



RÓWNOWAGI TWORZENIA KOMPLEKSÓW W ROZTWORACH

**Określenie stałych trwałości kompleksów jonów metali
na podstawie pomiarów zależności potencjału
odwracalnego półogniwa I rodzaju od stężenia czynnika kompleksującego**

(Chemia Fizyczna II)

Maria Bełtowska-Brzezinska, Teresa Łuczak

Wydział Chemii UAM



Poznań, 2010

Zagadnienia: Częstkowe i sumaryczne stałe równowagi tworzenia kompleksów w roztworach a natura centralnego jonu metalu i ligandów. Wpływ reakcji ubocznych na stężenie wolnych jonów metalu i ligandów. Zastosowanie metody potencjometrycznej do wyznaczenia stałych trwałości kompleksów. Rodzaje półogniów. Ogniwa tworzenia i stężeniowe. Równanie Nernsta na potencjał półogniwa i SEM ogniwa. Zależność potencjału odwracalnego półogniwa I rodzaju od stałych trwałości kompleksów jonów metali i stężenia czynnika kompleksującego w roztworze. Stałe trwałości kompleksów jonów srebra z amoniakiem.

I. Wprowadzenie.

1. Częstkowe i sumaryczne stałe równowagi tworzenia kompleksów.

Cząsteczki rozpuszczalnika, związane z jonami metali (M^{z+}) w otoczce solwatacyjnej ulegają łatwo wymianie na cząsteczki lub jony czynnika kompleksującego, czyli liganda (L^{z-}), w wyniku czego tworzą się związki kompleksowe $M_m L_n^{(mz^+ + nz^-)}$ zawierające od 1 do m jonów centralnych i n związanych z nimi ligandów. Najprostsze są kompleksy jednordzeniowe, zawierające jeden jon centralny, występujące w roztworach jonów metali o niezbyt wysokim stężeniu.

W szeregu układów jony metalu tworzą stopniowo kilka kompleksów jednordzeniowych z ligandem, co odzwierciedlają poniższe równania zapisywane na ogół dla uproszczenia z pominięciem wartościowości jonu metalu, liganda i kompleksu [1]:



Odpowiednie stężeniowe stałe równowagi tworzenia kolejnych kompleksów, określane też mianem cząstkowych lub stopniowych stałych trwałości, ujmują wyrażenia wynikające z prawa działania mas:

$$K_1 = \frac{[ML]c^\ominus}{[M][L]} \quad (1a)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]c^\ominus}{[ML][L]} \quad (2a)$$

$$K_3 = \frac{[ML_3]c^\ominus}{[ML_2][L]} \quad (3a)$$

$$\dots$$

$$K_n = \frac{[ML_n]c^\ominus}{[ML_{n-1}][L]} \quad (4a)$$

gdzie stężenia jonów metalu, liganda i kompleksów mają wymiar mol dm^{-3} i są odniesione do stężenia standardowego, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Konsekwentnie, sumaryczne stałe trwałości kolejnych kompleksów wiążące stężenie danego kompleksu ze stężeniem wolnego liganda i wolnych jonów metalu są równe iloczynowi cząstkowych stałych trwałości:

$$\beta_1 = \frac{[ML]c^\ominus}{[M][L]} = K_1 \quad (5)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2](c^\ominus)^2}{[M][L]^2} = K_1 K_2 \quad (6)$$

$$\beta_3 = \frac{[ML_3](c^\ominus)^3}{[M][L]^3} = K_1 K_2 K_3 \quad (7)$$

$$\dots$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n](c^\ominus)^n}{[M][L]^n} = K_1 K_2 \dots K_n \quad (8)$$

Zwykle we wzorach definiujących cząstkowe i sumaryczne stałe równowagi kompleksowania (1a do 4a i 5 do 8) pomijane jest stężenie odniesienia ($c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) a stężenia wolnych jonów metalu, liganda i poszczególnych kompleksów są traktowane formalnie jako wielkości bezwymiarowe, choć w rzeczywistości każde z nich ma wymiar mol dm^{-3} . W takiej konwencji, związek między stężeniem poszczególnych kompleksów a stężeniem wolnych jonów metalu i wolnego liganda podają uproszczone wyrażenia:

$$[ML] = \beta_1 [M][L] \quad (5a)$$

$$[ML_2] = \beta_2 [M][L]^2 \quad (6a)$$

$$[ML_3] = \beta_3 [M][L]^3 \quad (7a)$$

$$\dots$$

$$[ML_n] = \beta_n [M][L]^n \quad (8a)$$

Jest oczywistym, że na całkowite stężenie jonów metalu w roztworze (c_M) składa się suma stężenia wolnych jonów metalu $[M]$ oraz stężenie wszystkich kompleksów. Jeżeli w danym układzie tworzy się n kompleksów jednordzeniowych (jeden centralny jon metalu) z ligandem L , to wtedy:

