Metode za odreђivanje konstanti stabilnosti

Reakcije protonovanja liganda i obrazovanja kompleksa dovode do izmene koligativnih osobina rastvora (apsorpcije, elektrodnog potencijala, koeficijenta raspodele, inteziteta rasute svetlosti, elektroforetske pokretljivosti itd.). Eksperimentalne metode koje se koriste za odreђivanje konstanti protonovanja i konstanti stabilnosti kompleksa se zasnivaju na merenju nekih od koligativnih osobina. U zavisnosti koja se koligativna osobina odreђuje sve eksperimentalne metode se mogu podeliti na:

-elektrohemijske metode,

-spektrofotometrijske metode,

-polarografske metode,

-metode zasnovane na jonskoj izmeni,

-metode zasnovane na ekstrakciji,

-metode zasnovane na merenju rastvorljivosti,

-NMR metode,

-EPR metode (Elektronska Paramagnetna Rezonanca),

-kinetičke metode i

-ostale metode.

Da bi se na osnovu eksperimentalnih podataka (pH rastvora, EMS, apsorbance i dr.) odredile konstante protonovanja liganda i konstante stabilnosti kompleksa potrebno je dobijene eksperimentalne rezultate obraditi matematičkim metodama.

Polazeći od toga koja je tehnika merenja upotrebljena i kakav je prilaz obradi eksperimentalnih podataka matematičke metode se mogu podeliti u dve grupe:

Metode kod kojih tehnika merenja nije od opredeljujućeg uticaja već se zasnivaju na opštem razmatranju ravnoteža u kompleksirajućim sredinama. U ove metode ubrajaju se: Bjerrum-ova, Leden-ova, Froneus-ova i Jobb-ova metoda.

Metode koje pri obradi eksperimentalnih podataka koriste veličine specifične za primenjenu tehniku merenja.

**Elektrohemijske metode**

Elektrohemijske metode za razliku od ostalih metoda su potpuno nezavisne. Koriste se pod predpostavkom konstantnog koeficijenta aktivnosti, što se relativno lako obezbeђuje pogodnim izborom eksperimentalnih uslova. Konstantnost koeficijenta aktivnosti se najčešće postiže upotrebom odgovarajuće jonske sredine rastvora.

U elektrohemijske metode spadaju potenciometrijske, polarografske, voltametrijske, konduktometrijske i kulometrijske metode. Potenciometrijske metode se mogu podeliti na direktnu potenciometriju i potenciometrijsku titraciju. Pri direktnoj potenciometriji priprema se rastvor sa odgovarajućom koncentracijom jona metala i liganda za svako merenje potencijala. Kod potenciometrijskih titracija meri se promena potencijala indikatorske elekrtode sa promenom sastava rastvora pri dodatku titracionog reagensa. Metode potenciometrijskih titracija se najčešće koriste u ispitivanju ravnoteža protonovanja, hidrolitičkih reakcija i kompleksiranja. Ovi procesi su praćeni promenom koncentracija prisutnih jonskih vrsta što se odražava na vrednosti merenih potencijala. Kod potenciometrijskih titracija mogu se pratiti promene koncentracije metalnog jona, koncentracije liganda i promene koncentracije vodoničnog jona. Za praćenje promene koncentracije metalnog jona i koncentracije liganda nepohodno je koristiti jon selektivne elektrode. Meђutim, nepostojanje pogodnih jon selektivnih elektroda za sve metalne jone i ligande koji se koriste pri kompleksiranju ovaj način neposrednog praćenja promene koncentracije metalnog jona i koncentracije liganda se reђe koristi. Procesi protonovanja liganda, hidrolitičke reakcije i procesi kompleksiranja su praćeni povećanjem ili smanjenjem koncentracije vodoničnog jona u rastvoru. Ta činjenica omogućava posredno praćenje promene koncentracija metalnog jona, liganda i nagraђene vrste u rastvoru na osnovu merenja pH rastvora.

Za merenje koncentracije vodoničnih jona u rastvoru mogu se koristiti vodonična elektroda, hinhidronova, staklena elektroda i dr. u kombinaciji sa referentnom elektrodom kao što je zasićena kalomelova elektroda ili Ag/AgCl elektroda. Danas najčešće primenjivana elektroda je staklena jer ima niz prednosti nad vodoničnom i hinhidronovom elektrodom. Prednost staklene elektrode je što se potencijal elektrode relativno brzo uspostavlja, u sistem koji se ispituje ne unose se strane supstance i tačnost merenja je velika. Nedostaci staklene elektrode su: smanjena tačnost merenja u jako kiselim i jako alkalnim rastvorima, veliki unutrašnji otpor i nemogućnost korišćenja na temperaturama koje se znatno razlikuju od sobne temperature.

Potencijal staklene elektrode je direktno proporcionalan koncentraciji vodoničnih jona u rastvoru:

 (1.4.)

gde je E0 standardni potencijal elektrode, Q = RTln10/F, Nerst-ov faktor elektrode a Ej je difuzioni potencijal.

Potenciometrijsko odreђivanje završne tačke titracije, E0 i Ej

Tačka ekvivalencije kod kiselinsko-baznih titracija može se odrediti primenom različitih metoda, kao što su: metoda prevojne tačke, prvog i drugog izvoda titracione krive, Gran-ova metoda i dr.94 Metode prevojne tačke i prvog i drugog izvoda titracione krive mogu se uspešno koristiti kod kiselo-baznih titracija gde postoji simetričnost krive potencijala u funkciji od zapremine baze. U slučaju kada dolazi do odstupanja od simetričnosti (usled graђenja kompleksa u rastvoru izmeђu metalnog jona i liganda ili hidrolize metalnog jona) koristi se Gran-ova metoda za odreђivanje završne tačke titracije. Ova metoda ima odreђenih prednosti u odnosu na ostale metode. Osnovne prednosti su: nije potrebno poznavati apsolutnu vrednost koncentracije vodoničnog jona u rastvoru odnosno, nije potrebna kalibracija elektrodnog sistema (što je u klasičnim pH-metrijskim merenjima neizbežno) dovoljno je samo da očitana elektromotorna sila sprega bude srazmerna sa pH rastvora, može da se koristi za odreђivanje završne tačke titracije i u rastvorima u kojima metalni jon gradi kompleksna jedinjenja ili hidrolizuje, nije potreban veliki broj merenja niti je neophodno da se ova merenja vrše u blizini tačke ekvivalencije.

Osnovni princip Gran-ove metode može se ilustrovati na primeru titracije jake kiseline jakom bazom. Ako se odreђena zapremina, V0, jake kiseline, koncentracije Ck, titruje sa jakom bazom koncentracije Cb u galvanskoj ćeliji tipa

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| (-) referentna  elektroda | titracioni rastvor | staklena  elektroda (+) |

Elektromotorna sila EMS, ove ćelije data je izrazom (1.4.) pri čemu E označava EMS sprega a E0 je konstanta koja obuhvata standardni potencijal staklene i referentne elektrode. Koncentracija vodoničnih jona, posle dodavanja zapremine Vb jake baze, data je izrazom

 (1.5.)

