



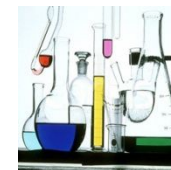
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química- Licenciatura en Geoquímica

QUÍMICA ANALÍTICA GENERAL

TEMA 5. EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Prof. Grony Garbán G
Centro de Geoquímica - ICT



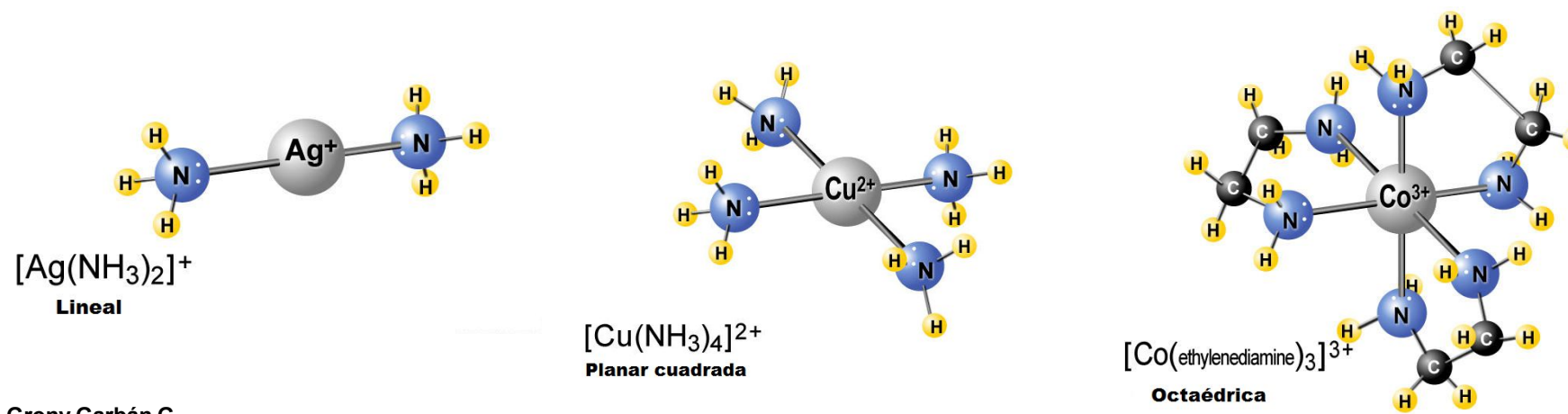


TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Definición

“Un compuesto de Coordinación o Complejo se forma cuando un ión metálico reacciona (formando enlaces) con una especie dadora de al menos un par de electrones (ligando). El ligando se dispone alrededor del ión metálico, formando una “esfera de coordinación” de geometría definida, con una cantidad de ligandos que se encuentra limitada por el número de Coordinación del ión metálico.

En este sentido se puede decir que el **número de enlaces covalentes que tiende a formar un ión metálico con las especies dadoras de electrones se define como su número de coordinación.** Los valores típicos de coordinación son **2** (geometría lineal), **3** (geometría triangular), **4** (geometrías planar cuadrada o tetraédrica), **6** (geometría octaédrica) y **8** (geometría cúbica).



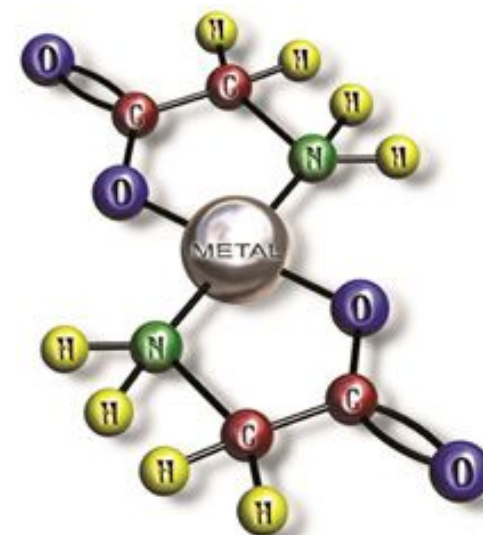


TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Definición

Las especies que se forman como resultado de la coordinación pueden ser positivas (complejos catiónicos), negativas (complejos aniónicos) o neutras (complejos neutros). El Cu (II), con un número de coordinación 4, puede formar $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (ligando: amoníaco), $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ (ligando: glicina) y CuCl_4^{2-} (ligando: cloruro).

