

Chimica Analitica

Equilibri in soluzione

Complessi

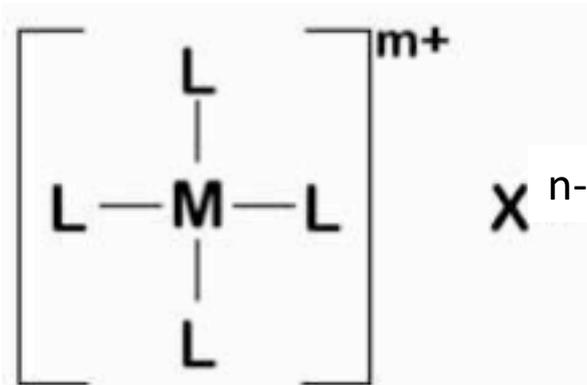
I complessi sono caratterizzati da

Legante - Specie elettron-donatrici - basi di Lewis, specie anioniche, cationiche o neutre capaci di donare un paio di elettroni per formare un legame covalente.

Specie centrale - ione positivo - acido di Lewis presenta la disponibilità di accettare uno o più doppietti elettronici negli orbitali d (legami covalenti dativi); sono tipicamente ioni metallici.

Contro ione - Ione necessario per l'elettroneutralità.

Il numero massimo di legami covalenti dativi formati da un catione viene chiamato **numero di coordinazione**.



L – legante

M – specie centrale

X – contro ione

Complessi

- Una prima distinzione che si può fare è tra
 - **leganti semplici**, che non hanno nessuna tendenza a legare i protoni (ione cloruro)
 - **leganti** che hanno una forte tendenza a legare i protoni, essendo la base coniugata di un acido debole.
- Nel primo caso, la trattazione degli equilibri è formalmente analoga a quella sviluppata per gli acidi deboli in termini di protonazione: lo ione metallico centrale ha il ruolo della base completamente deprotonata che lega i protoni, ed il legante ha lo stesso ruolo del protone.

Leganti semplici

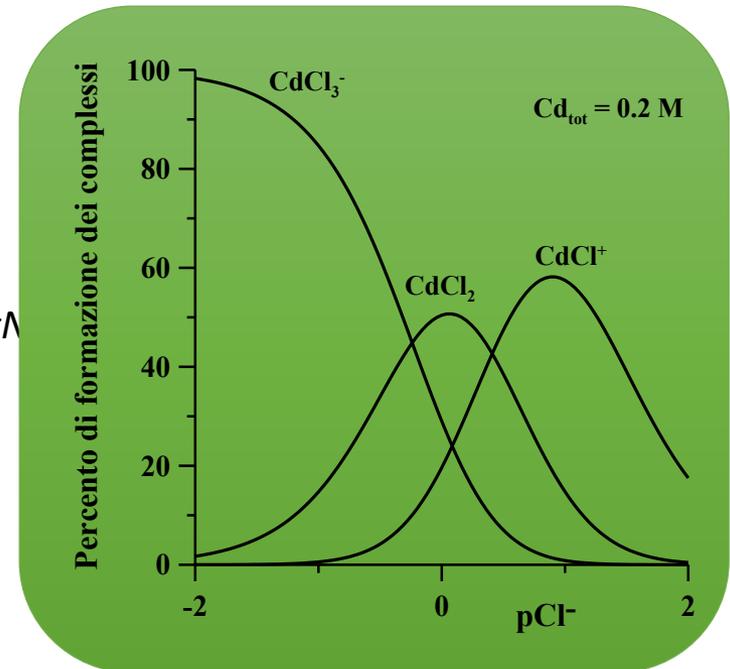
Il trattamento degli equilibri con leganti semplici può essere considerato alla stregua degli equilibri acido base.

Come esempio, gli equilibri di formazione tra lo ione Cl^- e lo ione metallico Cd^{2+} e in figura il grafico di speciazione

Dal Database troviamo

Cl^- *HL Chloride* *CAS 7647-01-0*
Chloride;

<i>Metal</i>	<i>Medium</i>	<i>Temp</i>	<i>Conc</i>	<i>Lg K values</i>	<i>ExptM</i>
Cd^{++}	NaClO_4	25°C	0.10M	$K_1=1.33$ $\beta_2=1.74$	$\beta_3=1.5$

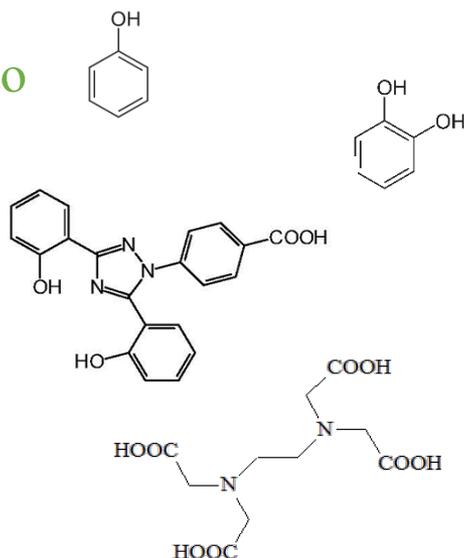


Complessi

I leganti avendo a disposizione più doppietti elettronici possono formare più di un legame.