U tački ekvivalencije je:

 (1.6.)

gde je Ve zapremina baze potrebna za neutralizaciju kiseline. Zamenom Ck u izraz (1.5.) dobija se

 (1.7.)

Kako je

 (1.8.)

gde je aH i fH aktivitet i koeficijent aktiviteta vodoničnih jona, onda se iz izraza (1.7.) i (1.8.) dobija:

 (1.9.)

odnosno

 (1.10.)

Ukoliko se umesto pH meri potencijal staklene elektrode E izraz (1.10.), uzimajući u obzir izraz (1.4.), ima sledeći oblik

 (1.11.)

Pošto su u većini slučajeva veličine E0, Ej, fH i Cb konstantne u toku titracije to se izraz (1.11.) može napisati

 (1.12.)

pri čemu je k = -E0 - Ej i k1 = fH Cb. Uvoђenjem vrednosti 59,16 mV za 2,3RT/F (na 25oC) i izostavljanjem konstante k, jer ona ne utiče na presek Gran-ove krive sa apscisnom osom, izraz (1.12.) dobija još jednostavniji oblik

 (1.13.)

Posle završne tačke titracije koncentracija OH- jona data je izrazom

 (1.14.)

kombinacijom izraza (1.14.) sa izrazom (1.6.) dobija se izraz za koncentraciju OH- jona

 (1.15.)

Pošto se koncentracija vodoničnog jona može izračunati iz jednačine

 (1.16.)

gde je Kw konstanta jonskog proizvoda vode, to se zamenom CH u izrazu (1.8) i daljom transformacijom izraza (1.15.) dobijaju izrazi koji služe za odreђivanje tačke ekvivalencije iz drugog dela titracione krive, tj. posle tačke ekvivalencije

 (1.17.)

odnosno ako se meri potencijal staklene elektrode

 (1.18.)

Ako su fH, E0, Ej i Kw u toku titracije konstantne veličine onda su izrazi (1.10., 1.11., 1.17, i 1.18.) linearne funkcije zapremine dodate baze.

Pri crtanju Gran-ovog dijagrama na apscisu se nanosi zapremina dodate baze, a na ordinatu (V0 + Vb) 10-pH ili (V0 + Vb) 10E/69,16 pre tačke ekvivalencije, a posle tačke ekvivalencije na ordinatu se nanosi (V0 + Vb) 10pH ili (V0 + Vb) 10-E/69,16. Na primeru potenciometrijske titracije 25,0 cm3 95,0 mmol/dm3 HNO3 sa 125,9 mmol/dm3 NaOH (tabela 1P[[1]](#footnote-1)\* ) date su prave Gran-ovog dijagrama u kiseloj i baznoj oblasti, tj. pre i posle tačke ekvivalencije koje seku apscisu u istoj tački (slika 1.9.)



*Slika 1.9. Gran-ov dijagram za potenciometrijsku titraciju jake kiseline (95,0 mmol/dm3 HNO3) sa jakom bazom (125,9 mmol/dm3 NaOH)*

Pri titracijama rastvora sa visokim koncentracijama H+ ili OH- jona i u slučajevima kada se titracija izvodi pri promenljivoj jonskoj jačini, početne tačke odstupaju od prave Gran-ovog dijagrama. U takvim slučajevima završna tačka titracije se odreђuje iz završnog dela titracije gde sve tačke leže na pravoj liniji. Do odstupanja od prave linije Gran-ovog dijagrama dolazi i u slučajevima kada se titruje rastvor koji sadrži metalni jon koji gradi sa prisutnim ligandom kompleksna jedinjenja ili sam hidrolizuje. U takvim slučajevima u početnom delu titracije tačke leže na pravoj Gran-ovog dijagrama dok kad hidroliza ili kompleksiranje počne tačke odstupaju od prave (slika 1.10.). Iz tog razloga završna tačka titracije se odreђuje iz tačaka koje leže na pravolinijskom delu Gran-ovog dijagrama. Na slici 1.10. prikazan je Gran-ov dijagram potencimetrijske titracije 5,98 mmol/dm3 Fe(III)-jona sa 56,19 mmol/dm3 NaOH u 0,5 mol/dm3 (Na)NO3. (tabela 2P.)



*1.10. Gran-ov dijagram za potenciometrijsku titraciju 5,98 mmol/dm3 Fe(III)-jona sa 56,19 mmol/dm3 NaOH u 0,5 mol/dm3 (Na)NO3*

Za svaku potenciometrijsku titraciju u cilju odreђivanja pH neophodno je odrediti E0 i Ej sistema. Ovo odreђivanje se vrši iz razloga što E0 zavisi od starosti elektrode, oblasti pH u kojoj se ona koristi, kao i načina rukovanja elektrodom u toku izvoђenja eksperimenta.

Odreђivanje E0 i Ej može se vršiti iz posebne titracije i to tako da se titruje jaka kiselina jakom bazom. Ova titracija se zove još i “E0-titracija” i ona se sastoji iz dva dela: u prvom delu odreђuje se Ej a u drugom E0 . Za odreђivanje Ej titruje se ~ 0,1 mol/dm3 rastvor jake kiseline jakom bazom. Pri tome se meri zavisnost elektromotorne sile sprega, E u funkciji od zapremine baze, Vb. Pod predpostavkom da je pH ≤ 9 može se uzeti da je

 (1.19.)

gde je j konstanta koja karakteriše jonsku sredinu, pa se iz jednačine (1.4.) dobija

 (1.20.)

Poznavajući koncentraciju vodonikovih jona, posle svakog dodavanja baze, i mereni potencijal crta se grafik E0’ = E - Q log[H+] u funkciji od [H+] . Nagib dobijene prave ima vrednost j. U drugom delu titracije titruju se razblaženi rastvori jake kiseline (0,001 - 0.01 mol/dm3) pa se iz jednačine (1.20.) izračunava E0 (s obzirom da su sve veličina poznate). Kao najbolja vrednost uzima se srednja vrednost izračunatih vrednosti E0 iz više titracija.

Pri izučavanju kompleksiranja ili hidrolize metalnog jona, potenciometrijska titracija se izvodi u prisustvu visoke koncentracije osnovnog elektrolita i niske koncentracije jake kiseline pa se može uzeti da je j ≈ 0 tako da formula (1.20.) dobija oblik

 (1.21.)