El **quelato** es un tipo particular de ligando el cual se enlaza con el ión metálico central empleando dos o más grupos dadores de electrones del mismo ligando, formando anillos heterocíclicos de cinco o seis eslabones. Pueden ser bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados

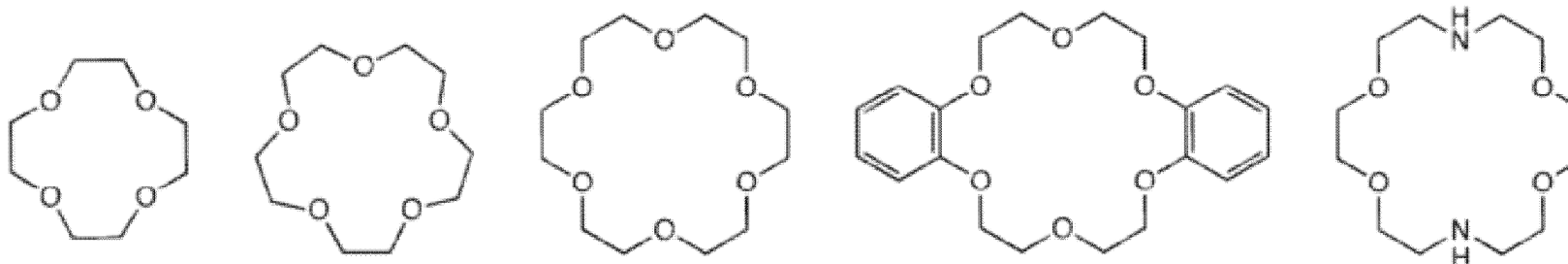




TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Definición

Otro tipo de complejos importantes son los que se forman entre los iones metálicos y compuestos orgánicos cíclicos conocidos como **macrociclos** (compuestos que contienen nueve o más átomos en el ciclo). Los compuestos macrocíclicos forman cavidades tridimensionales que pueden albergar iones metálicos del tamaño adecuado. Los ligandos conocidos como **criptandos** (ligandos multidentados policíclicos) son un buen ejemplo de ellos, siendo los denominados éteres coronas los mejores ejemplos. Son altamente selectivos y estables.


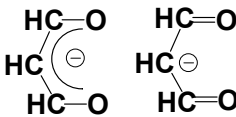




TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Definición

Ligandos más comunes

| | |
|------------------------------------|---|
| H ₂ O ACUO | O ²⁻ OXO |
| NH ₃ AMIN/NO | O ₂ ²⁻ PEROXO |
| CO CARBONILO | O ₂ ⁻ SUPEROXO |
| CN ⁻ CIANO | O ₂ DIOXÍGENO |
| F ⁻ FLUORO | H ₂ DIHIDRÓGENO |
| Cl ⁻ CLORO | N ₂ DINITRÓGENO |
| Br ⁻ BROMO | PR ₃ FOSFINA |
| I ⁻ YODO | NO NITROSIL(O) |
| -SCN TIOCIANATO | CH ₂ =CH ₂ ETILENO |
| -NCS ISOTIOCIANATO | H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ ETILENODIAMINA (en) |
| NH ₂ ⁻ AMIDO |  PIRIDINA (py) |
| OH ⁻ HIDROXO |  ACETILACETONATO (acac ⁻) |



TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Producción de complejos solubles

Las reacciones de formación de complejos suceden por etapas. Los ligandos monodentados invariablemente se incorporan en etapas sucesivas. Veamos el ejemplo del ión complejo tetra amino cadmio (II):



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



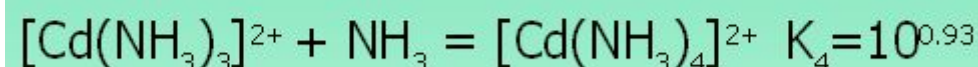
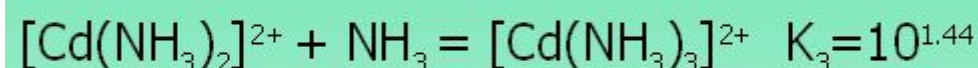
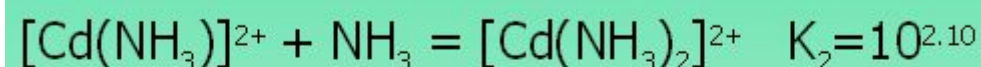
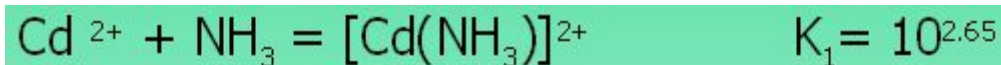
$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

$$\beta_n = \prod_{l=1}^n K_l$$



$$\beta_4 = 10^{7.12}$$

Las constantes de equilibrio de las reacciones que forman complejos se escriben como constantes de formación. Así, cada ecuación se encuentra asociada a una constante de formación para cada etapa. Las reacción total que resultan de sumar las cuatro etapas (según el ejemplo), se expresa como: $\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$



TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Producción de complejos solubles

- La estabilidad de un complejo en solución acuosa se juzga por la magnitud de la constante de equilibrio para la formación del ion complejo a partir del ion metálico hidratado.
- Ejemplo: ion diaminoplata



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7$$



TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Constantes de formación de algunos iones metálicos complejos en agua a 25°C

| Ion Complejo | K_f | Ecuación de equilibrio |
|--|---------------------|--|
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ | $1,7 \cdot 10^7$ | $\text{Ag}^+_{(\text{ac})} + 2\text{NH}_{3(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ | $1 \cdot 10^{21}$ | $\text{Ag}^+_{(\text{ac})} + 2\text{CN}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ | $2,9 \cdot 10^{13}$ | $\text{Ag}^+_{(\text{ac})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}_{(\text{ac})}$ |
| CdBr_4^{2-} | $5 \cdot 10^3$ | $\text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})} + 4\text{Br}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ | $8 \cdot 10^{29}$ | $\text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 4\text{OH}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ | $1 \cdot 10^3$ | $\text{Co}^{2+}_{(\text{ac})} + 4\text{SCN}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $5 \cdot 10^{12}$ | $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})} + 4\text{NH}_{3(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ | $1 \cdot 10^{25}$ | $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})} + 4\text{CN}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | $5,5 \cdot 10^8$ | $\text{Ni}^{2+}_{(\text{ac})} + 6\text{NH}_{3(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | $1 \cdot 10^{35}$ | $\text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})} + 6\text{CN}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(\text{ac})}$ |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | $1 \cdot 10^{42}$ | $\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})} + 6\text{CN}^-_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}_{(\text{ac})}$ |



TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Producción de complejos solubles

Para una especie ML se puede calcular un factor “alfa”, el cual representa la fracción de la concentración total del metal que existe en una forma determinada. Por ejemplo α_M representa la fracción del metal total presente en el equilibrio como metal libre, α_{ML} es la fracción presente como ML, y así sucesivamente. Los valores de alfa vienen dados por:

$$\alpha_M = 1/(1+\beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\alpha_{ML} = \beta_1[L] / (1+\beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\alpha_{ML_2} = \beta_2[L]^2 / (1+\beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\alpha_{ML_3} = \beta_3[L]^3 / (1+\beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\alpha_{ML_n} = \beta_n[L]^n / (1+\beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

Como se calculan los valores “alfa” para complejos metálicos?



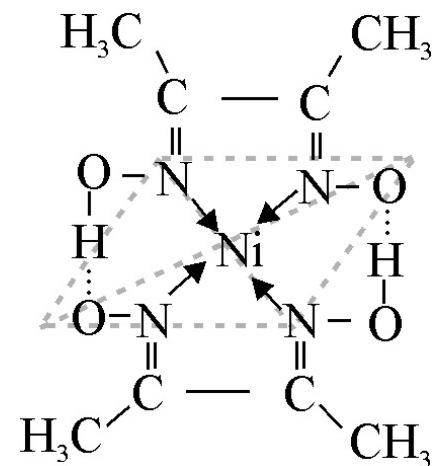
TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Producción de especies insolubles

Aunque en mucho de los casos los complejos forman especies solubles, la adición de un ligando a un metal puede propiciar la formación de especies insolubles (caso dimetilgloxima y níquel).

A diferencia de los equilibrios de complejos que se tratan con reacciones de formación, los equilibrios de solubilidad se tratan con reacciones de disociación (K_{ps}) como las discutidas en el tema 3.





TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Factores que influyen en la estabilidad de los complejos

La fortaleza de la unión metal-ligando nos da idea de la estabilidad de un complejo. Un complejo será más estable cuanto mayor sea la carga del catión, mientras menor sea el radio y mientras más orbitales vacíos tenga (mayor capacidad de aceptar electrones). Por otro lado, mientras mayor sea la capacidad dadora de electrones de un ligando, mayor será su fuerza de enlace.