Vengono definiti

- monodentato
- bidentati
- tridentati
- tetradentati
- ...
- polidentati



Un complesso può essere

- mononucleare, es. L-Me-L
- binucleare, es. Me-L-Me
-
- polinucleare, n ioni metallici

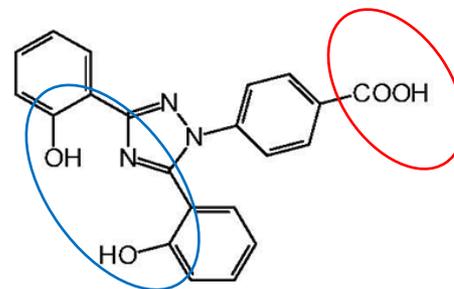
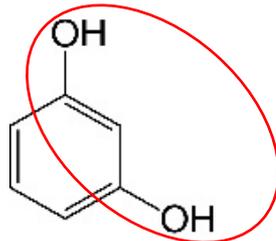
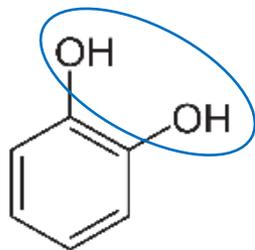
Leganti

Nel caso in cui il legante sia la base coniugata di un acido debole, devono essere considerati contemporaneamente gli equilibri

- acido base del legante
- complesso formazione
- formazione degli idrossidi dello ione metallico.

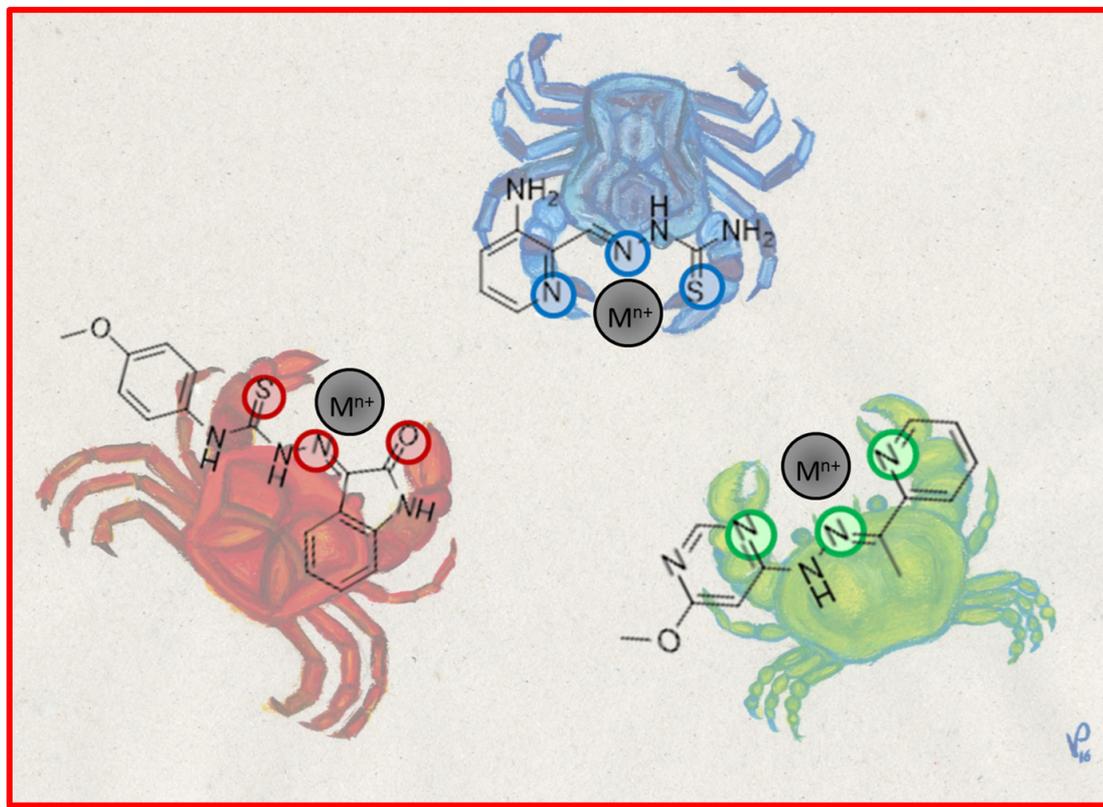
Complessi

Perché un legante sia considerato polidentato, i gruppi coordinanti devono essere in una posizione tale da poter coordinare contemporaneamente lo ione metallico.