Za odreђvanja E0 najčešće nije potrebno vršiti posebnu potenciometrijsku titraciju jake kiseline jakom bazom već se mogu iskoristiti tačke na samom početku titracione krive gde još ne nastupa kompleksiranje ili hidroliza metalnog jona. U ovom slučaju E0 se odreђuje u prvom delu titracije kao presek linije E - Q log[H+] = f( [H+] ) sa ordinatom (slika 1.11.)



*1.11. Odreђivanje E0 pri potenciometrijskoj titraciji 5,98 mmol/dm3 Fe(III)-jona sa 56,19 mmol/dm3 NaOH u 0,5 mol/dm3 (Na)NO3*

Kada se odredi E0, može se izračunati koncentracija vodoničnih jona iz izmerenog potencijala E, iz jednačine

 (1.22.)

gde je h koncentracija slobodnih vodoničnih jona u rastvoru.

**Spektrofotometrijske metode**

Spektrofotometrijske metode se pored potenciometrijskih, najviše koriste za odreђivanje konstanti protonovanja i konstanti stabilnosti kompleksa. One se zasnivaju na pojavi da pri graђenju kompleksa dolazi do promene u apsorpcionim spektrima, što se u nekim slučajevima može i vizuelno utvrditi na osnovu promene boje, kada je kompleksno jedinjenje obojeno95. Intenzitet apsorbovane svetlosti koja se propušta kroz ispitivani rastvor zavisi od koncentracija datih kompenenti u rastvoru koje apsorbuju svetlost. Ova zavisnost apsorpcije od koncentracije je data Lambert-Berovim zakonom

 (1.23.)

gde je A apsorbancija rastvora, ε molarni apsorpsioni koeficijent, b debljina apsorpcionog sloja (cm) i C koncentracija komponente koja apsorbuje. Mernjem apsorbancije rastvora u funkciji koncentracije jedne od komponenata kompleksa, ili od odnosa koncentracija komponenata, mogu se dobiti podaci iz kojih se može odrediti sastav i konstanta stabilnosti kompleksa.

Pre spektrofotometrijskog izučavanja kompleksa potrebno je izvršiti neka preliminarna odreђivanja:

-snimiti poseno apsorpcione spektare u funkciji od talasne dužine metalnog jona, liganda i kompleksna, (ukoliko sve komponente apsorbuju ili samo spektar onih koje apsorbuju svetlost) i iz toga odrediti talasnu dužinu na kojoj metalni jon, ligand i kompleks maksimalno apsorbuju. Ako komponente koje grade kompleks ne apsorbuju u oblasti u kojoj apsorbuje sam kompleks onda se za dalja spektrofotometrijska merenja kompleksa uzima oblast talasnih dužina u kojima kompleks maksimalno apsorbuje. Ukoliko komponente apsorbuju u istoj oblasti u kojoj apsorbuje kompleks, onda se merenje apsorbancije vrši na talasnoj dužini gde je razlika u apsorbancijama metalnog jona i liganda i kompleksa najveća,

-odrediti optimalne uslove obrazovanja kompleksa (pH rastvora, koncentracije komponenata, stabilnost kompleksa sa vremenom, uticaj temperature i dr.),

-proveriti važenje Lambert-Berovog zakona u datim uslovima izučavanja kompleksa,

-odrediti uslove (izbor odgovarajuće koncentracije komponenata ili širina kivete) pri kojima je vrednost apsorbancije optimalna (0,2 - 1,0).

Spektrofotometrijske metode koje se najčešće koriste za izučavanje kompleksa su: metoda molskih odnosa, Jobova, Adamovič-eva metoda, Edmouns-Birnbaum-ova metoda, Bentt-French-ova metoda, Harvey-Manning-ova metoda, Henry-Frank-Ostwald-ova metoda, Nash-ova i metoda Jacimirskog.

Najčešće korišćena metoda za odreђivanje sastava i konstanti stabilnosti relativno stabilnih kompleksa je metoda molskih odnosa96 koja će ovde biti objašnjena.

Eksperimentalni postupak ove metode sastoji se u merenju apsorbancije serije rastvora u kojima se koncentracija jedne komponente održava konstantnom (obično metalnog jona), a menja koncentracija liganda. Apsorbancija rastvora meri se na odreђenoj talasnoj dužini i grafički predstavlja u zavisnosti od odnosa stehiometrijskih koncentracija liganda (CL) i metalnog jona (CM) (slika 1.12.).



*Slika 1.12. Grafik funkcije A = f(CL/CM)*

Ako se obrazuje samo jedan stabilan kompleks (slika 1.12. -kriva 1.) onda apsorbanca raste linearno sa molskim odnosom i postaje konstantna kada se celokupna količina metalnog jona veže u kompleks, pa dalji dodatak liganda ne izaziva promenu apsorbancije. Tačka preloma krive odreђuje odnos metala i liganda u kompleksu.

Kada je nastali kompleks nestabilan, odnosno slabo ili jako disosovan onda se dobija kriva koja nema jasan prelom pa se prelom dobija iz preseka tangenti.

U slučaju obrazovanja većeg broja kompleksnih jedinjenja i kada je razlika u konstantama stabilnosti jako velika onda se dobija kriva sa više preloma (slika 1.12. -kriva 2.).

Na osnovu snimljenih apsorbcionih spektara konstante stabilnosti nagraђenih kompleksa mogu se izračunati na dva načina.

*Prvi način:* Predpostavimo da se obrazuje kompleks tipa MLn, sa ligandom koji ili ne podleže disocijsciji, ili je potpuno disosovan. Konstanta stabilnosti kompleksa je

 (1.24.)

gde su [MLn], [L] i [M] ravnotežne koncentracije kompleksa, liganda i jona metala. Molarni apsorpcioni koeficijent kompleksa εk, odreђuje se iz grafika funkcije A = f(CL/CM) za slučaj kada je CL u višku, po jednačini

 (1.25.)

gde je A0 apsorbancija koja odgovara prelomu krive (slika 1.12.). S obzirom da je tada sav metali jon preveden u kompleks, onda je [MLn] = CM, a b debljina apsorpcionog sloja. Kada se izračuna srednji molarni apsorpcioni koeficijent, onda se za bilo koju koncentraciju liganda u delu krive, pre horizontalnog dela, nalazi vrednost apsorbancije i izračuna koncentracija kompleksa po jednačini

 (1.26.)

Ravnotežne koncentracije metala i liganda su

 (1.27.)

 (1.28.)

Zamenom [MLn], [L] i [M] u jednačinu (1.24.) dobija se izraz za odreђivanje konstante stabilnosti

 (1.29.)

Kada je ligand anjon slabe kiseline koja disosuje po jednačini

 (1.30.)

ravnotežna koncentracija liganda izračunava se uzimajući u obzir konstantu disocijacije kiseline

 (1.31.)

kao i vrednost pH rastvora, odnosno koncentracije H jona.