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n] = \sum_{i=0}^n [ML_i] \quad (9)$$

Przy uwzględnieniu równań (5a) do (8a) otrzymujemy:

$$c_M = [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \beta_3 [M][L]^3 + \dots + \beta_n [M][L]^n =$$

$$= [M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n) = [M](1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i) \quad (9a)$$

Zatem stężenie nieskompleksowanych (wolnych) jonów metalu wyraża się ułamkiem o wartości zależnej od sumarycznych stałych trwałości obecnych w układzie związków kompleksowych i od stężenia liganda:

$$[M] = \frac{c_M}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n} \quad (9b)$$

Z kolei całkowite stężenie liganda jest równe sumie stężenia wolnego liganda $[L]$ oraz stężenia wszystkich kompleksów. Przy założeniu, że ligand nie bierze udziału w żadnych reakcjach ubocznych słuszne jest następujące równanie:

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots = [L] + \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots = [L] + [M] \sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^i \quad (10)$$

Z sumarycznych stałych trwałości kompleksów β_i korzysta się między innymi do wyznaczenia ułamka molowego i-tego kompleksu (ML_i) w roztworze i tym samym ułamka jonów metalu związanych w i-tym kompleksie:

$$\frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{\beta_i [M][L]^i}{[M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 \dots + \beta_n[L]^n)} = \frac{\beta_i [L]^i}{(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)} \quad (11)$$

Odpowiednio, ułamek molowy wolnych jonów metalu wynosi:

$$\frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{1}{(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)} \quad (12)$$

2. Wpływ reakcji ubocznych na stężenie wolnych jonów metali i ligandów.

Zarówno jony metalu jak i ligand wchodzi niekiedy w uboczne reakcje z różnymi cząsteczkami lub jonami znajdującymi się w roztworze. Ligand może ulegać protonowaniu lub reaguje z jonami innych metali. W rezultacie, rzeczywiste stężenie wolnego liganda $[L]$ przyjmuje różne wartości w roztworach o tym samym całkowitym stężeniu liganda c_L . Z kolei na stężenie wolnych jonów metalu wywiera wpływ obecność dodatkowego liganda (Y) kompleksującego jony metalu równolegle z badanym ligandem (L). Stan równowagi w głównej reakcji kompleksowania jonu metalu przez czynnik kompleksujący (L), której produktem jest kompleks jednordzeniowy (ML_n), opisuje w takich przypadkach tzw. warunkowa sumaryczna stała trwałości:

$$\beta'_n = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \quad (13)$$

$[M']$ oznacza tzw. pozorne stężenie wolnych jonów metalu, które nie zostały związane z ligandem L lecz są częściowo związane z ligandem Y. Natomiast $[L']$ oznacza pozorne stężenie wolnego liganda, który nie przereagował z jonem centralnym, M, lecz uczestniczy w kompleksach z innym kationem, B. W takich przypadkach pozorne stężenie wolnych jonów metalu $[M']$ opisuje wyrażenie:

$$[M'] = [M] + [MY] + [MY_2] + \dots = [M](1 + \gamma_1[Y] + \gamma_2[Y]^2 + \dots) = [M](1 + \sum_{i=1}^n \gamma_i [Y]^i) \quad (14)$$

gdzie symbol γ_i oznacza sumaryczne stałe trwałości dodatkowych kompleksów jonów metalu z ligandem Y.

Podobnie obliczane jest pozorne stężenie wolnego liganda $[L']$ niezwiązanego z jonem metalu M:

$$[L'] = [L] + [BL] + [B_2L] + \dots = [L] \left\{ 1 + \delta_1[B] + \delta_2[B]^2 + \dots \right\} = [L] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \delta_i [B]^i \right\} \quad (15)$$

gdzie symbol δ_i oznacza sumaryczne stałe trwałości dodatkowych kompleksów liganda L z kationem B.

Po podstawieniu prawej strony równań (14) i (15) do wyrażenia (13) definiującego warunkową sumaryczną stałą równowagi β'_n otrzymujemy:

$$\beta'_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n \left\{1 + \sum_{i=1}^n \gamma_i [Y]^i\right\} \left\{1 + \sum_{i=1}^n \delta_i [B]^i\right\}^n} \quad (16)$$

