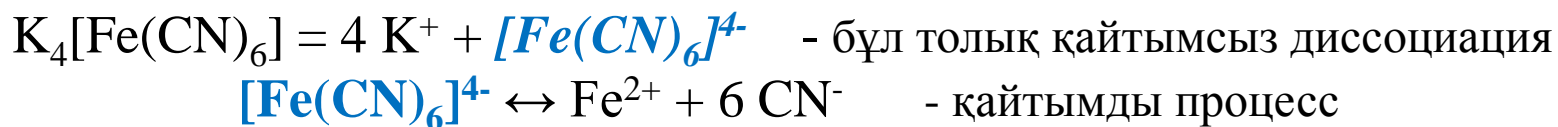


Дәрістер 4-5

Комплекс(кешен) түзілу тепе-теңдігі

1. Комплексті қосылыстардың ерітіндідегі химиялық тепе-теңдігі: сатылай комплекстүзілу.
2. Комплекс түзушінің координациялық саны, лигандтардың дентаттылығы.
3. Комплекстің тұрақтылық (β), тұрақсыздық константалары (K).
Комплекстену функциясы ($F(L)$)

Комплексті қосылыстар деп орталық ионнан және оған координацияланған лигандалардан тұратын күрделі қосылыстарды атайды. Комплексті қосылыстарға жоғары стехиометрия тән. Мысалы: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $K[Ag(CN)_2]$ – комплексті тұздар. *Анионды* - $[Ag(CN)_2]^-$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$; *катионды* - $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; *бейтарап* - $[Fe(CNS)_3]^0$ комплекстер.



Осы тепе-теңдіктің константасы комплексті қосылыстың жалпы тұрақсыздық константасы деп аталады:

$$K_{1-6} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Ал қарама-қарсы процесстің константасы – жалпы тұрақтылық константасы деп аталады:

$$\beta_{1-6} = \frac{[Fe(CN)_6]^{4-}}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}$$



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



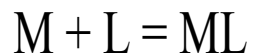
$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

.....

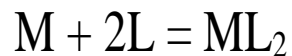


$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_i][L]}$$

Әр реакцияға жалпы тұрақтылық константасын келтіруге болады:

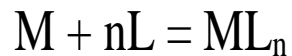


$$\beta_1 = K_1$$



$$\beta_{1-2} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

.....



$$\beta_{1-n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Тепе-теңдік концентрациялардың орнына активтіктерін қойсақ термодинамикалық тұрақтылық константалары шығады:

$$\beta_{1-n} = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_{L^n}}$$

Комплексті бөлшектер үшін материалдық балансты метал-ионы және лиганд арқылы келтіруге болады:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]$$

Комплекстүзу тепе-теңдігін сипаттау үшін комплекстену функциясы пайдаланады

$$F(L) = C_M/[M]$$

Комплекстену функциясы кез-келген комплексті бөлшектердің мольдік үлесін есептеуге мүмкіндік береді:

$$\alpha_M^0 = [M]/C_M = 1/F(L)$$

$$\alpha_{ML} = [ML]/C_M = \beta_1 \cdot [L] \cdot \alpha_M^0$$

.....

$$\alpha_{ML_n} = [ML_n]/C_M = \beta_n \cdot [L]^n \cdot \alpha_M^0$$

Комплекс түзілу процесіне түрлі жағдайлар әсер етеді:

- *лигандтардың концентрациясы*
- *ерітіндінің рН-ы*
- *ерітіндінің иондық күші*
- *бөгде (қосымша) реакциялар (протондану, тұнба түзілу, гидролиз т.б.)*

Қосымша (бөгде) реакцияларды ескеру үшін шартты тұрақтылық константасын (β^*) пайдалану керек (тепе теңдік константасы теңдеуіне тепе-теңдік концентрациялар орнына жалпы концентрациялар қойылады):

$$\beta^* = [ML]/C_M \cdot C_L = \beta^0 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L$$

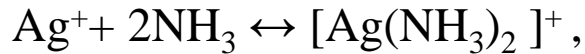
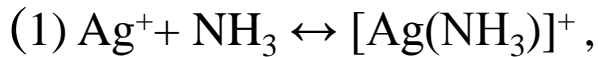
α_M және α_L – қосымша реакциялардың коэффициенттері не бөгде реакцияға қатысатын бөлшектердің мольдік үлестері.

Комплекстены функциясы $(F(L))$

$$F(L) = \frac{C_{\text{Me}}}{[\text{Me}^{n+}]} = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n \cdot [L]^n.$$

$$\begin{aligned} F(L) &= 1, & C_{\text{Me}} &= [\text{Me}^{n+}] \\ F(L) &\gg 1, & C_{\text{Me}} &\gg [\text{Me}^{n+}] \end{aligned}$$

Мыс. 0.01 M AgNO₃ + 1 M NH₃, pH=10.



$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 2 \cdot 10^3$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 7 \cdot 10^3$$

$$\beta_{1,2} = \beta_1 \cdot \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 2 \cdot 10^3 \cdot 7 \cdot 10^3 = 1,4 \cdot 10^7,$$

- $C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{\beta_1} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_1 \cdot \beta_2} = [\text{Ag}^+] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2),$

$$F(L) = \frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2.$$

Комплексті бөлшектердің мольдік (α , %) үлестері және тепе-теңдік концентрациялары

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2} = \frac{1}{F(L)}$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)^+} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}} = \frac{\beta_1 \cdot [NH_3]}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2} = \frac{\beta_1 \cdot [NH_3]}{F(L)}$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}} = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2} = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2}{F(L)}$$

0.01 M AgNO₃ + 1 M NH₃, pH=10. $\frac{C_{NH_3}}{[NH_3]} = 1 + \frac{K_b^{NH_3}}{[OH^-]} = 1 + \frac{10^{-5}}{10^{-4}} \cong 1.1$ $[NH_3] \cong C_{NH_3} = 1M,$

$$F(L) = \frac{C_{Ag}}{[Ag^+]} = 1 + 2 \cdot 10^3 \cdot 1 + 2 \cdot 10^3 \cdot 7 \cdot 10^3 \cdot 1^2 \cong 1.4 \cdot 10^7 \gg 1.$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{1}{F(L)} = \frac{1}{1.4 \cdot 10^7} = 7 \cdot 10^{-8}. \quad \alpha_{Ag(NH_3)^+} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}} = \frac{\beta_1 \cdot [NH_3]}{F(L)} = \frac{2 \cdot 10^3 \cdot 1}{1.4 \cdot 10^7} = 1.4 \cdot 10^{-4}.$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}} = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2}{F(L)} = \frac{2 \cdot 10^3 \cdot 7 \cdot 10^3 \cdot 1^2}{1.4 \cdot 10^7} \cong 1.$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Ag}} = 7 \cdot 10^{-8} \cdot 0.01 = 7 \cdot 10^{-10} \text{ M} \approx 0.$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot c_{\text{Ag}} = 1.4 \cdot 10^{-4} \cdot 0.01 = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ M} \approx 0.$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot C_{\text{Ag}^+} \cong 1 \cdot 0.01 = 0.01 \text{ M}.$$

СӨЖ: 1) $pH=8$, $F(L)=?$ $\alpha=?$, $[\text{Ag}^+]=?$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]=?$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]=?$

2) Комплекстүзілу реакцияларын сапалық талдауда қолдану (мысалдар келтіру).