COMPLEXACIÓ

1. Complexos de coordinació

associació d'un o més ions metàl·lics amb altres espècies químiques anomenades lligands que tenen electrons lliures.

$M + : L \longrightarrow M : L$ enllaç covalent coordinat per transferència d'un parell electrònic des del lligand a l'ió metàl·lic.

~~Tipus d'ions metàl·lics~~

① Cations amb configuració de gas noble ($d^{10} s^2 p^6$)
- × Alcalins, alcalinotermi, Al^{3+} i terres rares
- × Poca tendència a acceptar e^-
- × Interaccionen amb lligands carregats i de radi iònic petit.

② Cations amb capa plena (d^{10})
- × Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^{2+}
- × gran tendència a acceptar e^-
- × formen enllaços covalents coordinats
- × la força de l'enllaç depèn de l'electro- del lligand
  C > N > O > F (força)

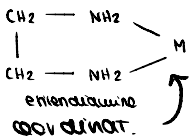
③ Cations amb la capa d parcialment plena
- × metalls de transició: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}.
- × primer omplen els orbitals d
- × comportament entre mig dels grups 1 i 2.
- × Estabilitat → sèrie Irving-Williams:
  $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$
  grup 2 (comportament) grup 1

~~Tipus de lligands~~

segons el nombre de parells d'electrons lliures que poden cedir per formar un enllaç covalent donat, poden ser

① Monovalents: un enllaç coordinat
- monoatòmics: F^-, Cl^-, Br^-, I^-
- poliatòmics: CN^-, SCN^-, OH^-, NH_3, H_2O

② Multidentats: més d'un àtom pot cedir parells d'electrons a l'hora = més d'un enllaç coordinat.



2. Equilibris de complexació

$M + nL \rightleftharpoons [ML_n]$ $\quad K = [ML_n] / [M]\cdot[L]^n$

Com més gran és K més desplaçat cap a la dreta ($\rightleftharpoons$) es troba l'equilibri i més estable és ML_n.

Procés de complexació → etapes successives de formació

$M + L \rightleftharpoons ML$	K_1	constants de formació successives	→	$M + L \rightleftharpoons ML$	β_1	constants globals de formació	$\log \beta_n = \sum_{i=1}^{n} \log K_i$
$ML + L \rightleftharpoons ML_2$	K_2			$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$	β_2		
$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3$	K_3			$M + 3L \rightleftharpoons ML_3$	β_3		
$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$	K_n			$M + nL \rightleftharpoons ML_n$	$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n$		

Un complex és més estable ($\log \beta_i$ + gran) quan els seus lligands són multidentats perquè són més grans (ΔS major ⇒ ΔG + negativa ⇒ K més gran)

$M + L \rightleftharpoons ML$ $\quad C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$ $\quad [M] = \dfrac{C_M}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2} = \alpha_0 \cdot C_M$

$ML + L \rightleftharpoons ML_2$

$[ML] = \dfrac{C_M \cdot \beta_1 [L]}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2} = \alpha_1 \cdot C_M$ $\quad [ML_2] = \dfrac{C_M \cdot \beta_2 \cdot [L]^2}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2} = \alpha_2 \cdot C_M$

3. Reaccions paràsites

Són reaccions que tenen lloc a l'hora que la reacció d'interès (complexació) i que poden modificar l'estabilitat del complex → reaccions competitives

La concentració analítica és la suma de les concentracions de les espècies que no formen part del complex que es forma en la reacció principal.

