

Química dos Metais de Transição

Compostos de Coordenação

Estabilidade em Compostos de Coordenação

Química Inorgânica 1
Prof. Carlos Lodeiro
2020-2021

Cloreto de Tetra Amino Cobre (II)

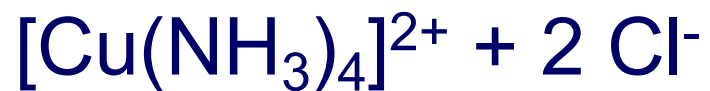


elemento
central

contra-íão

ligando

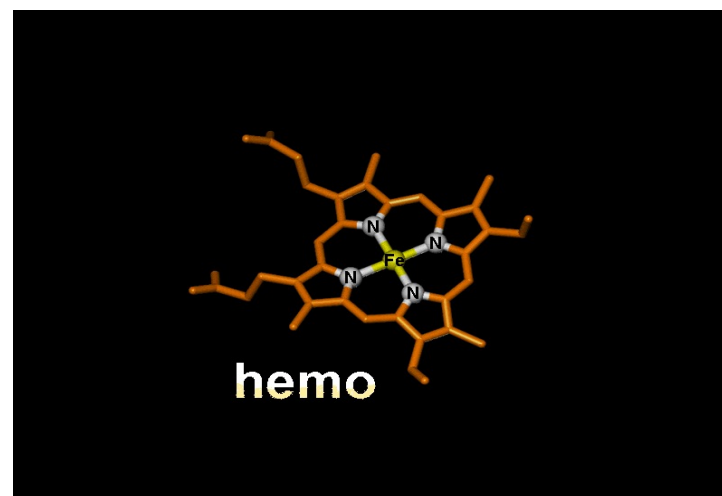
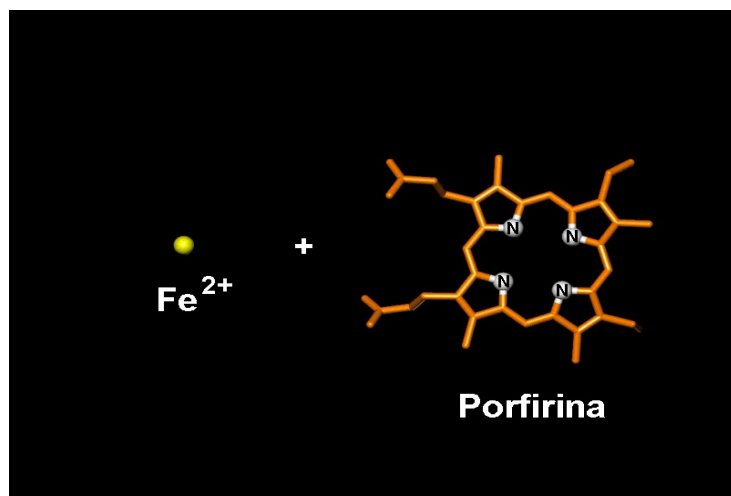
esfera de coordenação



Estabilidade em Compostos de Coordenação

M - metal

L – ligando



$$K_{est} = [ML] / [M] \times [L]$$

Afinidade metal/ ligando

Constante de estabilidade ou Constante de formação

M - metal

L – ligando



$$\beta_{ML_m} \text{ ou } \beta_m = \frac{[ML_m]}{[M] [L]^m}$$

β_m – Constante global de formação da espécie ML_m

Afinidade metal/ ligando

Constantes de estabilidades parciais

Equilíbrios múltiplos

Constantes *parciais*:



$$K_1 = [ML] / [M][L] \quad \beta_1 = K_1$$



$$K_2 = [ML_2] / [ML][L]$$

⋮

⋮



$$K_m = [ML_m] / [ML_{m-1}][L]$$

$$\beta_m = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_m$$

$$\beta_m = [ML_m] / [M] [L]^m$$

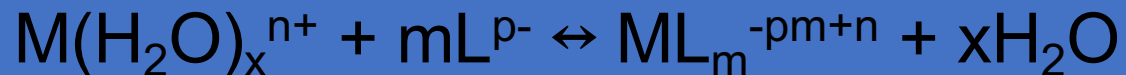
Constante *global*

IMPORTANTE:

As constantes de estabilidade são geralmente determinadas em solução aquosa.

A interacção entre o catião M^{n+} e as moléculas de água pode conduzir à formação de aquo-complexos $[M(H_2O)_m]^{n+}$.

As reacções de formação da espécie ML_m são reacções de substituição do tipo:



As constantes experimentais determinadas são pois relativas e definidas como:

$$\beta_{ML_m} = \frac{[ML_m]}{[M] [L]^m} \qquad \beta_{M(H_2O)_x} = \frac{[M(H_2O)_x]}{[M] [H_2O]^x}$$

$$K = \frac{[ML_m] [H_2O]^x}{[M(H_2O)_x] [L]^m} = \frac{\beta_{ML_m}}{\beta_{M(H_2O)_x}}$$

Valores
tabelados

EXEMPLOS:



M - Metal

L - Ligando

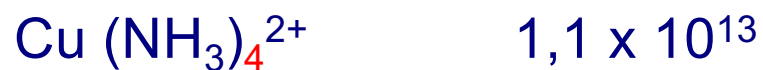
$$K_{\text{est}} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{1}{K_{\text{est}}}$$



$$\beta_4 = K_{\text{est}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,13 \times 10^{13}$$

$$\log K_{\text{est}} = 13,05$$



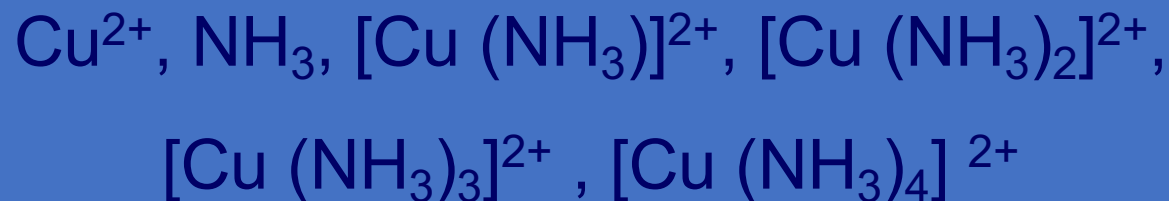
Comparação de valores de K_{est} só para o mesmo tipo de complexo!