Leganti - Chelanti

I leganti caratterizzati da almeno due gruppi coordinanti vengono chiamati **chelanti** ed i complessi formati **chelati**



Complessi

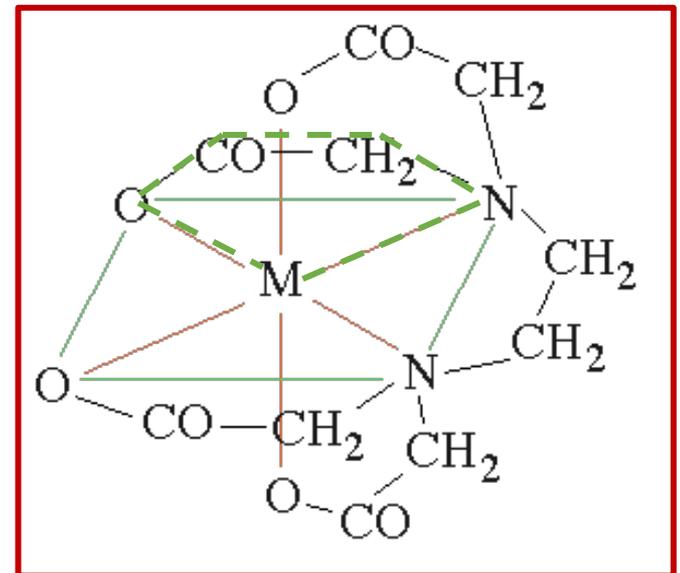
I complessi formati da leganti polidentati sono caratterizzati da una stabilità particolarmente elevata, spiegabile sia in termini di effetti di concentrazione (quando un legante multidentato forma un primo legame con uno ione metallico i successivi doppietti utilizzabili per formare altri legami sono anch'essi vicini allo stessi ione metallico)

effetto entropico - probabilità di trovare un secondo gruppo coordinante

un legante bidentato > due leganti monodentati

Complessi

I complessi formati da leganti polidentati sono caratterizzati da una stabilità particolarmente elevata, spiegabile sia in termini di effetti di concentrazione (quando un legante multidentato forma un primo legame con uno ione metallico i successivi doppietti utilizzabili per formare altri legami sono anch'essi vicini allo stesso ione metallico) **che attraverso la formazione di anelli penta- esatomici multipli** aventi elevata **stabilità.**



Complessi

In generale, partendo dal legante completamente deprotonato, dallo ione metallico e dal protone una reazione di complesso-formazione può essere scritta come



ed in corrispondenza si ha la costante di formazione globale

$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{Me}_p\text{L}_q\text{H}_r]}{[\text{Me}]^p [\text{L}]^q [\text{H}]^r}$$

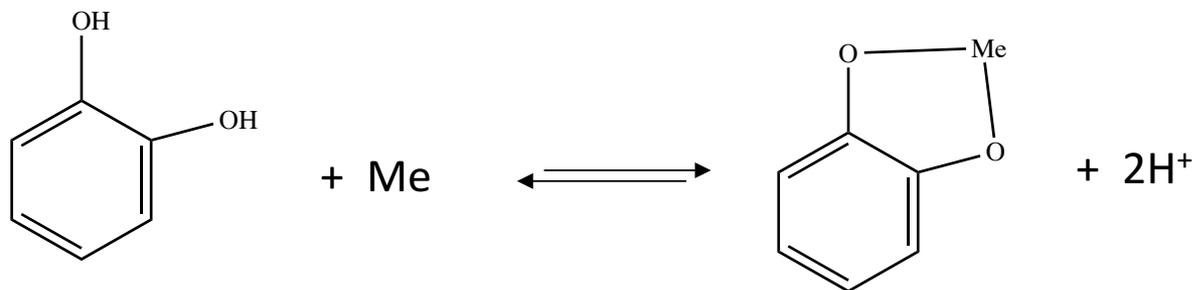
*trascuriamo per semplicità le cariche

Complessi

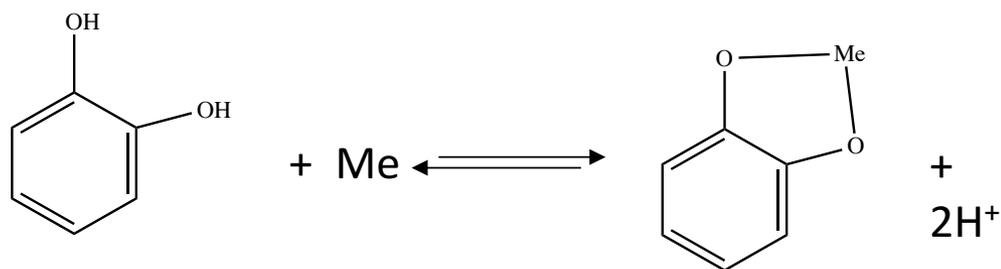
Nel caso della formazione dei complessi si può avere la formazione di un numero elevato di complessi di diverse stechiometrie.