Uzimajući u obzir konstantu disocijacije (1.31.) i relaciju (1.28.) može se izračunati ravnotežna koncentracija liganda iz sledećeg izraza

 (1.32.)

Kada je ligand slabo disosovan onda je [L] << CL - n[MLn] pa se zamenom jednačina (1.27. i 1.32.) u jednačinu (1.24) izračunava vrednost konstante n.

Ako je ligand prilično disosovan onda jednačina (1.28.) ima oblik

 (1.33.)

a ravnotežna koncentracija liganda je

 (1.34.)

pa se iz ove jednačine i jednačine (1.24. i 1.27.) izračunava vrednost konstante stabilnosti. Izračunavanje se vrši za više tačaka, a zatim se naђe srednja vrednost.

*Drugi način:* Odreђivanje konstante stabilnosti kompleksa zasniva se na logaritamskoj zavisnosti apsorbancije rastvora i koncentracije liganda. Ako se obrazuje mono-nuklearni kompleks tipa MLn konstanta stabilnosti data je jednačinom (1.24.) čijim se logaritmovanjem dobija izraz

 (1.35.)

Grafik funkcije log [MLn]/[M] = f(log [L]) daje pravu za koju je nagib jednak broju vezanih liganada u kompleks, a odsečak na ordinati je logn. Odnos [MLn]/[M] izračunava se iz jednačine

 (1.36.)

gde je A0 apsorbancija horizontalnog dela krive (slika 1.12. kriva 1), a Ax apsorbancija rastvora za bilo koju vrednost koncentracije liganda u prvom delu krive (slika 1.12. kriva 1).

Za odreђivanje broja vezanih liganada, *n* crta se grafička zavisnost log(Ax/(A0 - Ax)) = f(CL) (slika 1.13.), pri čemu se uzima da je [L] ≈ CL, što važi u slučaju obrazovanja slabijih kompleksa. Pouzdani rezultati se mogu dobiti ako su koncentracije [MLn] i [M] istog reda veličine ili se razlikuju za ne više od deset puta.



*Slika 1.13. Grafik funkcije log(Ax/(A0 - Ax)) = f(CL)*

Kada je ligand slaba kiselina ravnotežna koncentracija liganda izračunava se korišćenjem jednačine (1.33.), odnosno (1.34.). Ako se ne vrše ova izračunavanja nego se koristi ukupna koncentracija liganda izračunata konstanta stabilnosti je uslovna konstanta.

Metoda molskih odnosa se ne može primeniti kod sistema kod kojih ne postoji pogodan odnos izmeђu sukcesivnih konstanti stabilnosti kompleksa i sistema čija jedna komponenta ima malu rastvorljivost što onemogućava povećanje koncentracije do vrednosti potrebnih za obrazovanje kompleksa.

OBRADA REZULTATA MERENJA

Matematičke metode za obradu rezultatamerenja

Matematička obrada eksperimentalnih rezultata, koji obuhvataju merenje ravnotežnih koncentracija jona u rastvoru, treba da omogući određivanje vrste i sastava nastalih kompleksa kao i njihovih konstanti stabilnosti. Zbog velike složenosti sistema izučavanih u ovom radu prvo će biti razmotrene reakcije hidrolize zatim reakcije protonovanja anjona aminokiselina, i najzad reakcije obrazovanja običnih i mešovitih kompleksa Al(III)- i Fe(III)-jona sa aminokiselinama .

Za matematičku obradu dobijenuh rezultata postoji više metoda kao što su: Bjerrum-ova, Leden-ova, Froneus-ova i Jobb-ova metoda. U ovom radu će biti korišćena Bjerrum-ova metoda104, koja se zasniva na analizi funkcionalne zavisnosti srednjeg ligandnog broja, n od ravnotežne koncentracije slobodnog liganda.

**Obrazovanje hidrolitičkih kompleksa**

Reakcija obrazovanja hidrolitičkih kompleksa jona metala u vodenim rastvorima, može se predstavitikao reakcija jona metala sa vodom

 (3.1.)

Konstanta stabilnosti nastalog hidrolitičkog kompleksa Mp(OH)q, p,q definiše se jednačinom (3.2.). Naelektrisanja jona su izostavljena radi jednostavnosti.

 (3.2.)

Kada se razmatraju čisto hidrolitički kompleksi srednji ligandni broj se naziva srednji hidroksidni broj, ZM i definiše se jednačinom.

 (3.3.)

Da bi se odredila zavisnost ZM od ravnotežnih koncentracija jona metala i vodoničnog jona u rastvoru, potrebno je napisati relacije balansa masa za jon metala i vodonični jon:

 (3.4.)

 (3.5.)

gde je CM ukupna koncentracija jona metala, M slobodna koncentracija metalnog jona, H ukupna koncentracija vodoničnog jona i h koncentracija slobodnih vodoničnih jona u rastvoru.

Uvodeći konstantup,q u jednačine (3.4.) i (3.5.), dobija se

 (3.6.)

 (3.7.)

pri čemu je umesto oznake M korišćena oznaka m. Za srednji hidroksidni broj ZM, nakon zamene jednačina (3.6.) i (3.7.) u jednačinu (3.3.) dobija se

 (3.8.)

Relacija (3.8.) predstavlja funkciju obrazovanja čisto hidrolitičkih kompleksa i koristi se za izračunavanje konstanti stabilnosti hidrolitičkih kompleksa.

**Protonovanje liganda**

Protonovanje liganda može se predstaviti nizom uzastopnih reakcija, koje imaju odgovarajuće pojedinačne konstante protonovanja, K1H, K2H ...... KNH:

 (3.9.)

 (3.10.)

..............................................................................

 (3.11.)

Ukupna kumulativna konstanta protonovanja je nH = K1H K2H ... KNH(n = 1,2, .., N).

Protonovanje liganda može se razmatrati kao kompleksiranje liganda vodoničnim jonom, tj. ligand igra ulogu metala, a vodonični jon predstavlja (formalno) ligand.

Kada se razmatra protonovanje liganda srednji ligandi broj naziva se srednji protonski broj, ZH i dat je relacijom

 (3.12.)

Da bi se odredila zavisnost ZH od ravnotežne koncentracije vodoničnih jona potrebno je napisati relacije balansa masa liganda i vodoničnih jona

 (3.13.)

 (3.14.)

Koncentracija OH- jona dobija se iz jonskog proizvoda vode Kw.

 (3.15.)

Koncentracija vodoničnog jona, vezana za ligand, na osnovu jednačine (3.14.), može se izraziti u obliku

 (3.16.)

Za srednji protonski broj, ZH iz jednačine (3.12.), (3.13.) i (3.16.) dobija se

 (3.17.)

Uvodeći kumulativne konstante protonovanja nH u jednačinu (3.17.) i označavajući H=h, dobija se funkcija formiranja slabe kiseline HNL i kao takva koristi se za izračunavanje konstanti stabilnosti103.