Cálculos envolvendo equilíbrios de formação de complexos



- Determinação da concentração de todas as espécies presentes em solução.

1. Espécies existentes



$$6 \text{ incógnitas} \rightarrow (n + 2)$$

É preciso ter em consideração que em solução aquosa todos os íons metálicos estão hidratados, as espécies de Cu^{2+} completam a sua camada de coordenação com moléculas de H_2O , a $[\text{H}_2\text{O}]$ não participa na K_{est}

2. n constantes de equilíbrio

$$\beta_i = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^i}$$

n equações

4

3. **Balanço de massas**

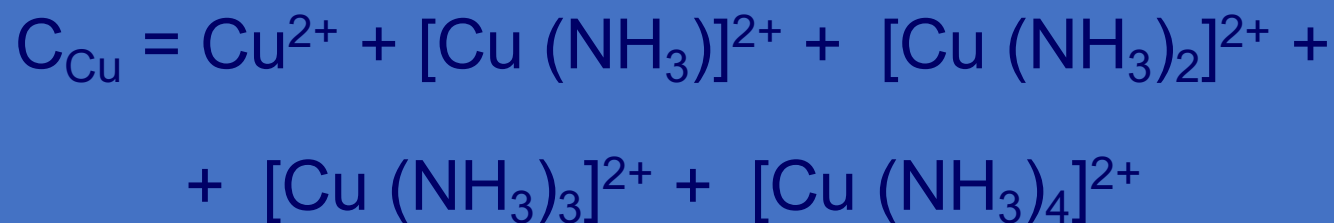
metal
ligandos

+ 2 equações

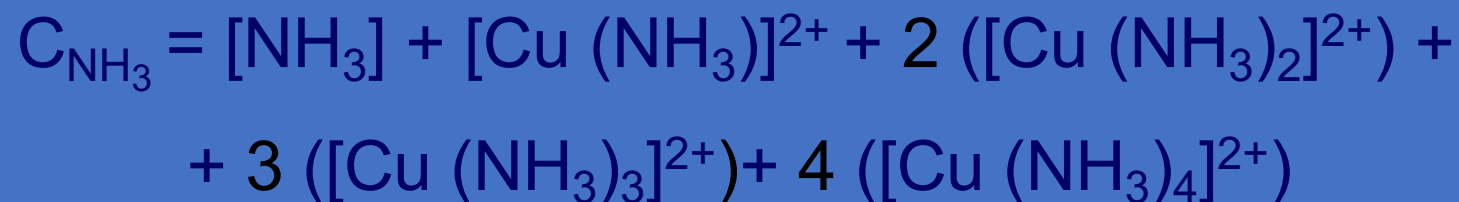
Conc. de metal = Somatório de todas as espécies
(ligando) contendo o metal (ligando)

cont.

balanço global para o Cu

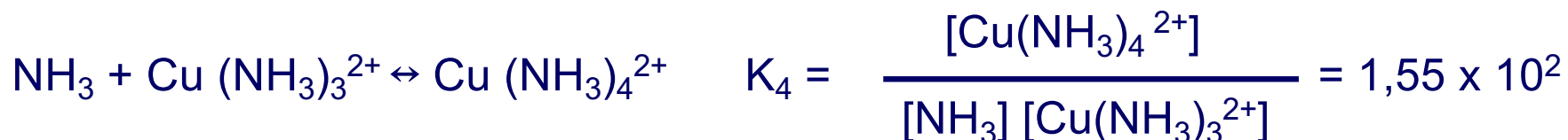
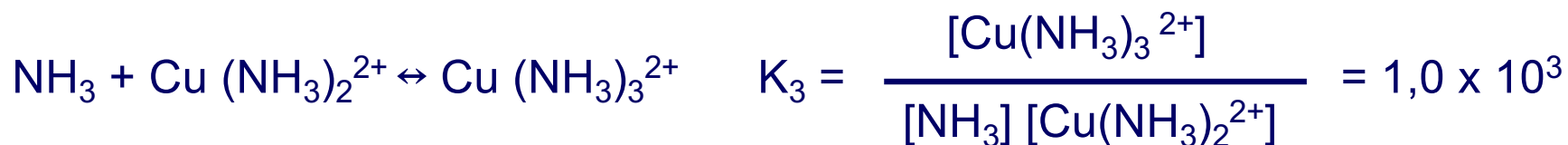
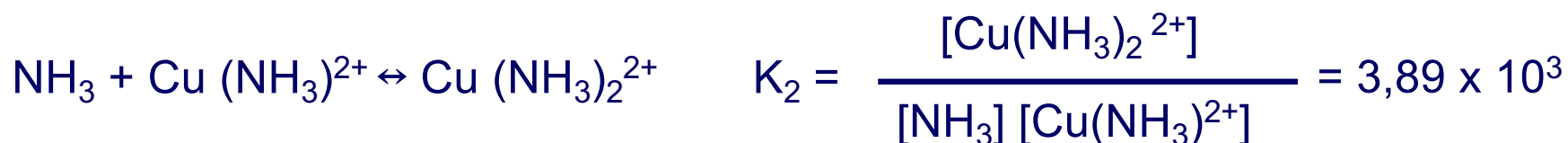
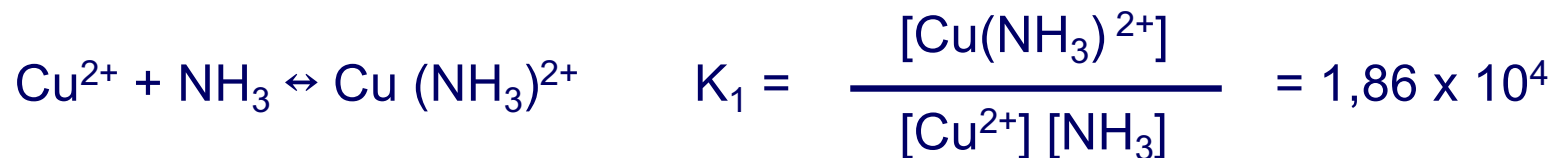


balanço global para o NH₃



4. Balanço de carga

Reacções parciais:



$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4$$

*Esta ordenação é devida a um efeito **entrópico**, estatisticamente quantas menos moléculas de água há a probabilidade de substituição é menor*

Reacção global:



$$K_{\text{est}} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \beta_4 \text{ (global)}$$

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

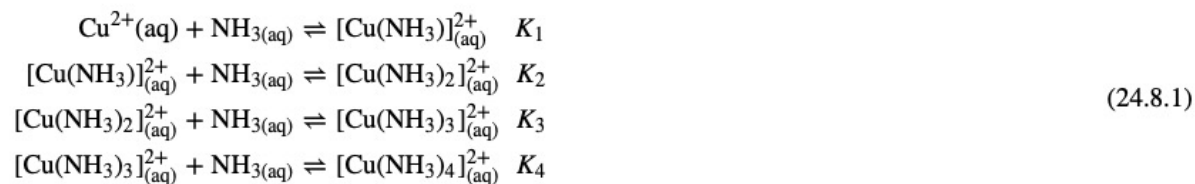
$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

K_i – Constantes de
estabilidade parciais

β_i – Constantes de
estabilidade globais

The Formation Constant

The replacement of water molecules from $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ by ammonia occurs in sequential steps. Omitting the water molecules bound to Cu^{2+} for simplicity, we can write the equilibrium reactions as follows:



The sum of the stepwise reactions is the overall equation for the formation of the complex ion: The hydrated Cu^{2+} ion contains six H_2O ligands, but the complex ion that is produced contains only four NH_3 ligands, not six.



The equilibrium constant for the formation of the complex ion from the hydrated ion is called the **formation constant (K_f)**. The equilibrium constant expression for K_f has the same general form as any other equilibrium constant expression. In this case, the expression is as follows:

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 2.1 \times 10^{13} = K_1 K_2 K_3 K_4\tag{24.8.3}$$

| The formation constant (K_f) has the same general form as any other equilibrium constant expression.

Table 24.8.1: Formation Constants for Selected Complex Ions in Aqueous Solution*

	Complex Ion	Equilibrium Equation	K_f
Ammonia Complexes	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	1.1×10^7
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2.1×10^{13}
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5.5×10^8
Cyanide Complexes	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	1.1×10^{18}
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	2.2×10^{31}
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1×10^{42}
Hydroxide Complexes	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	4.6×10^{17}
	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	8.0×10^{29}
Halide Complexes	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$	1.2×10^{15}
	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{CdI}_4]^{2-}$	2.6×10^5
	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{AlF}_6]^{3-}$	6.9×10^{19}
Other Complexes	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	2.9×10^{13}
	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	2.0×10^{20}

*Reported values are overall formation constants. Source: Data from *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed. (1999).

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] \left\{ 1 + \underbrace{\beta_1[\text{NH}_3]}_{\text{K}_1} + \underbrace{\beta_2[\text{NH}_3]^2}_{\text{K}_1 \cdot \text{K}_2} + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \right\}$$

$$\beta_1[\text{NH}_3] [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$$



K_1

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{NH}_3] [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_2 [\text{NH}_3] [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] =$$

$$= \underbrace{K_1 \cdot K_2}_{\beta_2} [\text{NH}_3]^2 [\text{Cu}^{2+}] = \beta_2 [\text{NH}_3]^2 [\text{Cu}^{2+}]$$

α – fracção de cada espécie
→ i ordem do complexo formado

$$\alpha_0(\text{NH}_3) = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \dots + \beta_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_1(\text{NH}_3) = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{\beta_1[\text{NH}_3][\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \beta_1[\text{NH}_3]\alpha_0$$

$$\alpha_2(\text{NH}_3) = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \beta_2[\text{NH}_3]^2\alpha_0$$

$$\alpha_3(\text{NH}_3) = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \beta_3[\text{NH}_3]^3\alpha_0$$

$$\alpha_4(\text{NH}_3) = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \beta_4[\text{NH}_3]^4\alpha_0$$

\bar{n} – número médio de ligandos ligados ao átomo central

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{C_{\text{Cu}}}$$

$$\bar{n} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\text{Cu}^{2+} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + \dots\dots}$$