Per i complessi mononucleari si possono avere

- un numero crescente di leganti coordinati;



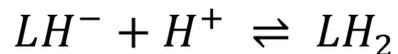
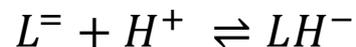
Complessi



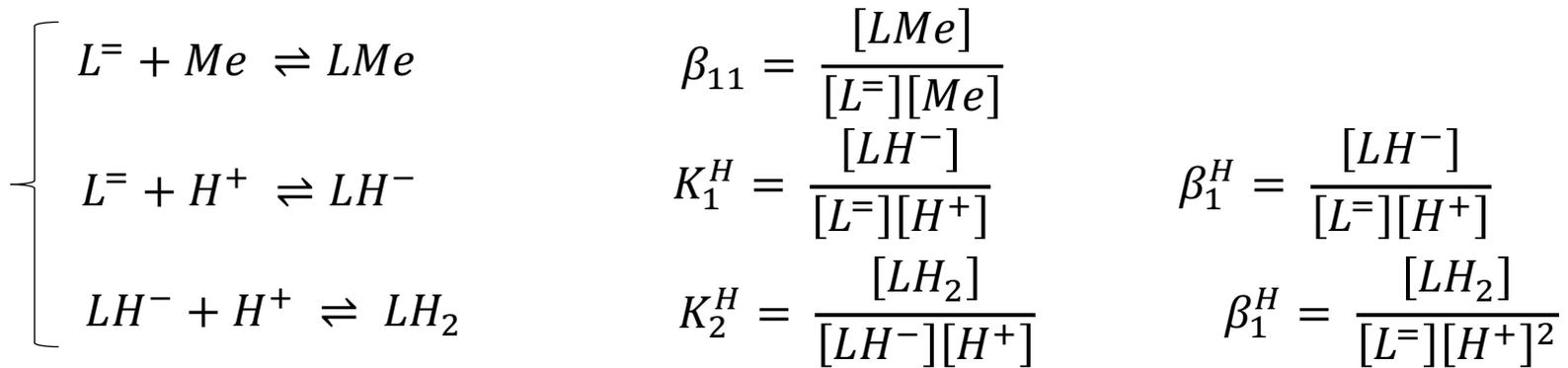
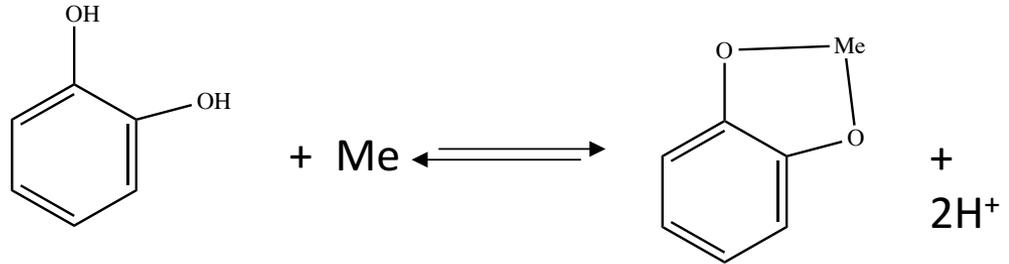
Per convenzione, l'equilibrio di complesso-formazione si considera partendo dalla forma completamente deprotonata



Contemporaneamente gli equilibri acido-base vengono espressi come reazioni di protonazione



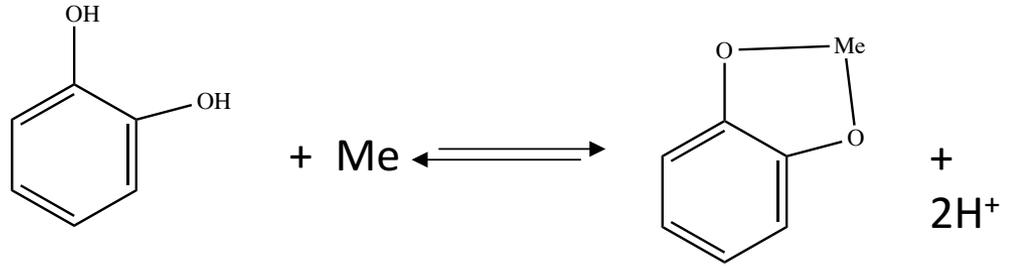
Complessi



Ci troviamo in presenza di sei specie: LH_2 , LH^- , L^- , H^+ , LMe e Me di cui non conosciamo le concentrazioni.