Stąd po uwzględnieniu równania (8) wynika związek między warunkową stałą trwałości β'_n w przypadku obecności reakcji ubocznych w rozważanym układzie a sumaryczną stałą trwałości β_n , właściwą dla kompleksu ML_n w roztworach, w których brak jakiejkolwiek reakcji ubocznej jonu metalu lub liganda:

$$\beta'_n = \frac{\beta_n}{\left\{1 + \sum_{i=1}^n \gamma_i [Y]^i\right\} \left\{1 + \sum_{i=1}^n \delta_i [B]^i\right\}^n} \quad (17)$$

lub

$$\log \beta'_n = \log \beta_n - \log \left\{1 + \sum_{i=1}^n \gamma_i [Y]^i\right\} - n \log \left\{1 + \sum_{i=1}^n \delta_i [B]^i\right\} \quad (17a)$$

2.1. Stężenie wolnego liganda w obecności jonów wodorowych w roztworze.

Jeżeli ligand reaguje z jonami wodorowymi w roztworze nie zawierającym jonów metalu, to między całkowitym stężeniem liganda (c_L) i stężeniem wolnego liganda ($[L]$) występuje następująca zależność:

$$c_L = [L](1 + [H^+]K_{1(L)} + [H^+]^2 K_{1(L)}K_{2(L)}) \quad (18)$$

Stąd:

$$[L] = \frac{c_L}{(1 + [H^+]K_{1(L)} + [H^+]^2 K_{1(L)}K_{2(L)})} \quad (18a)$$

Natomiast w obecności jonów metalu tworzących kompleks jednordzeniowy całkowite stężenie liganda opisuje wyrażenie:

$$c_L = [L] + \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + [H^+][L]K_1 + [H^+]_2[L]K_1K_2 \quad (19)$$

Jednak w warunkach dużego nadmiaru czynnika kompleksującego w stosunku do jonów metalu ($c_L \gg c_{M+z}$), ubytek stężenia liganda w wyniku kompleksowania można zaniedbać i równanie 19 ulega uproszczeniu. Stężenie wolnego liganda oblicza się wtedy z równania 18a. Należy zauważyć, że mniej niż 1% całkowitej ilości liganda ulega protonowaniu przy $pH \geq 2 + \log K_1$.

Tylko wówczas stężenie wolnego liganda można uznać za równe jego całkowitemu stężeniu: $[L] = c_L$, kiedy ligand nie ulega protonowaniu i jednocześnie stężenie jonów metalu w roztworze jest znacznie mniejsze niż czynnika kompleksującego. W innym przypadku, w szczególności wtedy, kiedy jony metalu i liganda występują w porównywalnych ilościach, konieczne jest wyznaczenie stężenia wolnego liganda na drodze doświadczalnej, na przykład z pomiaru potencjału odpowiedniej elektrody II rodzaju lub elektrody jonoselektywnej, względnie z pomiaru pH jeżeli pewna część liganda uczestniczy w reakcji z jonami wodorowymi (patrz równanie 18a). Przy tym zakres liniowej zależności potencjału stosowanej elektrody II rodzaju względnie elektrody jonoselektywnej od $\log[L]$ należy zawsze sprawdzić dla serii roztworów liganda o różnym pH lecz o stałej sile jonowej, bez obecności jonów metalu.

2.2. Hydroksokompleksy.

W reakcji ubocznej jonów metalu w roztworach wodnych mogą tworzyć się hydroksokompleksy. Niektóre wielowartościowe jony metali tworzą je nawet w roztworach kwaśnych. Nietrwałe są jedynie hydroksokompleksy jonów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

Przy założeniu obecności znacznego nadmiaru czynnika kompleksującego i małego stężenia wolnych jonów metalu uwzględnia się w obliczeniach równowagowych wyłącznie kompleksy jednordzeniowe. Wtedy stosunek stężenia wolnych jonów metalu ($[M]$) do całkowitego ich stężenia w roztworze (c_M) wynosi:

$$[M]/c_M = 1 + \beta_{1(OH)}[OH^-] + \beta_{2(OH)}[OH^-]^2 + \dots = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_{i(OH)}[OH^-]^i \quad (20)$$

Zwykle stała trwałości $\beta_{1(OH)}$ ma największą wartość. Przy takim warunku z równania 20 wynika, że stężenie hydroksokompleksów jest zanedbywalnie małe wtedy, kiedy $\log \beta_1 + \log [OH^-] \leq -2$. Oznacza to, że hydroksokompleksy jonów metali nie tworzą się praktycznie przy $pH \leq 14 - 2 - \log \beta_1$.