$$\bar{n} = \alpha_1 + 2 \alpha_2 + 3 \alpha_3 + 4 \alpha_4$$

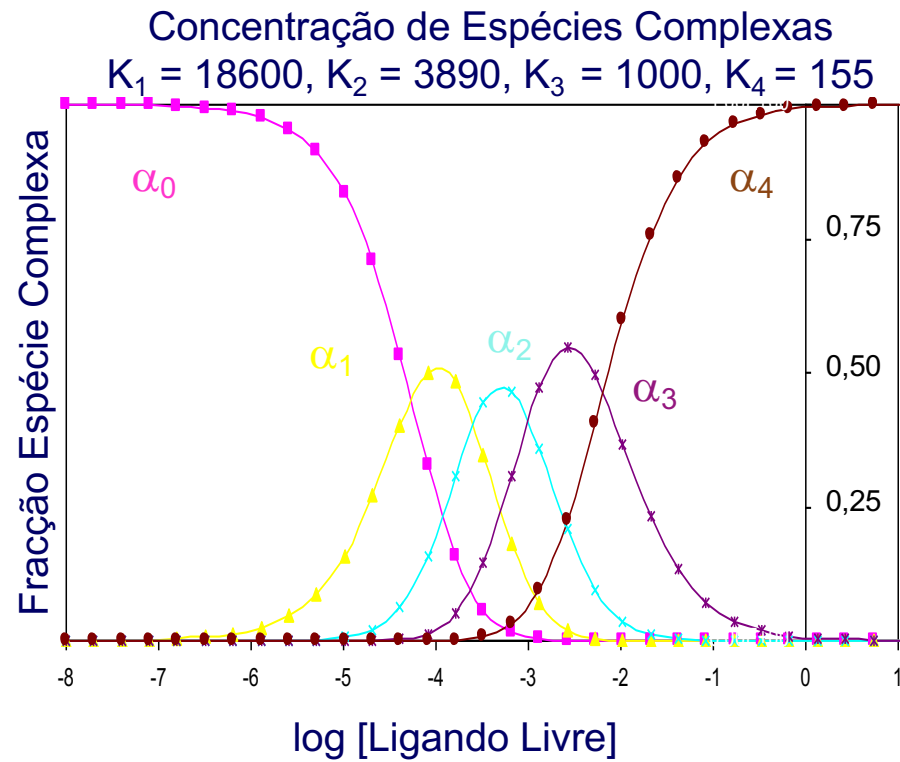
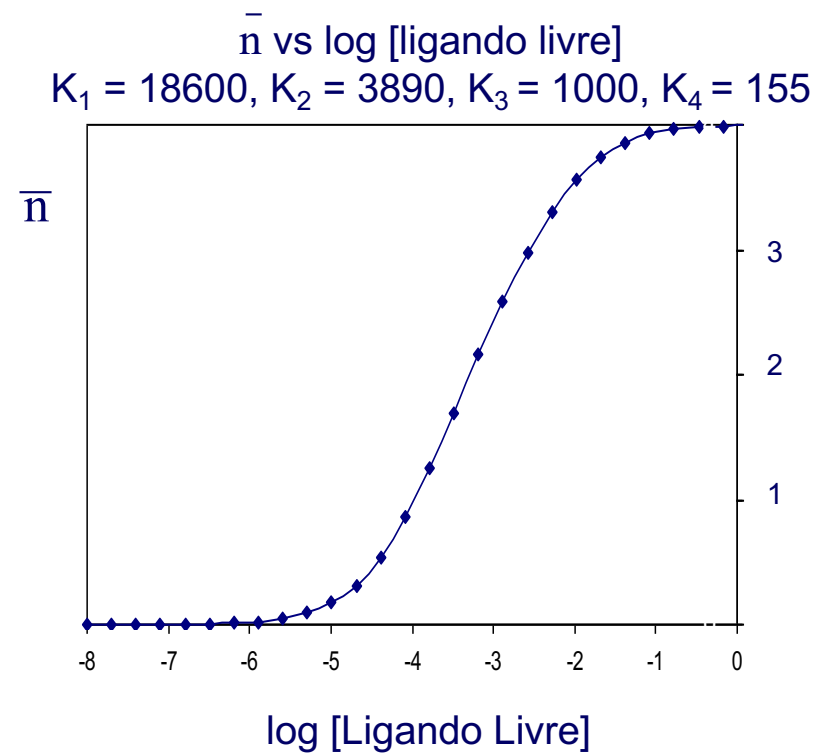


Diagrama de distribuição



Concentração de Espécies Complexas
 $K_1 = 22500$, $K_2 = 20000$, $K_3 = 100$, $K_4 = 10$

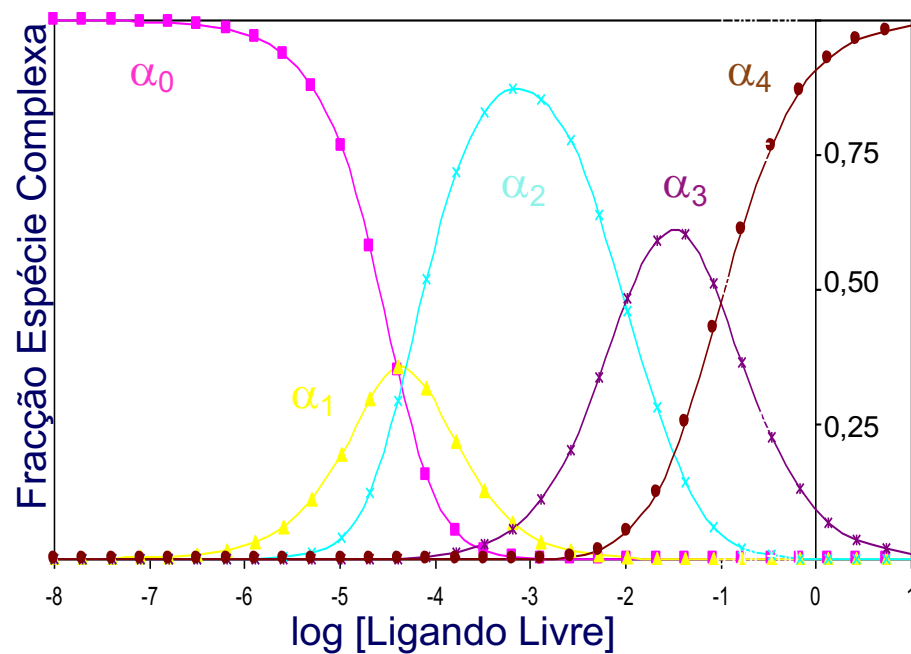
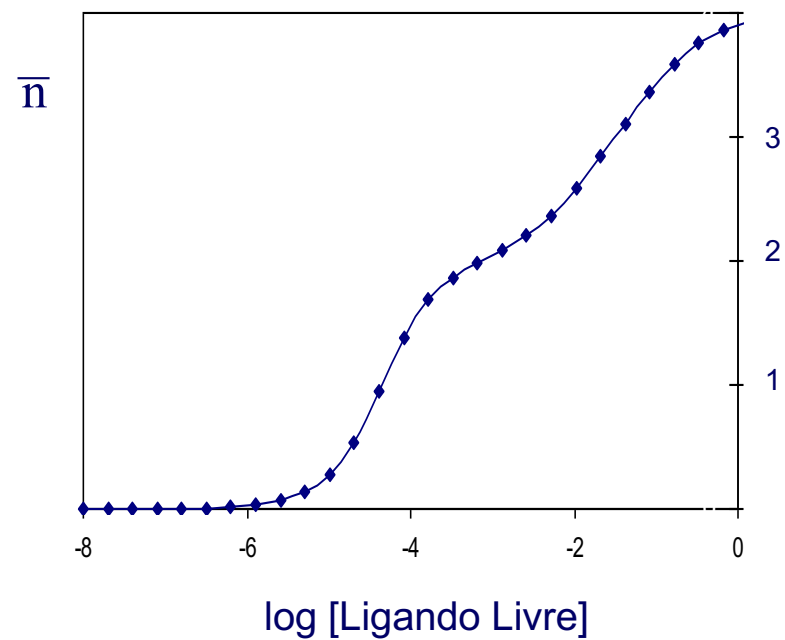