 (3.18.)

**Obrazovanje jednostavnih (običnih) kompleksa**

Obrazovanje jednostavnih kompleksa između jona metala M i liganda L tipa MLn, može se predstaviti nizom uzastopnih (sukcesivnih) reakcija sa odgovarajućim pojedinačnim konstantama stabilnosti, K1, K2, ... KN.

 (3.19.)

 (3.20.)

..................................................................................

 (3.21.)

Ukupna reakcija obrazovanja kompleksa može se predstaviti

 (3.22.)

kojoj odgovara ukupna (kumulativna) konstanta stabilnosti kompleksa n = K1 K2 ...KN.

 (3.23.)

Za početno stanje, po definiciji, kada se ne obrazuje nijedan kompleks, uzima se da je  
0 = K0 = 1.

Da bi se odredila funkcija obrazovanja kompleksa n = f-logL ), potrebno je napisati jednačine balansa masa za jon metala i liganda

 (3.24.)

 (3.25.)

pri čemu je N najveći broj liganada vezanih u kompleks.

Koncentracija vezanog liganda se može dobiti iz jednačine (3.25.), ako u toj jednačini CL predstavlja ukupnu koncentraciju liganda, a L koncentraciju slobodnog (nevezanog) liganda

 (3.26.)

Srednji ligandni broj, n može se dobiti iz relacije (3.24.) i (3.26. )

 (3.27.)

Ako se koncentracije odgovarajućih kompleksa izraze preko ukupne konstante stabilnosti, jednačina (3.23.), i ravnotežnih koncentracija jona metala i liganda, i zamenom u jednačinu (3.27.) dobija se za srednji ligandni broj izraz

 (3.28.)

koji ne zavisi od koncentracije jona metala. Jednačina (3.28.) predstavlja funkciju obrazovanja jednostavnih kompleksa, i koristi se za izračunavanje konstanti stabilnosti kompleksa.

**Obrazovanje mešovitih (složenih) kompleksa**

Mešoviti kompleksi mogu nastati ukoliko se u rastvoru istovremeno nalaze metalni jon, ligand, hidroksidni ili vodonični jon. Obrazovanje protonovanih ili hidrokso kompleksa može se prikazati sledećim reakcijama

 (3.29.)

 (3.30.)

gde su p,q,r i\*p,q,r konstante stabilnosti protonovanih, odnosno, hidrokso kompleksa.

Uobičajeno je da se mešoviti kompleksi označavaju kao MpHqLr pri čemu je q > 0 za protonovane komplekse a za hidrokso komplekse q < 0.

Da bi se odredila zavisnost srednjeg ligandnog broja od ravnotežnih koncentracija jona metala, liganda i vodoničnog jona, potrebno je napisati relacije balansa masa za navedene jone

 (3.31.)

 (3.32.)

 (3.33.)

pri čemu su slobodne koncentracije jona metala, liganda i vodoničnog jona označene sa m, a i h.

Na osnovu jednačina (2.12.), (3.31.), (3.32.) i (3.33.) za srednji ligandni broj se dobija relacija

 (3.34.)

iz koje se vidi da je srednji ligandni broj funkcija koja zavisi od p,q,r m, h i a.

U reakciji kompleksiranja ligand je obično neka slaba kiselina, odnosno, ligand je konjugovana baza slabe kiseline i može se protonovati prisutnim vodoničnim jonima. Prema tome, koncentracija liganda zavisiće od koncentracije vodoničnih jona, a u rastvoru će se odigravati dve konkurentne reakcije, reakcija kompleksiranja i reakcija protonovanja liganda, pri tome doći će do stvaranja kompleksa MpLr i protonovanih oblika liganda HnL. Protonovani oblici liganda takođe, mogu da grade komplekse, Mp(HnL)r, ili pak nagrađeni kompleksi MpLr mogu hidrolizovati obrazujući hidrokso komplekse

 (3.35.)

 (3.36.)

 (3.37.)

U jednostavnijim sličajevima, kada se ne grade mešoviti kompleksi, srednji protonski broj (liganda) biće jednak odnosu koncentracije jona vodonika vezanog za ligand i ukupne koncentracije liganda koja nije vezana za jon metala

 (3.38.)

Ako se zanemari koncentracija OH- jona, koja potiče od disocijacije vode, dobija se

 (3.39.)

pri čemu je H izmerena (stvarna) koncentracija vodoničnih jona, u daljem tekstu označena je sa h, i CH ukupna stehiometrijska koncentracija vodoničnih jona, koja se izračunava po jednačini

 (3.40.)

gde je: H0 koncentracija jake kiseline dodate u rastvor, n je broj protona vezanih za ligand, L0 početna koncentracija liganda i CB koncentracija dodate jake baze u rastvor.

Iz relacije (3.38.) i (3.39.) dobija se izraz za koncentraciju liganda koji nije vezan u kompleks

 (3.41.)

Iz definicije srednjeg ligandnog broja, jednačina (2.12.), i jednačine (3.41.) dobija se

 (3.42.)

Koncentracija vodoničnog jona vezanog za ligand, ako se zanemari koncentracija OH- jona koja potiče od disocijacije vode, na osnovu jednačine (3.16.) može se izraziti u obliku

 (3.43.)

pri čemu je nH kumulativna konstanta protonovanja slabe kiseline, koja se koristi kao ligand, h izmerena koncentracija vodoničnih jona i L koncentracija slobodnog (neprotonovanog) anjona,date kiseline.

Iz relacija (3.42.), (3.43.) i (3.18.) dobija se jednačina po kojoj se računa srednji ligandni broj

 (3.44.)

Jednačina (3.44.) je korišćena, u ovom radu, za izračunavanje srednjeg ligandnog broja, dobijeni rezultati su predstavljani grafički kao zavisnost srednjeg ligandnog broja od koncentracije slobodnog liganda, n = f (-logL).

Metoda konkurentnih reakcija može se primeniti i kada se u rastvoru obrazuju kompleksi sa mešovitim ligandima, pri čemu se ligandi međusobno razlikuju po broju disosovanih vodoničnih jona. Srednji ligandni broj, koji se računa po jednačini (3.44.) u ovom slučaju predstavlja prividni ligandni broj, koji je dat izrazom

 (3.45.)

Uzimajući u obzir odgovarajuće konstante stabilnosti i jednačinu (3.45.), za srednji ligandni broj dobija se izraz

 (3.46.)