Jednak przy wyższych wartościach pH, w związku z równoległym udziałem jonów metalu w reakcji z jonami OH^- i z ligandem L, całkowite stężenie jonów metalu w roztworze opisuje wyrażenie:

$$\begin{aligned} c_M &= [M] + [ML] + \dots + [ML_n] + [M(OH^-)] + \dots + [M(OH^-)_n] = \\ &= [M] + \beta_1[M][L] + \dots + \beta_n[M][L]^n + \beta_{1(OH)}[M][OH^-] + \dots + \beta_{n(OH)}[M][OH^-]^n = \\ &= [M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i + \sum_{i=1}^n \beta_{i(OH)}[OH^-]^i \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Zatem stężenie wolnych jonów metalu wyraża się ułamkiem:

$$[M] = \frac{c_M}{\left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i + \sum_{i=1}^n \beta_{i(OH)}[OH^-]^i \right)} \quad (22)$$

Przez analogię, dla ogólnego przypadku ubocznej tworzenia kompleksów jonów metalu z anionem Y można napisać:

$$[M] = \frac{c_M}{\left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i + \sum_{i=1}^n \beta_{i(Y)}[Y]^i \right)} \quad (23)$$

3. Zależność potencjału odwracalnego półogniwa I rodzaju od stałych trwałości kompleksów jonów metali i stężenia czynnika kompleksującego w roztworze.

W badaniach jednordzeniowych kompleksów jonów metali, przy wyznaczaniu liczby koordynacyjnej i stałych trwałości stosowana jest często metoda potencjometryczna. Zasada tej metody polega na wyznaczeniu zmian potencjału półogniwa I rodzaju lub elektrody jonoselektywnej w stosunku do jonów metalu (tzw. elektrody wskaźnikowej), w serii roztworów o stałym całkowitym stężeniu tych jonów (c_M) i stopniowo rosnącym całkowitym stężeniu liganda (c_L).

Jest oczywistym, że stężenie wolnych jonów metalu w przypadku roztworu bez czynnika kompleksującego ($[M]_{L=0}$) jest równe ich całkowitemu stężeniu: $[M]_{L=0} = c_M$. Natomiast stężenie wolnych jonów metalu w obecności czynnika kompleksującego jednego rodzaju $[M]$ jest określone przez równanie 9b. Konsekwentnie, potencjał odwracalnego półogniwa I rodzaju w obu seriach roztworów o stałej sile jonowej, mierzony względem standardowego półogniwa wodorowego (SEW), opisuje wzór Nernsta w odpowiedniej postaci:

$$E_{M^{z+}/M;(L=0)} = E_{M^{z+}/M;(L=0)}^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln c_M \quad (24)$$

$$E_{M^{z+}/M;(L)} = E_{M^{z+}/M;(L)}^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_M}{(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)} \quad (25)$$

gdzie $E^{\ominus'}$ –formalny potencjał standardowy, c_M stężenie jonów metalu o wartościowości $z+$, traktowane formalnie jako wielkość bezwymiarowa po odniesieniu do jednostkowej wartości stężenia standardowego ($c^{\ominus}$), n – liczba elektronów ($\bar{e}$) biorących udział w elektrodowej reakcji red-oks. Ostatnie równanie (25) pokazuje, że o wartości potencjału równowagowego elektrody metalicznej w roztworze własnych jonów zawierającym czynnik kompleksujący decydują stałe trwałości tworzących się kompleksów i stężenie wolnego liganda.

Ponieważ współczynniki aktywności jonów w warunkach stałej siły jonowej zachowują stałą wartość, to stąd $E_{M^{z+}/M;(L=0)}^{\ominus'} = E_{M^{z+}/M;(L)}^{\ominus'}$ i z odjęcia równania (25) od równania (24) wynika bezpośrednio wartość zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej związanej z obecnością czynnika kompleksującego w roztworze:

$$\Delta E = E_{M^{z+}/M;(L=0)} - E_{M^{z+}/M;(L)} = \frac{RT}{nF} \ln(c_M/[M]) = \frac{RT}{nF} \ln(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i) \quad (26)$$

Stąd:

$$\frac{c_M}{[M]} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E\right) = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 \dots + \beta_n [L]^n = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \quad (26a)$$

Jak tego należało oczekiwać, równanie 26a ilustruje wpływ stałych trwałości kompleksów tworzących się w danym układzie i stężenia wolnego liganda na stosunek całkowitego stężenia jonów metalu do stężenia wolnych jonów tego metalu: $\frac{c_M}{[M]} = (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)$.

Jeżeli jon metalu obok kompleksu z ligandem L tworzy również kompleksy z innymi ligandami (np. Y), to wówczas stężenie wolnych jonów metalu jest opisane równaniem 22 lub 23. Potencjał półogniwa I rodzaju w takich roztworach (o stałej sile jonowej) opisuje równanie Nernsta w postaci:

$$E_{M^{z+}/M;(L)} = E_{M^{z+}/M;(L)}^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{M+z}}{(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i + \sum_{i=1}^n \beta_{i(Y)} [Y]^i)} \quad (27)$$