Existen otra serie de causas que influyen en la estabilidad de los complejos:

- **Efecto quelato**
- **Tamaño del anillo**
- **Efecto estérico**



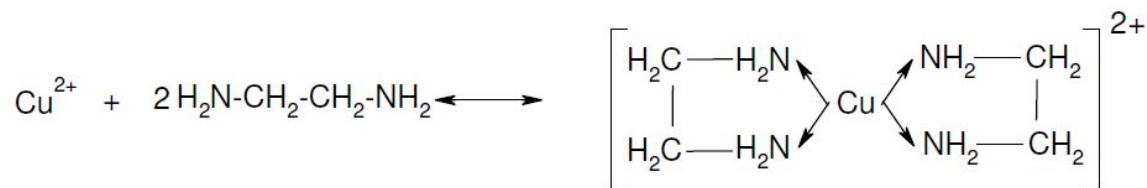
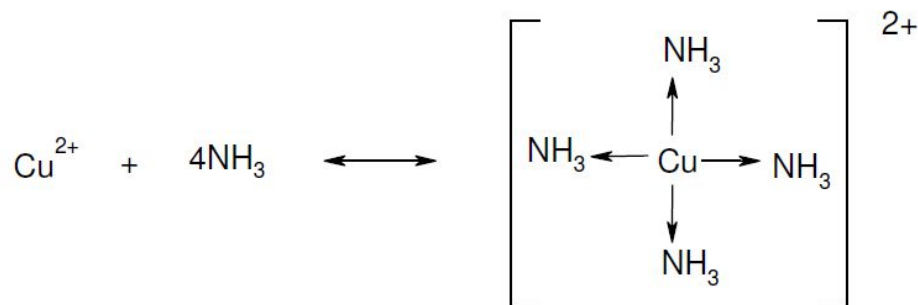
TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Factores que influyen en la estabilidad de los complejos

• *Efecto quelato*

Cuanto más uniones presente un mismo ligando con el catión central, más difícil será romperlas, y, por tanto, más estable será el complejo. La estabilidad de un complejo aumenta en general, si se sustituyen n ligandos monodentados por un ligando n -dentado.





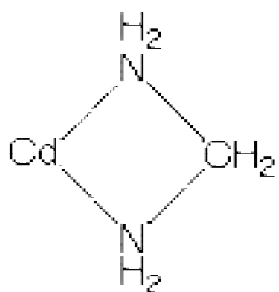
TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Factores que influyen en la estabilidad de los complejos

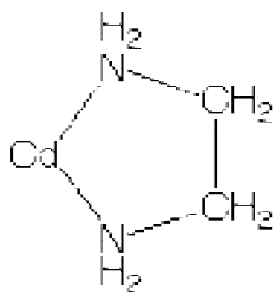
• *Tamaño del anillo*

Al formarse un complejo con un ligando polidentado se forma un ciclo; la estabilidad del complejo será máxima cuando el número de eslabones es 5, siendo menos estables los formados por 6 y 4 eslabones ya presentan mayor repulsión entre las nubes de electrones. El resto de los anillos presenta gran inestabilidad.