Metoda konkurentskih reakcija sa jonom vodonika ima nekoliko nedostataka pa se ne može primeniti u svim slučajevima. Ona je neprimenljiva:

- pri suviše niskim koncentracijama vodonika, jer onda srednji protonski broj teži nuli, pa je jednačina (3.42.) neprimenljiva

- pri suviše visokim koncentracijama vodoničnog jona ZH → 1,pa su vrednosti srednjeg ligandnog broja nepouzdane jer su vrednosti manje od eksperimentalnih grešaka

- ukoliko metal gradi vrlo stabilne komplekse, onda je stednji ligandni broj približno jednak maksimalnom koordinacionom broju metala, pa se koncentracija slobodnog liganda ne može meriti na osnovu koncentracije vodoničnog jona i ukoliko metal hidrolizuje, pa se konstante hidrolize moraju odrediti u posebnom eksperimentu.

**Izračunavanje konstanti stabilnosti kompleksa**

Konstante stabilnosti nastalih kompleksa u rastvoru mogu se izračunati na osnovu eksperimentalno određene zavisnosti srednjeg ligandnog broja od koncentracije slobodnog liganda101,106.

U zavisnosti od vrste nagrađenih kompleksa razlikuju se četiri grupe izračunavanja konstanti stabilnosti: izračunavanje konstanti hidrolitičkih kompleksa, izračunavanje konstanti protonovanja anjona slabih kiselina, izračunavanje konstanti običnih i mešovitih kompleksa.

*Izračunavanje konstanti stabilnosti hidrolitičkih kompleksa.* Obrazovanjehidrolitičkih kompleksa u rastvoru praćeno je izdvajanjem vodoničnih jona čija se koncentracija najčešće meri potenciometrijskim metodama. Na osnovu izmerene koncentracije vodoničnog jona odnosno pH dobija se zavisnost eksperimentalno određene vrednosti srednjeg hidroksidnog broja (jed. 2.4.) od pH, tj. ZMe = f(-logh). Izračunate vrednosti srednjeg hidroksidnog broja, ZMc, uzimajući u obzir građenje kompleksa tipa Mp(OH)q, mogu se dobiti iz jednačine (3.8.). Koncentracija slobodnihvodoničnih jona, h, se eksperimentalno meri dok se koncentracija slobodnih metalnih jona računa iz jednačine (3.6.). Jednačina (3.6.) je nelinearna jednačina po promenljivoj m. Za njeno rešavanje koriste se različite matematičke metode, ali se najčešće koristi Njutn-Rafsonova metoda.

Da bi se odredile vrednosti konstanti stabilnosti hidrolitičkih kompleksa p,qpotrebno je funkciju ZMc = f(p,q, m, h) prilagoditi tako da minimalno odstupa od eksperimentalno određene zavisnosti srednjeg hidroksidnog broja ZMe = f(-logh).

Prilagođavanje semora izvršiti podešavanjem dve grupe parametara: sastava kompleksa (p,q) i njihovih konstanti stabilnosti. Postupak se sastoji u tome što se predpostavi određen skup hidrolitičkih kompleksa, na osnovu grafičke analize zavisnosti ZMe = f(-logh), literaturnih podataka ili na osnovu nekih drugih metoda (preklapanje krivih, metodom “probe i greške” itd.), i njihove približne vrednosti konstanti stabilnosti, 0p,q. Zamenom ovih vrednosti u jednačinu (3.8.) i vrednosti m iz jednačine (3.6.) dobija se ZMci upoređuje sa ZMe. Ako nije postignuto dobro slaganje postupak se ponavlja, s tim što se sastav kompleksa menja ili se daju poboljšane vrednosti konstanti stabilnosti, sve dok se ne dobije najmanje odstupanje izračunatih vrednosti srednjeg hidroksidnog broja od eksperimentalno određenog. U postupku prilagođavanja izračunavaju se popravke na početne aproksimativne vrednosti konstanti stabilnosti Δ1p,q tako da je nova

poboljšana vrednost konstanti data kao 1p,q = 0p,q + Δ1p,q.

*Izračunavanje konstanti protonovanja anjona slabih kiselina.* Pri potenciometrijskoj titraciji slabe kiseline jakom bazom dolazi do deprotonovanja kiseline i do promene pH rastvora. Na osnovu izmerene vrednosti pH rastvora odnosno koncentracije vodoničnih jona i ukupne (stehiometrijske) koncentracije vodoničnih jona i anjona slabe kiseline mogu se izračunati, eksperimentalno određene vrednosti srednjeg protonskog broja, ZHe po jednačini (2.7.).Izračunate vrednosti srednjeg protonskog broja, ZHc mogu se dobiti iz jednačine (3.18.). Izračunavanje konstanti protonovanja anjona slabe kiseline se vrši tako što se zadaju početne aproksimacije konstanti protonovanja, 0n a zatim se vrši prilagođavanje funkcije ZHc = f(n, h) tako da minimalno odstupa od vrednosti ZHe = f(-logh). Ovo prilagođavanje vrši sesvedok se ne dobijenajbolje slaganje između ZHe i ZHc. Ako se ne postigne dobro slaganje u prvoj iteraciji postupak se ponavlja, s tim što se u svakoj narednoj iteraciji daju poboljšane vrednosti konstanti protonovanja.

*Izračunavane konstanti stabilnosti jednostavnih kompleksa.* Za izračunavanje konstanti stabilnosti jednostavnih kompleksa koristi se jednačina (3.28.). Pošto su vrednosti slobodne koncentracije liganda poznate, konstante stabilnosti n mogu se izračunati prilagođavanjem funkcije nc = f(n, a) tako da minimalno odstupa od vrednosti ne = f(-log a). Ovo prilagođavanje vrši se podešavanjem vrednosti n dok se ne dobije najbolje slaganje između ne i nc . Matematički postupak ovog prilagođavanja biće opisan kasnije.

*Izračunavanje konstanti mešovitih kompleksa.* Ako se u rastvoru grade mešoviti kompleksi tipa MpHqLronada se eksperimentalno određena zavisnost srednjeg ligandnog broja, ne,koji se računa po jednačini (3.42.), upoređuje sa izračunatom funkcijom srednjeg ligandnog broja nc koji se dobija na osnovu predpostavljenog modela kompleksiranja u sistemu jon metala-ligand-vodonični jon. Funkcija nc = f(p,q,r,m,h,a) se računa, kada su svi parametri (p, q, r) i p,q,r, poznati, po jednačini

 (3.47.)

Ravnotežna koncentracija metala računa se po jednačini (3.31.). Koncentracija vodoničnih jona dobija se merenjem pH rastvora, dok se koncentracija slobodnog liganda (a) može izračunati preko koncentracije vodoničnih jona, po jednačini

 (3.48.)