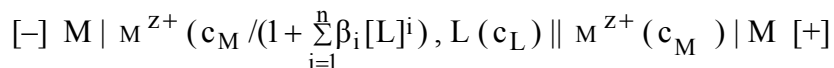
Przez odjęcie równania (27) od równania (24) uzyskujemy związek między stałymi równowagi kompleksów wszystkich typów, a przesunięciem potencjału elektrody metalicznej w roztworze zawierającym różne czynniki kompleksujące, w stosunku do potencjału danej elektrody w roztworze zawierającym nieskompleksowane jony metalu:

$$\Delta E = E_{M^{z+}/M;(L,Y=0)} - E_{M^{z+}/M;(L,Y)} = \frac{RT}{nF} \ln(c_M/[M]) = \frac{RT}{nF} \ln(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i + \sum_{i=1}^n \beta_{i(Y)} [Y]^i) \quad (28)$$

Zatem:

$$\frac{c_M}{[M]} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E\right) = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i + \sum_{i=1}^n \beta_i (Y) [Y]^i \quad (28a)$$

Warto zauważyć, że różnicę potencjałów półogniw opisanych równaniami (24) i (25) względnie równaniem (27) można określić 1) mierząc te potencjały względem takiego samego półogniwa odniesienia lub 2) mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa stężeniowego bez przenoszenia jonów:



Do wyznaczenia kolejnych całkowitych stałych trwałości kompleksów (β_i) na podstawie doświadczalnie określonych zmian potencjału półogniwa wskaźnikowego (ΔE) w roztworach o różnym znanym stężeniu wolnego liganda, obok metody numerycznej stosowana jest popularnie tzw. metoda graficzna zaproponowana przez Ledena [1, 2]. Spełniony musi być jednak warunek nadmiaru liganda w stosunku do jonów metalu w roztworze ($c_L \gg c_M$), a także niezależnie należy określić stężenie wolnego liganda. Może ono zostać wyznaczone bezpośrednio z pomiaru potencjału elektrody II rodzaju lub odpowiedniej elektrody jonoselektywnej, względnie pośrednio z pomiaru pH, jeżeli ligand ulega protonowaniu. W tym ostatnim przypadku często oblicza się stężenie wolnego liganda na podstawie literaturowych wartości stałych protonowania.

Zasada metody Ledena, która zostanie wykorzystana w części doświadczalnej, przy założeniu, że w układzie znajduje się jeden ligand będący w nadmiarze w stosunku do jonów metalu jest następująca. Po przekształceniu równania 26a do postaci:

$$\frac{[\exp(\frac{nF}{RT} \Delta E)] - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \beta_3 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^{n-1} \quad (29)$$

przeprowadza się analizę wartości wyrażenia występującego po lewej stronie powyższego równania w funkcji stopniowo rosnącego stężenia wolnego liganda, dla wszystkich badanych roztworów z serii $c_{M+Z} = \text{const}$, przy stałej sile jonowej. Ekstrapolowana do $c_L = 0$ początkowo liniowa część otrzymanej zależności przecina rzędną przy wartości stałej β_1 , a współczynnik kierunkowy stycznej w pobliżu tego punktu wyznacza wartość stałej β_2 .

Następnie oblicza się wartość wyrażenia:

$$\frac{[\exp(\frac{nF}{RT} \Delta E)] - \beta_1}{[L]^2} = \beta_2 + \dots + \beta_n [L]^{n-2} \quad (30)$$

i przez ekstrapolację do $c_L = 0$ wyznacza się wartość stałej trwałości β_2 , zaś β_3 wynika z nachylenia stycznej w pobliżu tego punktu. Postępowanie takie prowadzone jest aż do momentu, kiedy wyrażenie $\{[\exp(\frac{nF}{RT} \Delta E)] - \beta_{n-1}\} / [L]^n$ stanie się niezależne od stężenia ligandu ($[L]$), co dowodzi wyznaczenia stałej trwałości β_n kompleksu o maksymalnej liczbie koordynacyjnej [2].

Jeżeli stała trwałości jednego z kompleksów ML_j jest znacznie większa niż pozostałych $\beta_j[L_j]^j \gg \sum_{i=0}^n \beta_i[L_i]^i$ a w roztworze znajduje się nadmiar czynnika kompleksującego, to wówczas równania (25) i (26) ulegają uproszczeniu do postaci:

$$E_{M^{Z+}/M;(L)} = E_{M^{Z+}/M;(L)}^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln c_M - \frac{RT}{nF} \ln \beta_j [L_j]^j \quad (31)$$

$$\Delta E = E_{M^{Z+}/M;(L=0)} - E_{M^{Z+}/M;(L)} = \frac{RT}{nF} \ln(c_M/[M]) = \frac{RT}{nF} \ln(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i) \quad (32)$$

Na podstawie równania (32) można oszacować z dużym przybliżeniem wartość sumarycznej stałej równowagi β_j tworzenia najtrwalszego kompleksu. W zasadzie wystarczają wtedy dwa pomiary potencjału odwracalnej elektrody M^{+Z}/M : w roztworach bez i w obecności czynnika kompleksującego.