Diagrama de distribuição

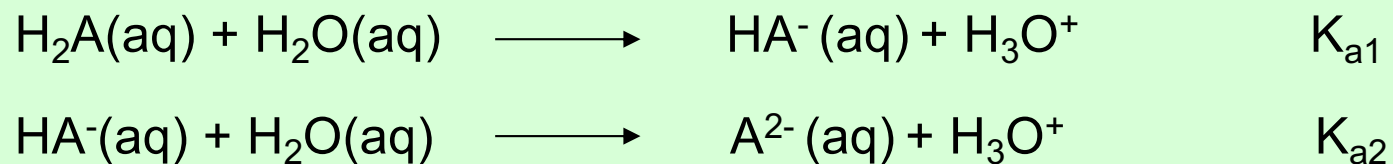
\bar{n} vs $\log [\text{ligando livre}]$
 $K_1 = 25000$, $K_2 = 20000$, $K_3 = 100$, $K_4 = 10$



Os diagramas de distribuição anteriores são usados para ácidos polipróticos

Ácidos polipróticos: são espécies que podem doar mais do que um protão

Podem ter por tanto varias K_a ex:



A segunda constante de dissociação é quase sempre menor que a primeira isto é devido ao facto de numa segunda ionização um H^+ tem de ser separado duma espécie carregada negativamente.

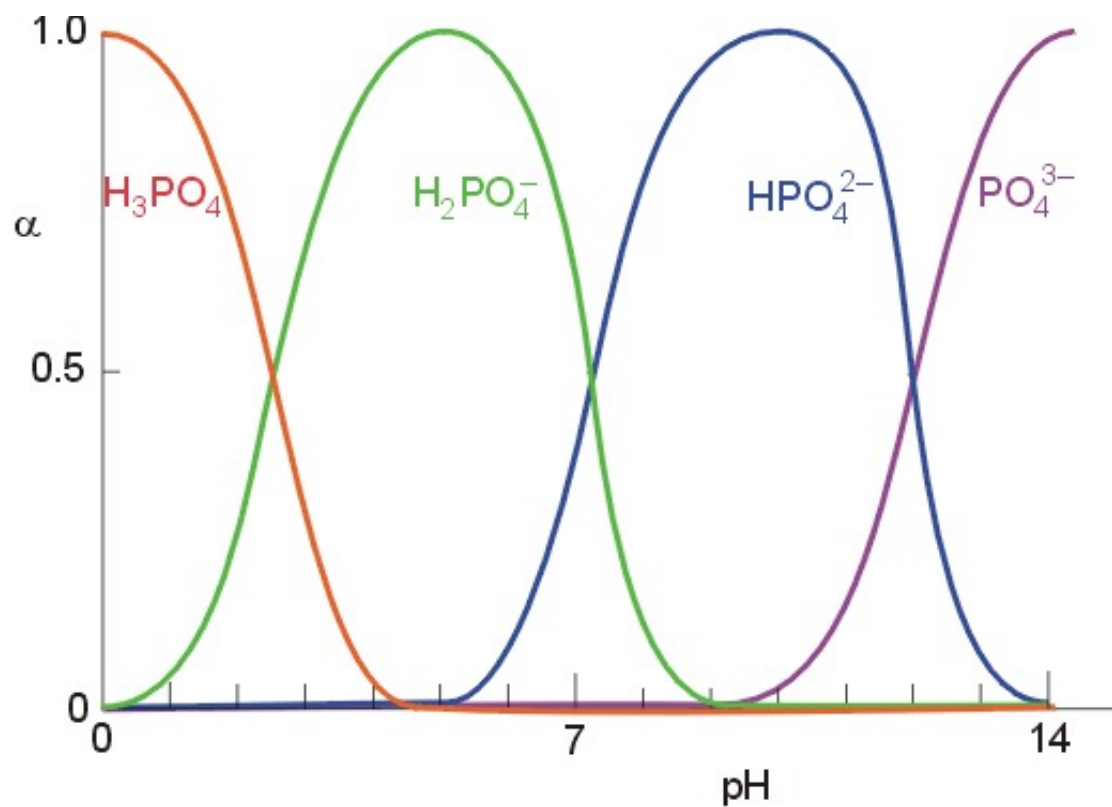


Diagrama de distribuição para as várias formas do ácido triprótico, ácido fosfórico em função do pH

EXEMPLO 1



Calcular:

- a) Concentração de todas espécies
- b) \bar{n} (número médio de ligandos)

$$\beta_1 = K_1 = 1,86 \times 10^4$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = 7,25 \times 10^7$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,25 \times 10^{10}$$

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1,13 \times 10^{13}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{1}{[1 + 1,86 \times 10^4 \times 1 \times 10^{-3} + 7,25 \times 10^7 \times (1 \times 10^{-3})^2 + 7,25 \times 10^{10} \times 1 \times (10^{-3})^3 + 1,13 \times 10^{13} \times (1 \times 10^{-3})^4]} =$$

$$= \frac{1}{(1 + 1,86 \times 10 + 7,25 \times 10 + 7,25 \times 10 + 1,13 \times 10)} = 0,00568$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_0 C_{\text{Cu}} = 0,00568 \times (1,00 \times 10^{-2}) = \mathbf{5,68 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \beta_1 [\text{NH}_3] \alpha_0 = (1,86 \times 10^4) (1,00 \times 10^{-3}) \times 0,00568$$

$$= 0,106$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \alpha_1 C_{\text{Cu}} = 0,106 \times (1,00 \times 10^{-2}) = \mathbf{1,06 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \beta_1[\text{NH}_3]\alpha_0$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \alpha_1 C_{\text{Cu}} = \mathbf{1,06 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$\alpha_2 = \beta_2[\text{NH}_3]^2\alpha_0 = 0,412 \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \mathbf{4,12 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$\alpha_3 = \beta_3[\text{NH}_3]^3\alpha_0 = 0,412 \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \mathbf{4,12 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$\alpha_4 = \beta_4[\text{NH}_3]^4\alpha_0 = 0,064 \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \mathbf{6,42 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

$$\bar{n} = (0,106) + 2(0,412) + 3(0,412) + 4(0,0642) = \mathbf{2,423}$$

Significado do valor de \bar{n} determinado!!!