Conosciamo le concentrazioni totali $[L^-]_T$, $[Me]_T$ e $[H^+]$

Complessi



$$\left\{ \begin{array}{l}
 L^- + Me \rightleftharpoons LMe \\
 L^- + H^+ \rightleftharpoons LH^- \\
 LH^- + H^+ \rightleftharpoons LH_2
 \end{array} \right.
 \quad
 \begin{array}{l}
 \beta_{11} = \frac{[LMe]}{[L^-][Me]} \\
 K_1^H = \frac{[LH^-]}{[L^-][H^+]} \\
 K_2^H = \frac{[LH_2]}{[LH^-][H^+]}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \beta_1^H = \frac{[LH^-]}{[L^-][H^+]} \\
 \beta_2^H = \frac{[LH_2]}{[L^-][H^+]^2}
 \end{array}$$

Impostiamo le equazioni di conservazione di massa

$$[L]_T = [L^-] + [LH^-] + [LH_2] + [LMe]$$

$$[Me]_T = [Me] + [LMe]$$

$$[H]_T = [H^+] + [LH^-] + 2[LH_2]$$

Complessi

Esplicitiamo le diverse variabili in funzione delle variabili indipendenti del sistema:

$$[Me], [L^-], [H^+]$$

$$\beta_{11} = \frac{[LMe]}{[L^-][Me]}$$

$$\beta_1^H = \frac{[LH^-]}{[L^-][H^+]}$$

$$\beta_2^H = \frac{[LH_2]}{[L^-][H^+]^2}$$

$$[L]_T = [L^-] + [LH^-] + [LH_2] + [LMe]$$

$$[Me]_T = [Me] + [LMe]$$

$$[H]_T = [H^+] + [LH^-] + 2[LH_2]$$

$$[L]_T = [L^-] + \beta_1^H [L^-][H^+] + \beta_2^H [L^-][H^+]^2 + \beta_{11} [L^-][Me]$$

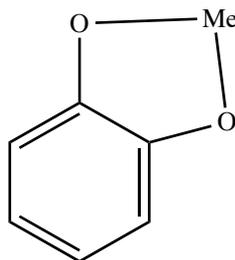
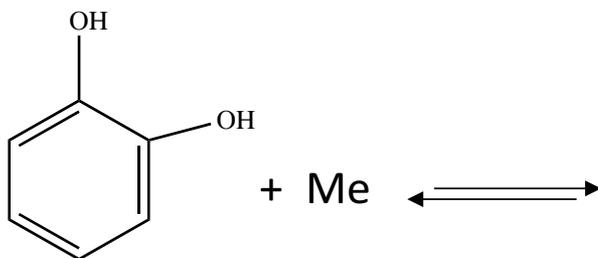
$$[L]_T = [L^-](1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 + \beta_{11} [Me])$$

Complessi

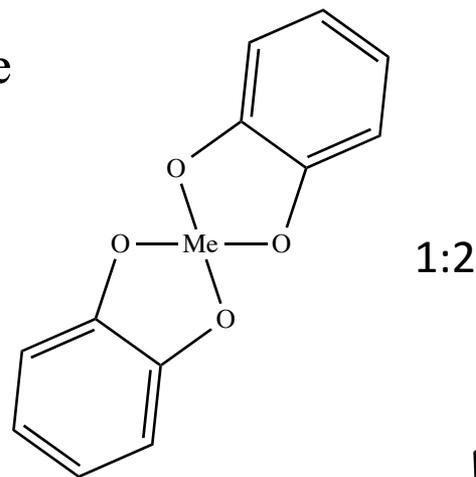
Nel caso della formazione dei complessi si può avere la formazione di un numero elevato di complessi di diverse stechiometrie.

Per i complessi mononucleari si possono avere

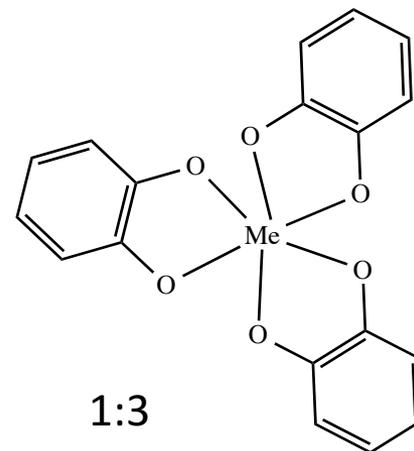
- un numero **crescente** di leganti coordinati;



