2+}$ -ion egyensúlyi koncentrációja abban az oldatban, amelyben  $c(Cu^{2+}) = 0,010$  M,  $c(Cl^-) = 0,50$  M. A teljes fémion koncentráció hány %-a van jelen szabad fémion formájában?  $\lg \beta_1 = 2,80$ ;  $\lg \beta_2 = 4,40$ ;  $\lg \beta_3 = 4,89$ ;  $\lg \beta_4 = 5,62$

3. Számítsuk ki a vas(II)ionok egyensúlyi koncentrációját abban az oldatban, ahol  $c(Fe^{2+}) = c(edta^{4-}) = 0,100$  M. A teljes vas(II)koncentráció hány %-a van jelen szabad fémion formájában?  $\lg \beta(Feedta) = 14,30$

4. A teljes kalciumion koncentráció hány %-a van jelen szabad fémion formájában abban az oldatban, amelyben a  $c(Ca^{2+}) = 0,050$  M,  $c(edta^{4-}) = 0,075$  M.  $\lg \beta(Caedta) = 10,70$

5. Mennyi a  $[Feedta]^{2-}$  látszólagos stabilitási állandója pH = 4,00 esetén?  $\lg \beta(Feedta) = 14,30$   
edta:  $K_{s1} = 8,51 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s2} = 1,78 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s3} = 5,75 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{s4} = 4,57 \cdot 10^{-11}$

### Házi feladat

1. Számítsuk ki a vas(II)-ionok koncentrációját egy vas(II)-komplex 0,0100 M ( $c(\text{vas(II)}) = c(\text{ligandum}) = 0,0100$  M) oldatában, ha  $\lg \beta_{FeA} = 16,30$ ?

2. Mennyi az  $edta^{4-}$ -ra vonatkozó  $\alpha_H$  vagy  $\alpha_Y$  értéke pH = 6,00, illetve pH = 5,50 esetén?  
(edta:  $K_{s1} = 8,51 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s2} = 1,78 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{s3} = 5,75 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{s4} = 4,57 \cdot 10^{-11}$ )

3. Azonos térfogatú 0,100 M  $Ca^{2+}$ - és 0,100 M  $edta^{4-}$ -oldatot (lúgos pH-n) elegyítünk. A  $Ca^{2+}$  hány %-a lesz szabad ion formájában?  $\lg \beta(Caedta) = 10,70$