EXEMPLO 2

Qual a concentração molar em íão cianeto e íão mercúrio numa solução 0,1 M em $K_2 [Hg(CN)_4]$ (*tetraciano-mercurato (II) de potássio*)?

$$K_{dis} = [Hg(CN)_4]^{2-} = 4,0 \times 10^{-42}$$

EXEMPLO 2

Qual a concentração molar em ião cianeto e ião mercúrio numa solução 0,1 M em $K_2 [Hg(CN)_4]$ (*tetraciano-mercurato (II) de potássio*)?

$$K_{dis} = [Hg(CN)_4]^{2-} = 4,0 \times 10^{-42}$$



$$0,1 - x \qquad x \qquad 4x$$

$$K_{dis} = 4 \times 10^{-42} = \frac{[Hg^{2+}] [CN^-]^4}{[Hg(CN)_4]^{2-}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1 - x}$$

Complexo muito estável $K_{dis} \lll x$ desprezável, logo $0,1 - x \approx 0,1$

$$4 \times 10^{-42} = \frac{4^4 x^5}{0,1} \Rightarrow x = \sqrt[5]{1,56 \times 10^{-45}} \Rightarrow 5 \log x = \log 1,56 \times 10^{-45}$$

$$x = 1,1 \times 10^{-9}$$

$$[Hg^{2+}] = 1,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[CN^-] = 4,4 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Valores das constantes de estabilidade de alguns complexos metálicos (T=25°C)

Metal	Ligand o	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
Cd ²⁺	NH ₃	10 ^{2,65}	10 ^{2,10}	10 ^{1,44}	10 ^{0,93}		
Cd ²⁺	CN ⁻	10 ^{5,48}	10 ^{5,12}	10 ^{4,63}	10 ^{3,55}		
Ni ²⁺	NH ₃	10 ^{2,75}	10 ^{2,20}	10 ^{1,69}	10 ^{1,15}	10 ^{0,71}	10 ^{-0,05}

L. G. Sillen and A. E. Martell

Stability Constants of Metal-Iron Complexes

Chem. Soc., Special Publication n° 17 (1964) n° 25 (1971)



Efeito de Quelação – E.Q.

De um modo geral os complexos formados com ligandos *Polidentados* (quelantes) são mais estáveis do que os complexos formados com ligandos *Monodentados*.

EXEMPLO:



(*Polidentados*)



(*Monodentados*)

Em condições de competição pelo íon metálico em solução, o equilíbrio desloca-se no sentido do complexo formado com o íon *Polidentado*.

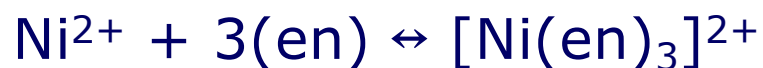


efeito de quelação

Verificação quantitativa do E.Q. em meio aquoso



$$\beta_6 = 10^{8,6}$$

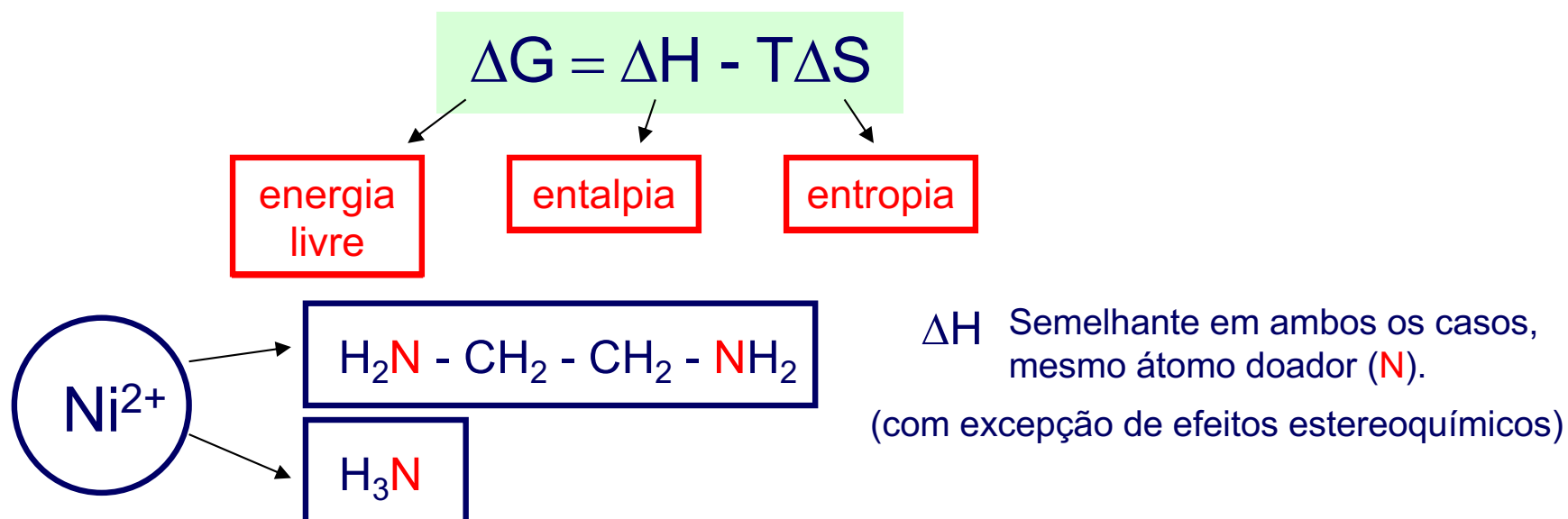


$$\beta_3 = 10^{18,6}$$



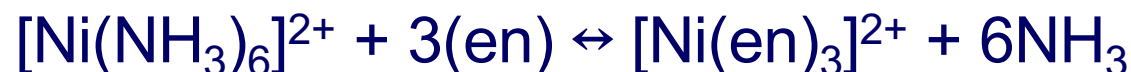
$$\beta = 2 \times 10^{19}$$

O efeito de quelação é essencialmente um **efeito entrópico**



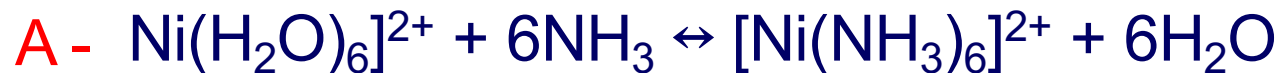
A diferença de estabilidade deve derivar de variações na **Entropia** de formação de complexos

$$\Delta G = - RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$



$$\begin{aligned} K_{\text{global}} &= \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} [\text{en}]^3} = \\ &= \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{en}]^3} \times \frac{[\text{Ni}^{2+}] [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = \frac{\beta_B}{\beta_A} = 10^{10} \end{aligned}$$

