

# Considerații privind calculul concentrațiilor speciilor ligand $\text{o}_i$ complex în echilibre de complexare

## IO nouă relație de calcul a concentrației de ligand în soluții ale complexelor cu cifră maximă de coordinare ( $\text{ML}_n$ )

VLAD CHIRIAC<sup>1</sup>, **VERONICA CHIRIAC**, CODRUPA COFAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universitatea de Vest din Timișoara, Facultatea de Chimie-Biologie-Geografie, Catedra de Chimie Analitică și Anorganică, Str. Pestalozzi, Nr. 16, 300115, Timișoara, România

<sup>2</sup> Universitatea de Medicină și Farmacie "Victor Babeș" Timișoara, Facultatea de Farmacie, Piața Eftimie Murgu, Nr. 3, 300041, Timișoara, România

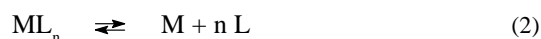
*While treating, from the quantitative point of view, the dissociation equilibria of  $\text{ML}_n$  complexes, we propose to take into consideration for computation of the free ligand concentration,  $[L]$ , only the first two dissociation steps. The new equation derived in this paper was verified for the system  $\text{Hg}^{2+} + I$  ( $n = 4$ ), by comparing with the commonly used relation.*

**Keywords:** complexation equilibrium, ligand concentration, complex species  $\text{ML}_n$

În conținutul unor tratate [1,2] și al cursurilor universitare [3,4], se propune pentru calculul concentrației ligandului liber  $[L]$  în echilibru cu complexul  $\text{ML}_n$  (în care  $M$  - este un metal), folosirea ecuației:

$$[L] = n^{n+1} \frac{C_M}{\beta_n} \quad (1)$$

în care  $C_M$  este concentrația analitică a cationului, iar  $\beta_n$  reprezintă constanta globală de formare a complexului  $\text{ML}_n$ , respectiv constanta de echilibru a echilibrului global de disociere a speciilor complexe  $\text{ML}_n$ :



$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (3)$$

Constanta  $\beta_n$  depinde de constantele de echilibru ( $K_i$ ) ale speciilor intermediare, conform ecuației:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (4)$$

Utilizarea relațiilor de calcul (1) și (4) este bazată însă pe două ipoteze incorecte, și anume:

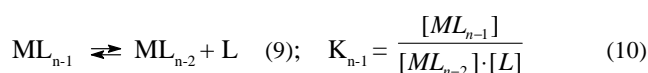
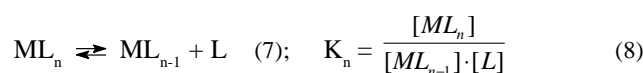
$$[M] = \frac{[L]}{n} \quad (5)$$

$$\text{și} \quad [\text{ML}_n] = C_M - [M] \approx C_M \quad (6)$$

Din lucrare se deduce o expresie mai riguroasă pentru calculul concentrației ligandului liber, cu exemplificare pentru cazul echilibrului de formare a complexului  $\text{Hg}_4^{2+}$ .

### Rezultate și discuții

De fapt, disocierea speciilor complexe  $\text{ML}_n$  are loc într-o succesiune de etape, similar cu disocierea unui acid poliprotic, H<sub>n</sub>A. Concentrația ligandului liber (aici analogul ionului H<sup>+</sup>) este determinată doar de prima sau de cel mult de primele două trepte de disociere:



unde  $K_n$  și  $K_{n-1}$  sunt constantele de echilibru care intervin și în ecuația (4).