1:1



1:2



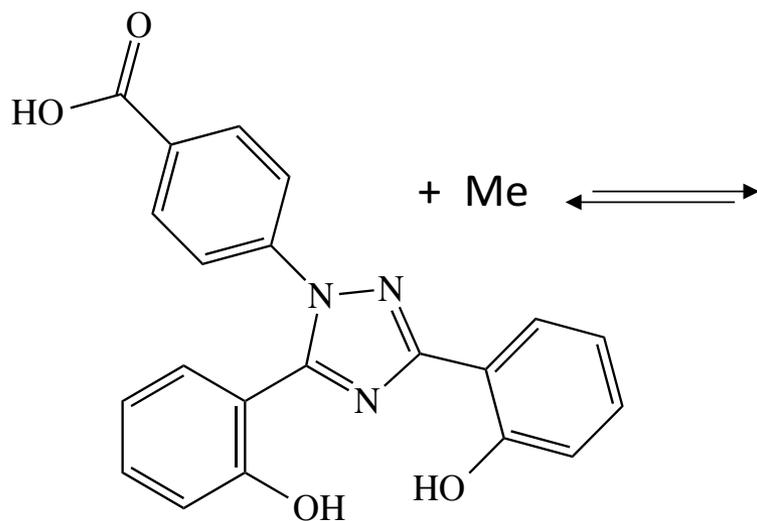
1:3

Complessi

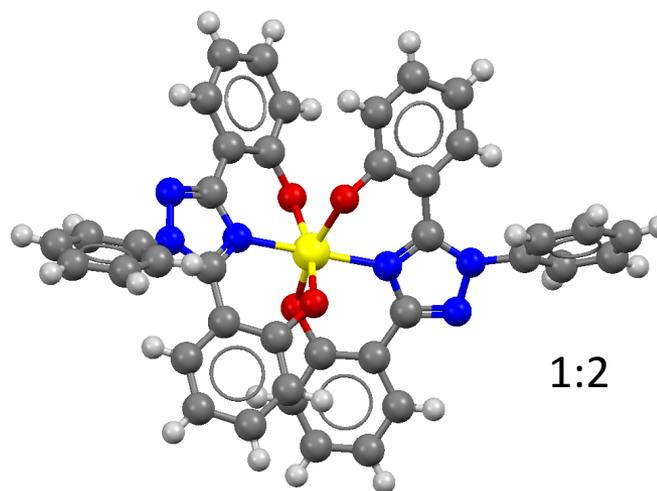
Nel caso della formazione dei complessi si può avere la formazione di un numero elevato di complessi di diverse stechiometrie.

Per i complessi mononucleari si possono avere

- un numero **crescente** di leganti coordinati;

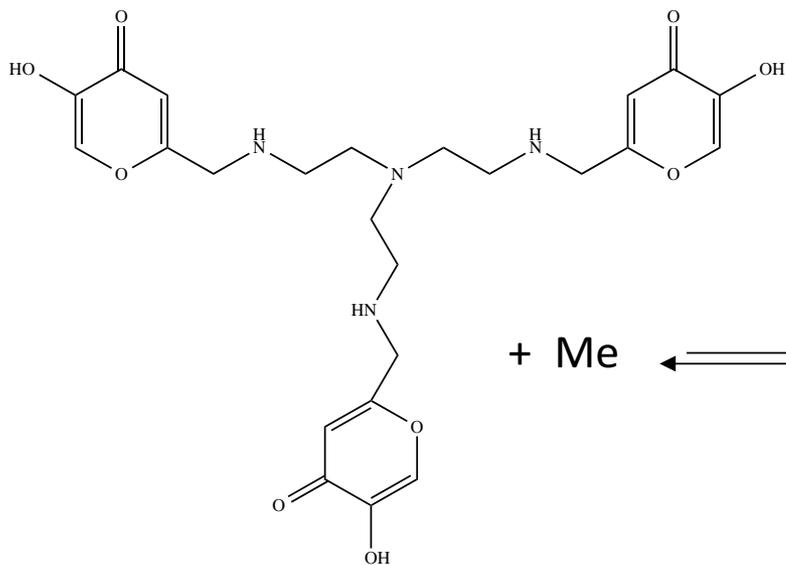


Deferasirox



Complessi

- un numero variabili di protoni nel complesso



Complessi

Nel caso della formazione dei complessi si può avere la formazione di un numero elevato di complessi di diverse stechiometrie.

Per i complessi mononucleari si possono avere

- un numero crescente di leganti coordinati,
- un numero variabili di protoni nel complesso – non tutti i siti basici prendono parte alla coordinazione dello ione metallico, alcuni formano un legame più stabile col protone (la coordinazione al metallo viene favorita aumentando il pH della soluzione),
- formare complessi con lo ione OH^- ad opportuni valori di pH (in quest'ultimo caso r assume valori negativi).