Modo simples de explicar o efeito entrópico



não há variação do número de moléculas em solução



há um aumento de 5 moléculas em solução

O nº de partículas **umenta** em solução

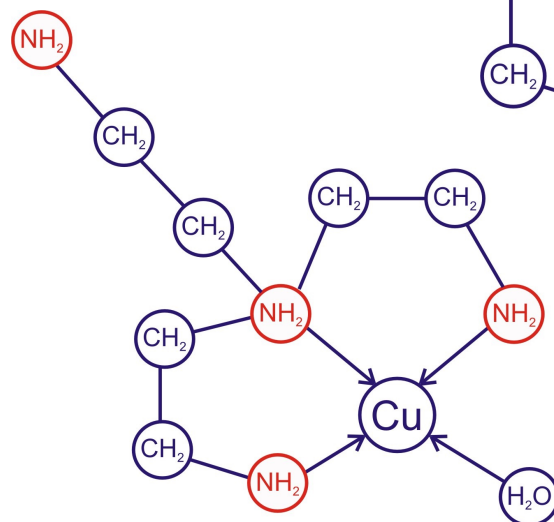
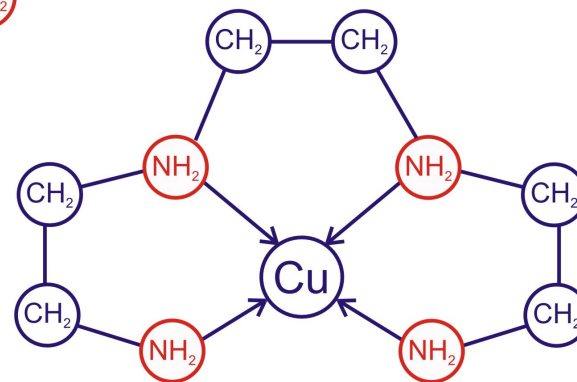
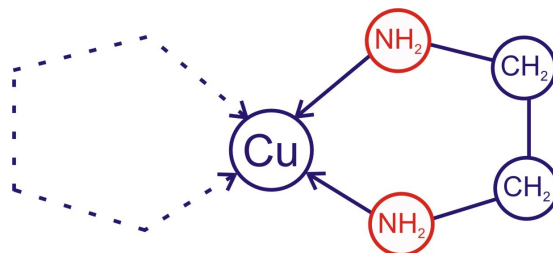
Aumenta a desordem do sistema

Aumenta a entropia $\Rightarrow \Delta G$ **diminui**

B - Na formação de um complexo com ligando **monodentado**, a coordenação de uma molécula de ligando não aumenta a probabilidade de coordenação de outro ligando. O inverso é verificado para o **polidentado**.



Complexos (n.c. = 4)



“(n.c. = 3)”

en – etilenodiamina

diaen – N,N’ -di-(2-aminoetil) etilenodiamina

tren – 2,2’ 2’’ - triaminotrietilamina

Parâmetros Termodinâmicos

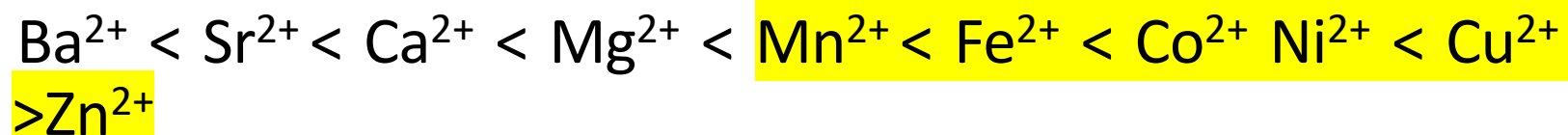
$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

	ΔG° KJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹	
Cu ²⁺ NH ₃	- 44,85 (β ₂)	- 12,13	
	→ - 74,48 (β ₄)	- 33,98	
Cu ²⁺ en	- 59,83 (β ₁)	+ 20,9	Comparar os valores indicados com →
	→ - 111,71 (β ₂)	+ 20,9	
Cu ²⁺ dien	→ - 114,64 (β ₁)	+ 81,59	
Cu ²⁺ tren	→ - 107,52 (β ₁)	+ 75,30	

Series Irving-Williams

- A serie Irving-Williams resume as estabilidades relativas dos complexos formados por iões M^{2+} e reflecte a combinação de efeitos electrónicos e a EECL.
- Na figura a seguir se mostram os valores de K_f para complexos de iões M^{2+} da primeira serie de transição, 3d, a variação nas constantes de formação mostrada na figura mostra as Serie Irving-Williams