Račun se izvodi tako što se predpostavljenom skupu kompleksa (p, q, r) dodele neke približne vrednosti konstanti 0p,q,r koje se dobijaju grafičkom analizom, poređenjem sa sličnim sistemima, itd. i računa ravnotežna koncentracija metala, pa se dobijena vrednost zamenjuje zajedno sa koncentracijom liganda (a) i vodoničnog jona u jednačinu (3.47.). Na taj način izračunata vrednost srednjeg ligandnog broja, upoređuje se sa eksperimentalno dobijenim srednjim ligandnim brojem. Ako nije postignuto dobro slaganje, postupak se ponavlja sa poboljšanim vrednostima p,q,r sve dotle dok se ne postigne najbolje slaganje ne i nc.

U navedenim postupcima za izračunavanje konstanti stabilnosti vidi se da je potrebno prilagoditi funkciju ZMc, ZHc ili nc tako da se postigne najbolje slaganje sa eksperimentalno određenim vrednostima ZMe, ZHe ili ne. Jedan od načina da se ovo prilagođavanje izvrši je metoda najmanjih kvadrata. Njenu primenu opisaćemo na primeru prilagođavanja funkcije nc. Da bi izračunate vrednosti nc minimalno odstupale od eksperimentalnih ne, tj. da bi bio zadovoljen uslov

 (3.49.)

gde je: ε(i) - neki mali broj, a *i* - redni broj eksperimenta (tačke)107, potrebno je da zbir kvadrata razlike ne(i) - nc(i) ima minimalnu vrednost, pri određenim vrednostima parametra p,q,r, tj.

 (3.50.)

Potrebni uslovi da funkcija U ima minimum jesu

 (3.51.)

Primenom uslova iz jednačine (3.51.) na jednačinu (3.50.) dobija se

 (3.52.)

Iz jednačine (3.52.) dobija se

 (3.53.)

Skup jednačina (3.53.) je skup od k nelinearnih jednačina, budući da je nc nelinearna funkcija konstanti j. Ako se za izračunavanje uzme da su polazne aproksimacije konstanti stabilnosti j(0) (j = 1, 2, 3, ..., k), onda se sistem nelinearnih jednačina mora prevesti u sistem linearnih jednačina. Jedan od načina da se izvrši linearizacija jeste da se jednačina (3.53.) razvije u Tejlorov red po parametrima j u okolini tačkej(0), pri čemu se uzimaju samo prvi članovi reda, koji su linearni. Dobijena linearna jednačina može se napisati u obliku

 (3.54.)

gde je nc(0,i) vrednost funkcije nc pri vrednostima konstanti stabilnostij = j(0) (j = 1, 2, ..., k ).

Kao što se vidi, funkcija nc(i) je sada linearna funkcija popravki j . Rešavanjem sistema jednačina (3.54.)dobijaju se vrednosti popravki 1(0), 2(0), ... k(0). Nove, poboljšanevrednosti konstanti stabilnosti su onda

 (3.55.)

Ovako dobijene vrednosti konstanti, u novoj iteraciji, koriste se kao polazne vrednosti,i postupak se ponavlja do postizanja konvergencije. Ukoliko opisan postupak konvergira, iteracije se ponavljaju dotle dok se ne zadovolji kriterijum konvergencije.

Ukoliko sa ponavljanjem iteracija, U povećava vrednost, umesto da opada, (to se dešava najčešće zbog toga što polazne aproksimacije parametara j(0) nisu dobro odabrane), opisan postupak (Gauss-Newton-ov)108-111 ne može se sa uspešnošću koristiti. Zbog toga se koriste i drugi postupci: metod najmanjeg pada, metod konjugovanih gradijenata, Davidon-Flečer-Pauel-ova metoda i druge112-115.

Metoda najmanjih kvadrata realizovana je u nizu računskih programa (LETAGROP116-119, MAGEC120, SUPERQUAD, BEST itd.). Ukratko će biti opisani programi SUPERQUAD i BEST.

Da bi se program SUPERQUAD pokrenuo potrebno jeformirati ulaznu fajlu podataka koja koristi fiksirani format ulaznih podataka. Ulazna fajla sadrži: broj iteracija (najčešće 25), broj učesnika reakcije, konstante disocijacije liganda (ukoliko je ligand slaba kiselina), konstante hidrolitičkih kompleksa, polazne konstante očekivanih kompleksa u rastvoru, polazne koncentracije metala, liganda i protona, koncentraciju baze, početnu zapreminu titrovanog rastvora, standardni potencijal i cm3 dodate baze sa odgovarajućim izmerenim potencijalima. Opisana fajla ulaznih podataka se odnosi na sistem koji sadrži metalni jon i ligand, odnosno na reakcije kompleksiranja. Program SUPERQUAD daje mogućnosti za izračunavanja samo konstanti protonovanja ili konstanti hidrolitičkih reakcija. Pri obračunu podataka protonovanja neke slabe kiseline ulazni fajl ne sadrži konstante hidrolitičkih kompleksa, konstante kompleksa i koncentraciju metala. Za obradu eksperimentalnih podataka hidrolitičkih reakcija ulazni fajl ne sadrži konstante protonovanja, konstante običnih kompleksa i koncentraciju liganda. Dodeljivanjem određenog broja pored konstanti one se mogu fiksirati (vrednost konstante se ne menja u toku obračuna) izbaciti iz obračuna ili uključiti sa promenom (početna vrednost konstante se menja sve dok se ne dobije realna vrednost). Korektno formirana ulazna fajla se uključuje u program koji vrši obračun za zadate ulazne podatke. Rezultat obračuna se upisuje u izlazni fajl. Izlazni fajl sadrži statističke parametre (χ2 i s), prihvaćene komplekse sa konstantama stabilnosti, izračunati standardni potencijal i izračunate vrednosti kncentracija jona metala, liganda i protona, ukoliko je u ulaznoj fajli zadata opcija za njihovu promenu. U početku obračuna koncentracije jona metala, liganda i protona se ne menjaju (fiksirane su). U završnom delu obračuna kada je prihvaćen odgovarajući model kompleksa i kada su statistički parametri dobri zadaje se opcija za promenu (variranje) koncentracija jona metala, liganda i protona. Najbolje je pojedinačno varirati ove koncentracije. Ukoliko se izračunate vrednosti koncentracija ne razlikuju više od 0,2% od početnih onda se može prihvatiti njihova promena jer je do razlike došlo najverovatnije zbog nečistoća koje se mogu naći u polaznim rastvorima. Svi parametri koji se variraju tokom obračuna u izlaznom fajlu sadrže standardnu devijaciju, . Izlazna fajla takođe sadrži tabelu izmerenog potencijala i izračunatog, na osnovu prihvaćenog modela kompleksa, kao i njihovu razliku. Važan deo u izlaznoj fajli je raspodela reziduala (biće kasnije definisan i objašnjen). Na osnovu raspodele reziduala donosi se zaključak o adekvatnosti modela.