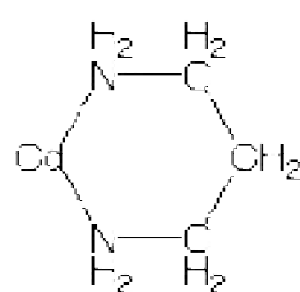
4

log K = small



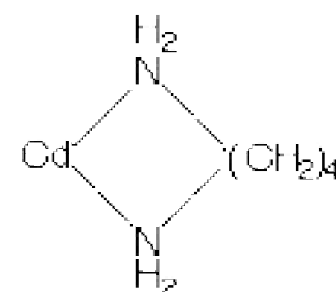
5

5.7



6

4.7



7

3.6



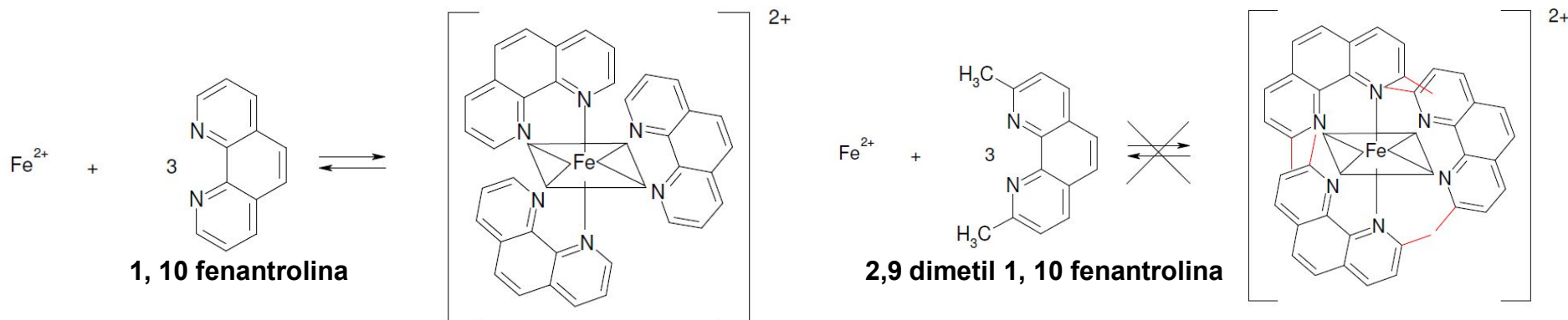
TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Factores que influyen en la estabilidad de los complejos

- **Efecto estérico**

Si los ligandos son de gran volumen, es posible que los impedimentos estéricos eviten que entre el número apropiado de ligandos.





TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Formación de complejos con ligandos protonables

Los equilibrios de formación de complejos se pueden complicar con reacciones secundarias en las que participe el metal o el ligando. Una de las reacciones secundarias más comunes que pueden sufrir los ligandos es su protonación, es decir que el ligando sea la base conjugada de un ácido débil.

Consideremos la formación de complejos solubles entre el metal **M** y el ligando **L**. Supongamos que el ligando es la base conjugada de un ácido poliprótico y forma las especies HL, H₂L, ..., H_nL (se omiten las cargas para generalizar).

Añadir ácido a una solución que contenga M y L reduce la concentración de L libre disponible para formar el complejo ML, y por lo tanto el poder acomplejante de L.

Plantear el ejemplo del Complejo Fe³⁺- C₂O₄²⁻



TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

Equilibrio de formación de complejos

Formación de complejos con ligandos protonables

Constante de formación condicional o efectiva

Son constantes de equilibrio que dependen del pH y se aplican a un solo valor de pH.

El pH influye en la formación y estabilidad del complejo a través del valor “alfa”.

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_Y C_Y}$$

A un determinado valor de pH, α_Y es constante y se puede combinar con K_f para dar una nueva constante condicional o efectiva K_{efec}

$$K_{EFEC.} = K_f \alpha_Y$$

Plantear el ejemplo del Complejo Fe^{3+} - $C_2O_4^{2-}$

TEMA 5 (1ra parte). Equilibrio de formación de Complejos

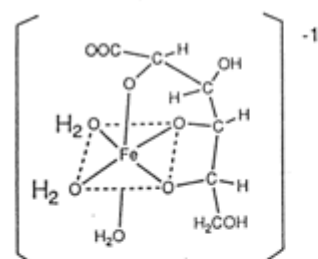


Equilibrio de formación de complejos

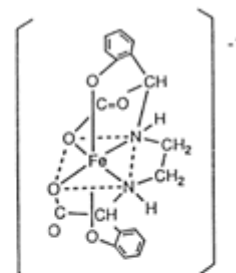
Agentes acomplejantes orgánicos

Los agentes acomplejantes orgánicos son muy útiles en la precipitación de metales (son selectivos y sensibles), en la formación de enlaces con los metales para minimizar las interferencias (agentes enmascarantes), en la extracción de un metal de un solvente a otro y en la formación de complejos que absorban la luz para determinaciones espectrofotométricas.

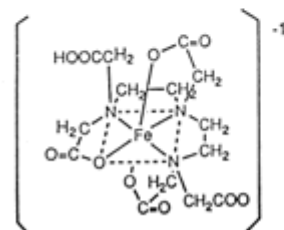
Los reactivos orgánicos más útiles son aquellos que poseen capacidad quelatante.



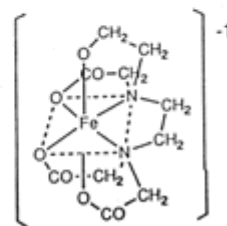
Fe (III) Gluconato



Fe (III) EDDHA



Fe (III) DTPA



Fe (III) HEEDTA