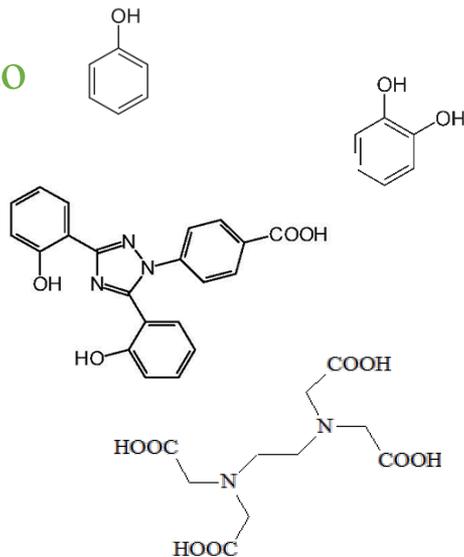


Complessi

I leganti avendo a disposizione più doppietti elettronici possono formare più di un legame.

Vengono definiti

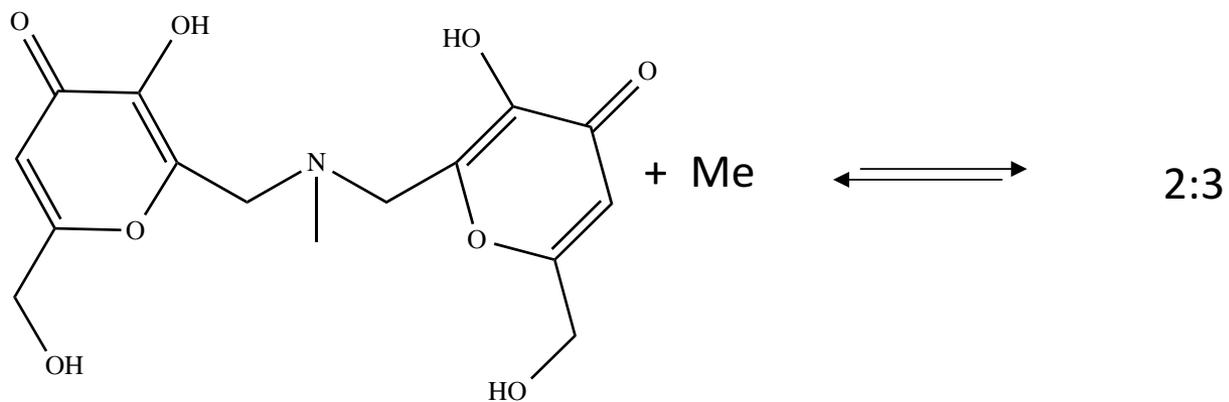
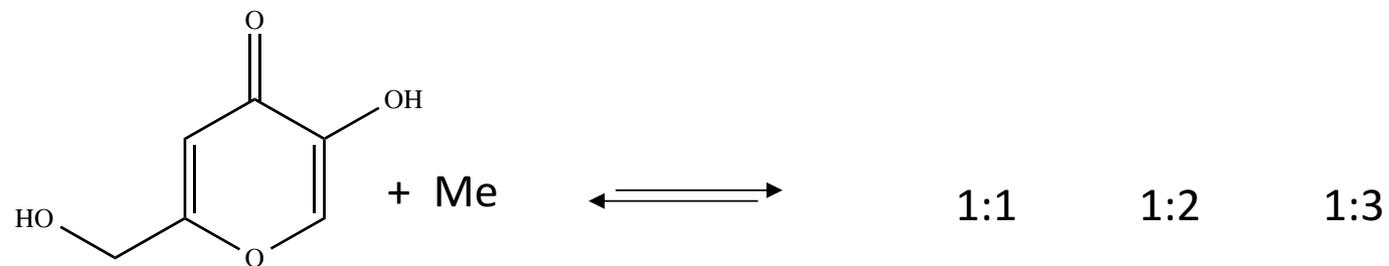
- monodentato
- bidentati
- tridentati
- tetradentati
- ...
- polidentati