II. Wykonanie ćwiczenia: wyznaczenie stałych trwałości jednordzeniowych kompleksów $Ag(NH_3)^+$ i $Ag(NH_3)_2^+$ na podstawie pomiarów potencjału odwracalnego półogniwa srebrnego (Ag/Ag^+) przy wybranym analitycznym stężeniu jonów metalu w roztworach o stałej sile jonowej, bez i w obecności amoniaku.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałych trwałości kompleksów $Ag(NH_3)^+$ i $Ag(NH_3)_2^+$ tworzących się w roztworach $AgNO_3$ w buforze amonowym o $pH = 10$. Przy takim pH praktycznie nie ma w układzie hydroksokompleksów jonów Ag^+ , jako że dla $Ag(OH)$ i $Ag(OH)_2$ odpowiednio $\log \beta_1 = 2,3$, $\log \beta_2 = 3,6$ [1]. Zatem zgodnie z równaniem 9b, związek między stężeniem wolnych jonów srebra ($[Ag^+]$) a całkowitym stężeniem tych jonów w roztworze (c_{Ag^+}) przy danym stężeniu wolnego amoniaku $[NH_3]$ opisuje równanie:

$$[Ag^+] = c_{Ag^+} / (1 + \beta_{Ag(NH_3)^+} \cdot [NH_3] + \beta_{Ag(NH_3)_2^+} \cdot [NH_3]^2) = c_{Ag^+} / (1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i [NH_3]^i) \quad (33)$$

gdzie $\beta_{Ag(NH_3)^+}$ i $\beta_{Ag(NH_3)_2^+}$ to sumaryczne stałe trwałości wymienionych wyżej kompleksów.

Ponieważ amoniak równolegle ulega protonowaniu i jest wiązany w kompleks z jonami Ag^+ , to o stężeniu wolnego liganda ($[NH_3]$) może decydować zarówno stężenie jonów Ag^+ jak i pH roztworu. Jednak ubytek stężenia amoniaku związanego w kompleksach $Ag(NH_3)^+$ i $Ag(NH_3)_2^+$ jest zanedbywalnie mały wtedy, kiedy badany roztwór zawiera znaczny nadmiar amoniaku w stosunku do jonów Ag^+ . Stężenie wolnego amoniaku można wtedy łatwo obliczyć biorąc pod uwagę stałą równowagi jego protonowania $K_{NH_3} = [NH_4^+]/([NH_3] \cdot [H^+]) = 2 \cdot 10^9$ [1] i stężenie jonów wodorowych w badanym roztworze. Stąd $[NH_3] = c_{NH_3} / (1 + [H^+] \cdot K_{NH_3})$. Jest oczywiste, że badania równowagi kompleksowania jonów Ag^+ przez amoniak należy prowadzić przy stałym pH roztworu.

Podstawą dla określenia stałych trwałości kompleksów $Ag(NH_3)^+$ i $Ag(NH_3)_2^+$ jest wyznaczenie zmiany stężenia wolnych jonów Ag^+ po wprowadzeniu amoniaku (czynnika kompleksującego) do roztworów $AgNO_3$. Można tego dokonać na przykład na podstawie pomiarów potencjału odwracalnego półogniwa srebrnego (Ag/Ag^+) przy wybranym analitycznym stężeniu jonów metalu w roztworach o stałej sile jonowej, bez i w obecności amoniaku.

W pierwszym przypadku stężenie wolnych jonów srebra ($[Ag^+]$) w roztworze jest równe ich całkowitemu stężeniu (c_{Ag^+}) i zatem potencjał badanego półogniwa względem standardowej elektrody wodorowej (SEW) opisuje równanie Nernsta w postaci:

$$E_{Ag^+/Ag;([NH_3]=0)} = E_{Ag^+/Ag}^{\ominus} + 0,059 \log c_{Ag^+} \quad (34)$$

gdzie $E_{Ag^+/Ag}^{\ominus} = 0,796$ V to formalny potencjał standardowy.