Statistički parametri (χ2 i s) takođe ukazuju da li je odabran model dobar ili ne. Statistički parametar, s, zavisi od greške zapremine dodate baze i greške potencijala, odabranog modela i od sistematske greške u podacima. Njegova vrednost može da bude manja, jednaka ili veća od jedinice. Ako je vrednost *s* jednaka ili blizu jedinici onda je odabrani model (skup kompleksa) najverovatniji. Ako je vrednost *s* manja od jedinice onda su greške u zapremini i potencijalu velike. Ukoliko je vrednost *s* mnogo veća od jedinice onda su greške zapremine i potencijala mnogo male, odabrani model nije korektan, sadrži neki kompleks koji ne postoji, ili postoji neka sistematska greška u podacima. Drugi statistički parameter, χ2 takođe ukazuje na korektnost odabranog modela. Ako je χ2 = 12,6 onda je verovatnoća 95% da je izabrani model korektan. Treba voditi računa da vrednost χ2 ne bude mnogo manja ili mnogo veća od 12,6. Ako se u toku obračuna, promenom kompleksa, promenom koncentracija i promenom standardnog potencijala ne postignu dobri statistički parametri onda se pristupa analizi reziduala. Sve tačke koje dosta odstupaju od normalne raspodele reziduala mogu se izbaciti jer je na njima napravljena najverovatnije slučajna greška u toku eksperimenta. Zatim se mogu izbaciti sve tačke (tačke na početku titracije) iz oblasti u kojoj ne dolazi do kompleksiranja metalnog jona i liganda. One obično dosta odstupaju od normalne raspodele reziduala. I na kraju mogu se izbaciti tačke iz završnog dela titracije jer u toj oblasti dolazi do taloženja metalnog jona i izmerena vrednost potencijala sadrži veliku grešku koja utiče na statističke parametre. Tačke se odbacuju jedna po jedna sve dotle dok se ne dobiju dobri statistički parametri. Ako se i pored svega, ubacivanje i izbacivanje kompleksa, variranjem početnih koncentracija, variranjem standardnog potencijala, izbacivanjem tačaka, ne postignu dobri statistički parametri onda se titracija odbacuje jer je najverovatnije došlo do neke grube slučajne greške.

Karakteristika SUPERQUAD programa je da se sa njim može vršiti istovremeni obračun više titracija i da se mogu obrađivati titracije u kojima se meri potencijal staklene elektrode ili pH. Takođe se mogu obrađivati i kulometrijske titracije.

Program BEST ima nekih sličnosti sa programom SUPERQUAD. Ulazna fajla BEST programa sadrži skoro iste podatke kao i fajla SUPERQUAD programa jedina je razlika u formatu. Ona u svom sadržaju nema broj iteracija (taj broj se u toku obračuna zadaje) i nema mogućnosti da se u njoj zadaju komande koje će upućivati šta će se u toku obračuna varirati. Sve ove komande se odvojeno zadaju posle startovanja programa. Takođe BEST program može da se koristi za izračunavanja kompleksiranja, protonovanja i hidrolize. Ulazna fajla koristi samo podatke sa pH vrednostima i može se obrađivati samo jedna potenciometrijska titracija. U izlaznoj fajli nalaze se podaci o prihvaćenim i odbačenim kompleksima, njihove konstante stabilnosti, tabela izmerenih pH vrednosti i izračunatih sa njihovom razlikom i statistički parametar σfit. Parametar σfit pretstavlja sumu kvadrata razlike pH izmerenih i pH izračunatih vrednosti. Od vrednosti ovog parametra zavisi da li je odabrani model verovatan. Smatra se da je model verovatan ukoliko je vrednost σfit manja od 0,03. Postupak za smanjenje parametra σfit je identičan postupku za smanjenje statističkog parametra *s* kod SUPERQUAD programa. Da bi se odredile standardne devijacije ili greške parametara koji su varirani postoji odvojena komanda koja se zadaje posebno za svaku komponentu i vrednosti obračuna se beleže u posebnu fajlu, ERROR fajlu.

*Testovi adekvatnosti*. Da bi se utvrdilo da li izračunati model najbolje odgovara eksperimentalnim podacima, potrebno je izvršiti sistematsku analizu reziduala. Reziduali, ri, su razlike između eksperimentalno određenog i izračunatog srednjeg ligandnog broja, tj.

 (3.56.)

Da bi izabran model bio adekvatan, reziduali moraju biti slučajno raspodeljeni oko nc(i). Sistematsko odstupanje reziduala ukazuje na neadekvatnost modela.

U statističkoj analizi, reziduali se opisuju sa četiri momenta, Pirsonovim χ2 - testom i Hamiltonovim R-testom.

Momenti koji opisuju reziduale su: prvi moment; predstavlja aritmetičku sredinu reziduala i njegova vrednost mora biti jednaka nuli, drugi moment; predstavlja varijansu merenja čija vrednost treba da bude bliska apsolutnoj instrumentalnoj grešci merenja ne(i), treći moment, ili koeficijent asimetrije koji ukazuje na oblik distribucione krive, za normalnu distribuciju ovaj moment jednak je nuli; četvrti moment definiše oblik Gausove krive, njegova vrednost za normalnu distribuciju je 3.

Pirsonov χ2 - test izvodi se iz razlike između očekivane i izračunate verovatnoće. Ako se 12,5% od svih reziduala nalazi u određenom intervalu onda se smatra da je odabran model adekvatan sa verovatnoćom od 95%.

**Izračunavanje raspodele kompleksa u rastvoru**

Da bi se izračunala raspodela kompleksa u rastvoru (tj. zavisnost koncentracije pojedinih kompleksa u funkciji od pH ili od koncentracije liganada) potrebno je poznavati sastav i konstante stabilnosti svih kompleksa koji se grade u rastvoru, stehiometrijsku koncentraciju jona metala, vodoničnog jona i liganda, CL1, CL2, ... CLk. Ravnotežne koncentracije komponenata m, a1, a2, .... ak za zadatu koncentraciju slobodnog vodoničnog jona, h, mogu se izračunati rešavanjem sistema nelinearnih jednačina. Skup odgovarajućih nelinearnih jednačina je

 (3.57.)

 (3.58.)

 (3.59.)

…….

Rešavanjem skupa jednačina (3.57., 3.58., 3.59.,...) koje odgovaraju izučavanom sistemu, dobijaju se ravnotežne koncentracije komponenata m, a1, a2, ... ak za zadatu koncentraciju slobodnog vodoničnog jona, h.

Na osnovu izračunatih ravnotežnih koncentracija i konstanti stabilnosti nagrađenih kompleksa može se izračunati koncentracija kompleksa po formuli

 (3.60.)

Grafičkim predstavljanjem [MpHqL1rL2s u funkciji od pH rastvora dobija se distribucioni dijagram kompleksa u rastvoru.

1. \* Tabele označene sa P nalaze se u prilogu [↑](#footnote-ref-1)