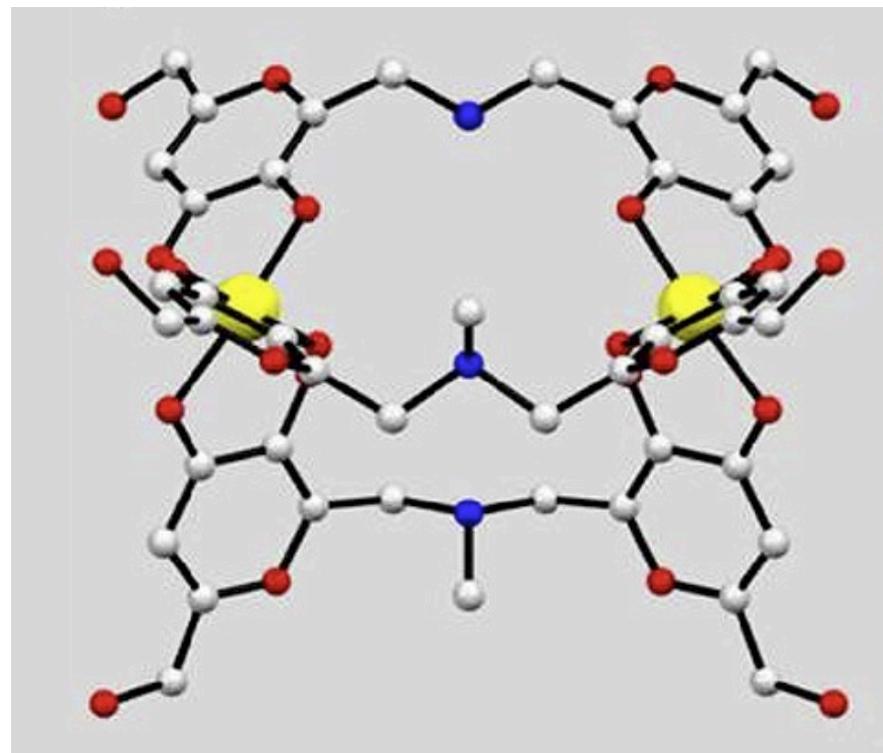
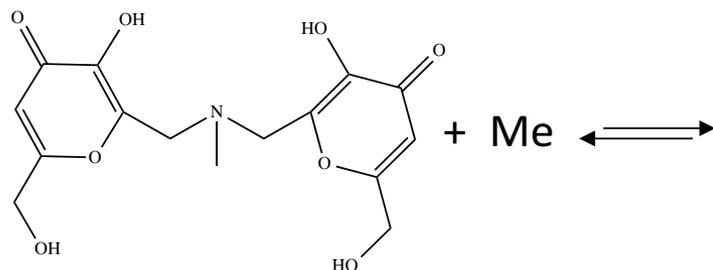
Un complesso può essere

- mononucleare, es. L-Me-L
- binucleare, es. Me-L-Me
-
- polinucleare, n ioni metallici

Complessi binucleari, ..., polinucleari



Complessi binucleari, ..., polinucleari



2:3

Costanti di complesso formazione

Oltre agli equilibri di complesso-formazione ed agli equilibri acido-base del legante nella trattazione completa del sistema all'equilibrio, bisogna prendere in considerazione anche gli equilibri di formazione degli idrossidi dello ione metallico.

Il metallo in soluzione acquosa si trova sotto forma di acquoione

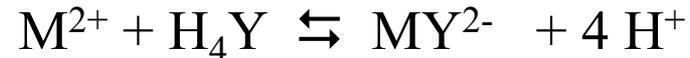
Nel caso di uno ione trivalente esaidrato si ha



Costanti condizionali

Effetto del pH

La forza e la stabilità dei complessi con l'EDTA dipendono dal pH.



Visto che Y^{4-} è la specie che complessa il metallo, qualunque causa alteri la sua disponibilità, influenzerà la titolazione.

Il pH è il principale fattore da considerare

Costanti condizionali

Visto che Y^{4-} è la specie che complessa il metallo, qualunque causa alteri la sua disponibilità, influenzerà la titolazione.

Il pH è il principale fattore da considerare

Costanti condizionali

Consideriamo la costante di formazione del complesso tra il metallo M e l'EDTA

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

ricordando che l'EDTA è un acido tetraprotico, troviamo la concentrazione di Y^{4-} in funzione della sua concentrazione totale C_Y

$$\alpha_{A^{n-}} = \frac{[A^{n-}]}{[A]_T} = \frac{\frac{\beta_n}{[H^+]^n}}{\left\{ 1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_n}{[H^+]^n} \right\}}$$

per la frazione dell'EDTA completamente dissociato vale la relazione

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{\frac{\beta_4}{[H^+]^4}}{\left\{ 1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_4}{[H^+]^4} \right\}}$$

Costanti condizionali

Dalla relazione

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{\frac{\beta_4}{[H^+]^4}}{\left\{1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_4}{[H^+]^4}\right\}}$$

si ha

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} C_Y$$

che sostituita in $K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$ da $K_{MY} = \frac{[MY]}{[M](\alpha_{Y^{4-}} C_Y)}$

Costanti condizionali

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M](\alpha_{Y^{4-}} C_Y)}$$

Moltiplicando ambo i membri per $\alpha_{Y^{4-}}$ otteniamo la costante condizionale

$$K'_{MY} = \alpha_{Y^{4-}} K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] C_Y}$$

che dipende dal pH

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{\frac{\beta_4}{[H^+]^4}}{\left\{ 1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_4}{[H^+]^4} \right\}}$$

Grafico di Reilley