Natomiast przy zastosowaniu roztworu $AgNO_3$ w buforze amonowym ($NH_3 + NH_4Cl$) następuje przesunięcie potencjału półogniwa srebrnego w kierunku mniej dodatnich wartości, ponieważ w wyniku tworzenia się kompleksów maleje stężenie wolnych jonów srebra ($[Ag^+]$) w stosunku do całkowitego stężenia jonów tego metalu (c_{Ag^+}). Po uwzględnieniu zależności między tymi stężeniami (33) w obecności amoniaku, potencjał półogniwa Ag/Ag^+ względem SEW opisuje następujące równanie:

$$\begin{aligned} E_{Ag^+/Ag;([NH_3])} &= E_{Ag^+/Ag}^{\ominus} + 0,059 \log [Ag^+] = \\ &= E_{Ag^+/Ag}^{\ominus} + 0,059 \log c_{Ag^+} / (1 + \beta_{Ag(NH_3)^+} \cdot [NH_3] + \beta_{Ag(NH_3)_2^+} \cdot [NH_3]^2) \end{aligned} \quad (35)$$

Z odjęcia stronami równania (35) od (34) wynika, że przesunięcie potencjału badanego półogniwa związane z obecnością amoniaku jako czynnika kompleksującego wynosi:

$$\begin{aligned} \Delta E_{Ag^+/Ag} &= E_{Ag^+/Ag;([NH_3]=0)} - E_{Ag^+/Ag;([NH_3])} = 0,059 \log (c_{Ag^+} / [Ag^+]) = \\ &= 0,059 \log (1 + \beta_{Ag(NH_3)^+} \cdot [NH_3] + \beta_{Ag(NH_3)_2^+} \cdot [NH_3]^2) \end{aligned} \quad (36)$$

Odczynniki

0,05 mol/dm³ $AgNO_3$ (25 cm³), 0,5 mol/dm³ roztwór amoniaku (100 cm³),
0,1 mol/dm³ NH_4NO_3 (50 cm³), 0,5 M roztwór KNO_3 (50 cm³).

Metodyka

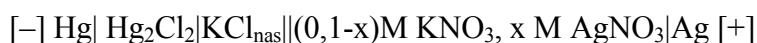
A. Pomiar potencjału półogniwa Ag/Ag^+ w roztworach bez i w obecności amoniaku

1. Sporządzamy serie roztworów (25 cm³) zawierających stałe całkowite stężenie $AgNO_3$, (z zakresu 0,0005 mol/dm³ do 0,005 mol/dm³) przy stopniowo rosnącym całkowitym stężeniu amoniaku, od 0,005 mol/dm³ lub od 0,05 mol/dm³ do 0,3 mol/dm³ w buforze amonowym o pH = 10, przy stałej sile jonowej, $I = 0,1$.

Znając wartość stałej protonowania amoniaku ($K_{NH_3} = 2 \cdot 10^9$) korzystamy z zależności: $\log([NH_4^+]/[NH_3]) = \log K_{NH_3} + \log[H^+]$ dla obliczenia stosunku stężenia soli amonowej i amoniaku w buforze amonowym. Aby osiągnąć pH = 10 stosunek tych stężeń musi być równy $[NH_4^+]/[NH_3] = 0,2$, czyli $[NH_4^+] = 0,2 \cdot [NH_3]$. Stałą siłę jonową we wszystkich roztworach zapewnia odpowiedni dodatek KNO_3 , nie wywierający wpływu na stan równowagi badanego układu.

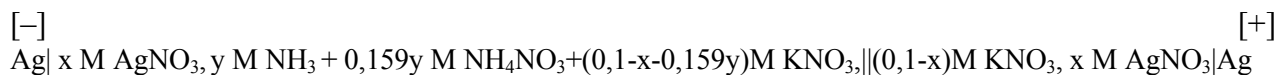
Ponadto przygotowujemy roztwory $AgNO_3 + KNO_3$ o sile jonowej $I = 0,1$, zawierające jony Ag^+ o takim samym stężeniu jak w seriach z amoniakiem.

2. Zestawiamy ogniwa, wprowadzając elektrodę srebrną (świeżo oczyszczoną przez polerowanie) i nasycone półogniwo kalomelowe zaopatrzone w klucz elektrolityczny (0,1 mol/dm³ KNO₃) do kolejnych (termostatowanych) badanych roztworów o stałym stężeniu jonów Ag⁺, odpowiednio bez i z dodatkiem amoniaku o rosnącym stężeniu:



Dzięki zastosowaniu klucza elektrolitycznego eliminujemy potencjał dyfuzyjny. Po ustaleniu się stanu równowagi w obu układach (przy T = 298K) wykonujemy pomiary potencjału półogniwa Ag/Ag⁺ względem półogniwa kalomelowego korzystając z woltomierza o oporze wewnętrznym rzędu 10¹² Ω.

Uwaga: W związku z zastosowaniem takiego samego półogniwa odniesienia w obu wyżej wymienionych ogniwach, wynikająca z danych doświadczalnych różnica potencjałów półogniwa Ag/Ag⁺ w roztworze o danym stężeniu jonów Ag⁺, bez i w obecności amoniaku: $\Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}([\text{NH}_3]=0) - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}([\text{NH}_3])$ jest równa sile elektromotorycznej odpowiedniego ogniwa stężeniowego bez przenoszenia jonów:



Alternatywnie można zatem zestawić ogniwo stężeniowe według podanego wyżej schematu i wykonać pomiary jego siły elektromotorycznej.