↳ $[Ag'] = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(OH)_2^-] + [Ag(OH)_3^{2-}]$ i $[NH_3'] = [NH_3] + [NH_4^+]$

no posem el complex $[Ag(NH_3)_2^+]$

coeficient de reacció paràsita → $\alpha_M = [M']/[M]$ $\quad \alpha_L = [L']/[L]$ ≥ 1

Els lligands, com que tenen un parell d'electrons lliures, tenen caràcter bàsic i, per tant, tendència a protonar-se. → Reaccions paràsites amb H^+

$$\alpha_{L/H} = 1 + \beta^H_1 \cdot [H^+] + \beta^H_2 \cdot [H^+]^2 + \dots + \beta^H_n \cdot [H^+]^n$$

→ augmenta en disminuir el pH

Els ions metàl·lics poden formar complexos amb altres lligands a la solució o amb ions hidroxil

$$\alpha_{M/OH} = 1 + \beta^{OH}_1 [OH^-] + \beta^{OH}_2 [OH^-]^2 + \dots + \beta^{OH}_n \cdot [OH^-]^n$$

→ ↓ a pH↓

$$K' = \frac{[MLn]}{[M'] \cdot [Ln']}$$

← constant d'estabilitat només vàlida en unes condicions definides (un pH x p.e)

K' gran = alta extensió reaccions paràsites

$$\log K' = \log K - \log \alpha_M - n \cdot \log \alpha_L$$
$$\log \beta' = \log \beta - \log \alpha_M - n \cdot \log \alpha_L$$

metall amb 2 paràsites: $\alpha_{M/TOT} = \alpha_1 + \alpha_2 - 1$

metall amb 3 paràsites: $\alpha_{M/TOT} = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - 2$

4. Corbes de valoració complexomètriques

→ Representació gràfica de la variació del p(Analit) en funció de la fracció valorada o del volum de valorant afegit.

$$f = C_L / C_M$$

f = 0 no hi ha valorant:

0 < f < 1 excés d'analit [~~L~~]

f = 1 $C_M = C_L$

f > 1 excés de valorant [~~M~~]

Amb reaccions paràsites:

$pM = pC_M + \log \alpha_M$

$pM = pC_M - \log(1-f) + \log \alpha_M$

$pM = 1/2 (\log K_{ML} + pC_M + \log \alpha_M - \log \alpha_L)$

$pM = \log K_{ML} + \log(f-1) - \log \alpha_L$

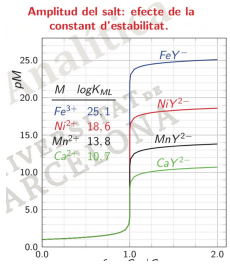
Sense reaccions p.

$pM = pC_M$

$pM = pC_M - \log(1-f)$

$pM = 1/2 (\log K_{ML} + pC_M)$

$pM = \log K_{ML} + \log(f-1)$



L'amplitud del salt a prop del punt d'equivalència de la corba de valoració depèn de:

1.) La concentració analítica del metall.

2.) La constant d'estabilitat del complex format (com més gran, més salt)

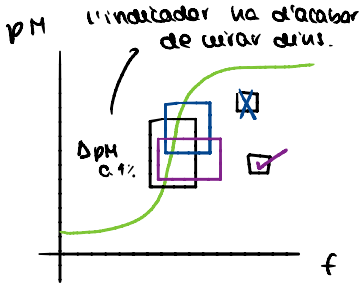
3.) Reaccions paràsites del metall i el lligand (amb p's la corba s'aixafa)

5. Indicadors metal·locròmics

que formen un complex amb el metall

1. Afegir una petita quantitat d'indicador: $M + In \rightleftharpoons MIn$
2. Afegir el lligand, que va reaccionant amb el metall lliure fins que ja no en queda i reaccona amb el que està complexat amb l'indicador.
3. $MIn + L \rightleftharpoons ML + In$ i observem el canvi de color.

Només podem utilitzar aquest mecanisme de detecció si $K_{ML} > K_{MIn}$



6. Volumetries

① Directes: $M + L \rightleftharpoons ML$

② Per retrocés: $M + L \rightleftharpoons ML + L$ (excés)

L (excés) $+ Zn \rightleftharpoons ZnL$

③ Per desplaçament: $M + MgL \rightleftharpoons ML + Mg$

$Mg + L \rightleftharpoons MgL$

patrons primaris → Zn, Mg, Mn, $CaCO_3$, $PbCl_2$

Mètode de Liebig → $Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ reacció indicadora: $Ag^+ + Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag[Ag(CN)_2]$ (s) precip. blanc