Într-o asemenea soluție, putem considera următoarea aproximație pentru concentrația cationului metalic:

$$C_M \approx [\text{ML}_n] + [\text{ML}_{n-1}] + [\text{ML}_{n-2}] \quad (11)$$

Evident, concentrația totală a ligandului liber, rezultată din cele două echilibre (7) și (9), este:

$$[L] = [L]_{(7)} + [L]_{(9)} = [\text{ML}_{n-1}] + [\text{ML}_{n-2}] \quad (12)$$

După substituții corespunzătoare, se obține:

$$\begin{aligned} [L] &= C_M - [\text{ML}_n] = C_M \times \left( \frac{1 + K_{n-1} \cdot [L]}{1 + K_{n-1} \cdot [L] + K_{n-1} \cdot K_n \cdot [L]^2} \right) = \\ &= C_M \times \left[ \frac{1 + K_{n-1} \cdot [L]}{1 + K_{n-1} \cdot [L] \cdot (1 + K_n \cdot [L])} \right] \quad (13) \end{aligned}$$

Analiza ecuației (13) sugerează pentru calcule practice următoarele posibilități de simplificare:

- Pentru a neglija contribuția echilibrului (9) la concentrația ligandului liber, trebuie îndeplinită următoarea condiție:

$$K_{n-1} \times [L] = \frac{[\text{ML}_{n-1}]}{[\text{ML}_{n-2}]} \geq 10^2 \quad (14)$$

În acest caz, ecuația (13) se simplifică astfel:

\* vchiriac@cbg.uvt.ro,

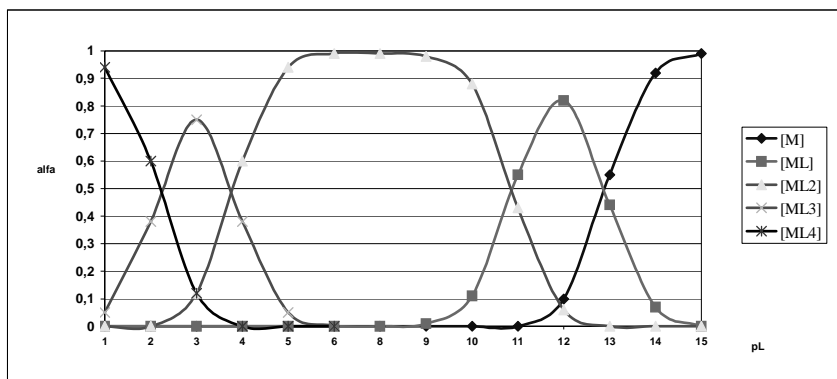


Fig. 1. Diagrama  $\alpha_i = f(pL)$  de distribuție a speciilor în diferite echilibre de complexare, pentru sistemul  $Hg^{2+} + I^-$  ( $n=4$ ). Constantele de echilibru:  $K_1 = 10^{12.9}$ ;  $K_2 = 10^{10.9}$ ;  $K_3 = 10^{3.8}$ ;  $K_4 = 10^{2.2}$  conform [5]; cazul concentrației  $C_{Hg^{2+}} = 10^{-1} M$

$$[L] = C_M \times \left[ \frac{K_{n-1} \cdot [L]}{K_{n-1} \cdot [L] \cdot (1 + K_n \cdot [L])} \right] = C_M \times \left( \frac{1}{1 + K_n \cdot [L]} \right) \quad (15)$$

- Pentru a neglija, de asemenea, prima treaptă de disociere a complexului  $ML_n$ , trebuie să se realizeze condiția:

$$K_n \times [L] = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}]} \geq 10^2 \quad (16)$$

În acest caz, forma simplificată a ecuației (13) devine:

$$[L] = C_M \times \left( \frac{1}{K_n \cdot [L]} \right) \quad (17)$$

În acest mod, expresia finală propusă pentru calculul concentrației  $[L]$  este foarte simplă:

$$[L] = \sqrt{\frac{C_M}{K_n}} \quad (18)$$

-Conform demonstrației prezentate, rezultă că, pentru a neglija ambele trepte din disocierea complexului, se cer satisfăcute simultan următoarele două condiții:

$$pC_M \geq pK_n + 4 \quad (19)$$

$$\text{și } K_{n-1} \geq K_n \quad (20)$$

În cele ce urmează, ne propunem să evidențiem cât de importantă este eroarea comisă folosind ecuațiile (1) și (4) recomandate curent în literatură. Diferențele care apar se pot aprecia considerând datele pentru echilibrul de complexare  $Hg^{2+} + I^-$  ( $n=4$ ,  $K_1 = 10^{12.9}$ ;  $K_2 = 10^{10.9}$ ;  $K_3 = 10^{3.8}$ ;  $K_4 = 10^{2.2}$  [5]) și alegând o concentrație cationică  $C_{Hg^{2+}} = 10^{-1} M$ .