B. Opracowanie wyników, wyznaczenie stałych trwałości kompleksów jonów srebra z amoniakiem:

1. Obliczamy różnicę potencjałów półogniwa Ag/Ag⁺ w roztworze bez i w obecności amoniaku $\{ \Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}([\text{NH}_3]=0) - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}([\text{NH}_3]) \}$ i przystępujemy do wyznaczenia kolejnych stałych trwałości kompleksów jonów Ag⁺ z amoniakiem: $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]/([\text{Ag}^+][\text{NH}_3])$ oraz $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2)$.

Wobec dużego nadmiaru amoniaku w stosunku do stężenia jonów Ag⁺ w badanych roztworach o pH = 10 przyjmujemy, że stężenie wolnego amoniaku jest określone wyłącznie przez równowagę jego protonowania i wynosi:

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} / (1 + [\text{H}^+] \cdot K_{\text{NH}_3} = c_{\text{NH}_3} / (1 + 10^{9,3-K_{\text{NH}_3}}) = c_{\text{NH}_3} / (1 + 0,2).$$

Stosując przedstawioną wyżej metodę Ledena [1] przekształcamy równanie (36) do postaci:

$$\frac{(\exp \frac{\Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{0,0256}) - 1}{[\text{NH}_3]} = \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{NH}_3] \quad (37)$$

Stwierdzamy, że wartość wyrażenia występującego po lewej stronie równania (37) jest liniową funkcją stężenia wolnego amoniaku w roztworze. Jest to zgodne z przewidywaniem, ponieważ w badanym układzie występują tylko dwa rodzaje kompleksów. Otrzymaną liniową zależność opisuje

równanie $y = ax + b$, gdzie $y = \{(\exp \frac{\Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{0,0256}) - 1\} / [\text{NH}_3]$; $x = [\text{NH}_3]$; $b = \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+}$, $a = \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$.

Korzystając z metody regresji liniowej, z parametru b określonego przez punkt przecięcia linii prostej (przechodzącej przez punkty pomiarowe) z osią rzędnych przy $[\text{NH}_3] = 0$ wyznaczamy bezpośrednio wartość stałej trwałości $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+}$. Z kolei ze współczynnika kierunkowego prostej

(a) wynika wartość stałej trwałości $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$.

2. Biorąc pod uwagę wyznaczone wartości stałych trwałości kompleksów $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ i $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, przy uwzględnieniu wzorów 11 i 12 obliczamy ułamki molowe jonów metalu związanych w obu tych kompleksach w kolejnych badanych roztworach:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{c_{\text{Ag}^+}} = \frac{\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot [\text{NH}_3]}{1 + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot [\text{NH}_3] + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{NH}_3]^2} \quad (38)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c_{\text{Ag}^+}} = \frac{\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{NH}_3]^2}{1 + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot [\text{NH}_3] + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{NH}_3]^2} \quad (39)$$

Ponadto korzystając z równania 36 obliczamy stosunek całkowitego stężenia jonów metalu (c_{Ag^+}) do stężenie wolnych jonów srebra ($[\text{Ag}^+]$):

$$\left(\exp \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag};([\text{NH}_3]=0)} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag};([\text{NH}_3])}}{0,0256} \right) = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{[\text{Ag}^+]} \quad (40)$$

co pozwala to na prześledzenie wpływu stężenia czynnika kompleksującego na stężenie wolnych jonów Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{\left(\exp \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag};([\text{NH}_3]=0)} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag};([\text{NH}_3])}}{0,0256} \right)} = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{(1 + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \cdot [\text{NH}_3] + \beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{NH}_3]^2)} \quad (40a)$$

Wykonujemy wykres obrazujący zależność ułamków molowych wolnych jonów Ag^+ oraz kompleksów $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ i $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ od logarytmu ze stężenia amoniaku.

Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiamy w tabelach

roztwór c_{Ag^+}	SEM $_{([\text{NH}_3]=0)}$	$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag};([\text{NH}_3]=0)}$

roztwór AgNO_3 + NH_3 c_{Ag^+} + c_{NH_3}	SEM $_{([\text{NH}_3])}$ [V]	$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag};([\text{NH}_3])}$ [V]	$\Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ [V]	$\frac{\Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{[\text{NH}_3]} - 1$ $\left(\exp \frac{\Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{0,0256} \right) - 1$	stężenie $[\text{mol dm}^{-3}]$		
					Ag^+	$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Literatura uzupełniająca

1. J. Inczedy, Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1979
2. Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych, praca zbiorowa, red. Z. Galus, PWN, Warszawa 1979