Utilizând ecuațiile (1) și (2) din literatură, se obțin valori care nu corespund cu realitatea:

$$[I^-] = \sqrt[5]{\frac{4 \cdot 10^{-1}}{10^{12.9} \cdot 10^{10.9} \cdot 10^{3.8} \cdot 10^{2.2}}} = 9,1 \times 10^{-7} M; \quad (21)$$

$pI_f = 6,04$  (valoare falsă)

Cu ecuațiile corectate deduse mai sus, și respectând condițiile (19) și (20), deoarece  $K_3 = 10^{3.8} > K_4 = 10^{2.2}$ , iar  $pC_M = 1 < -2,2 + 4 = 1,8$ , rezultă din calcul cu totul alte valori:

$$[I^-] = \frac{-(K_4)^{-1} + \sqrt{(K_4)^{-2} + 4 \cdot (K_4)^{-1} \cdot C_M}}{2} = \frac{-10^{-2.2} + \sqrt{10^{-4.4} + 4 \cdot 10^{-3.2}}}{2} = 2,2 \times 10^{-2} M \quad (22)$$

$pI_f = 1,65$  - valoare care corespunde cu realitatea (adevărată).

Pentru rezultatele obținute s-au folosit notațiile  $pI_f$  și  $pI_t$  pentru valoarea falsă (false) și adevărată (true).

Din diagrama din figura 1 reprezentând distribuția speciilor  $\alpha_i = f(pL)$ , se observă că, pentru valorile incorecte ( $pI_f$ ) pentru concentrațiile ionului ligand (ionul de iod), complexul  $ML_4$  nu ar exista efectiv în acest sistem, deoarece  $\alpha_4 \ll 1$ . Mai mult decât atât, chiar și specia complexă  $ML_3$  ar trebui să fie practic disociată ( $\alpha_3 \ll 1$ ), ceea ce nu este posibil pentru un raport  $C_L / C_M = 4$ . Calculând valorile corecte ( $pI_t$ ) ale concentrațiilor ligandului, specia predominantă în sistem este complexul cu cifră maximă de coordinare,  $[HgI_4]^{2-}$ , un fapt care este conform cu realitatea.

### Concluzii

Considerând ca determinante doar primele două etape ale procesului de disociere a complexului de tip  $ML_n$ , s-a dedus o relație de calcul simplificată pentru concentrația ligandului liber, cu o aproximație mai bună decât expresia folosită în mod curent în echilibrele de complexare.

Valabilitatea relației propuse a fost verificată pentru sistemul  $Hg^{2+} + I^-$  ( $n=4$ ), pe baza datelor din literatură pentru constantele de echilibru pentru echilibre intermediare, alegând pentru concentrația cationului valoarea  $C_{Hg^{2+}} = 10^{-1} M$ . Spre deosebire de valoarea falsă pe care o furnizează relațiile utilizate curent pentru calculul concentrației ligandului,  $[I^-]$ , aplicând noua ecuație stabilită în lucrare s-a calculat o valoare  $pI = 1,65$ , concordantă cu diagrama de distribuție a speciilor, care ilustrează existența complexului cu cifră de coordinare maximă,  $HgI_4^{2-}$ , ca specie predominantă în sistem.

### Bibliografie

1. LITEANU, C., HOPÂRTEAN, E., Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ediția a 6-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 96; 283; 529-535
2. IANSON, E.L., PUTININ, E.K., Theoretical Basis of Analytical Chemistry, Izd. Vyshaya Shkola, Moscow, 1980, p. 111
3. JULEAN, I., ROTĂRESCU A., Chimie analitică, Ed. Mirton, Timișoara, 1998, p. 93
4. TIPA, D., Chimie analitică cantitativă. Titrimetrie, Ed. Mirton, Timișoara, 1998, p. 23, 95, 129
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 77th Edition, 1997, §8.42

Întrată în redacție: 2.07.2006