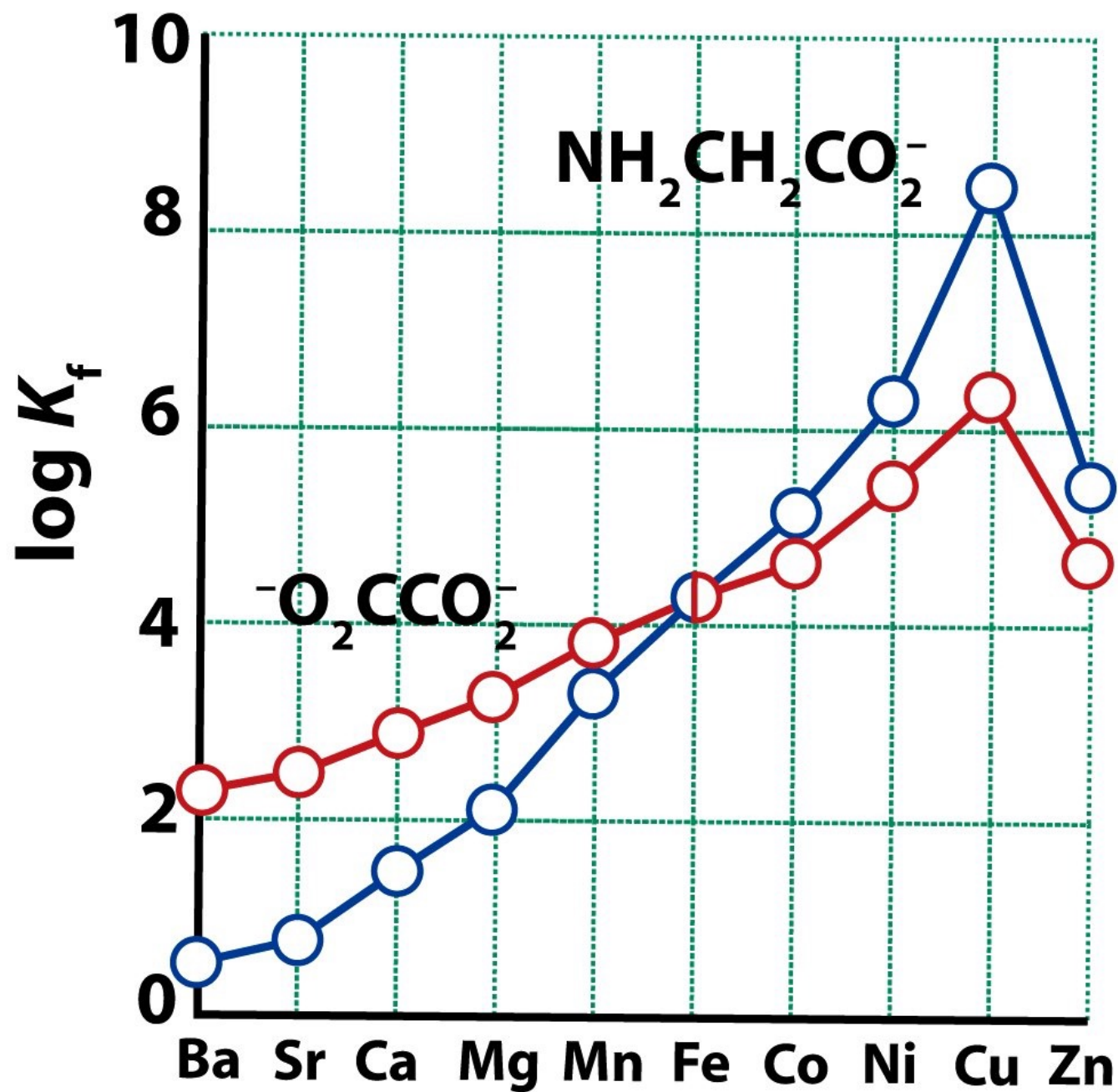


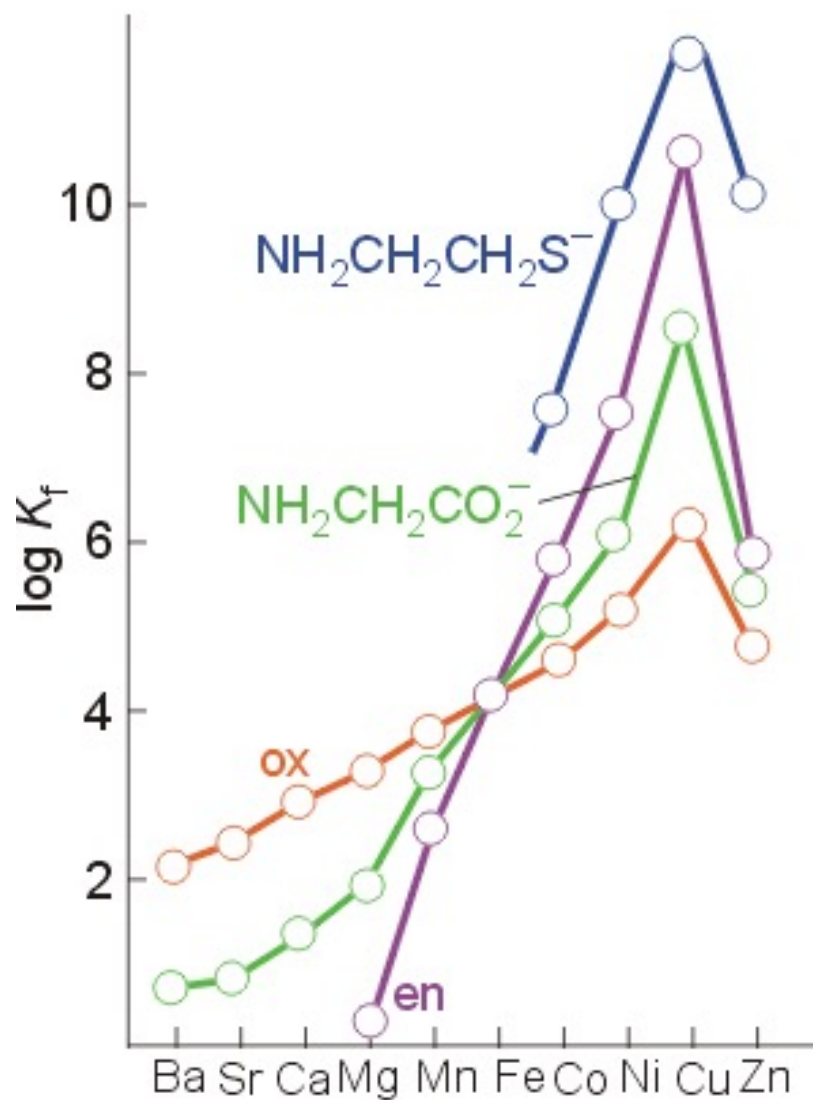
Figure 20-1

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Series Irving-Williams

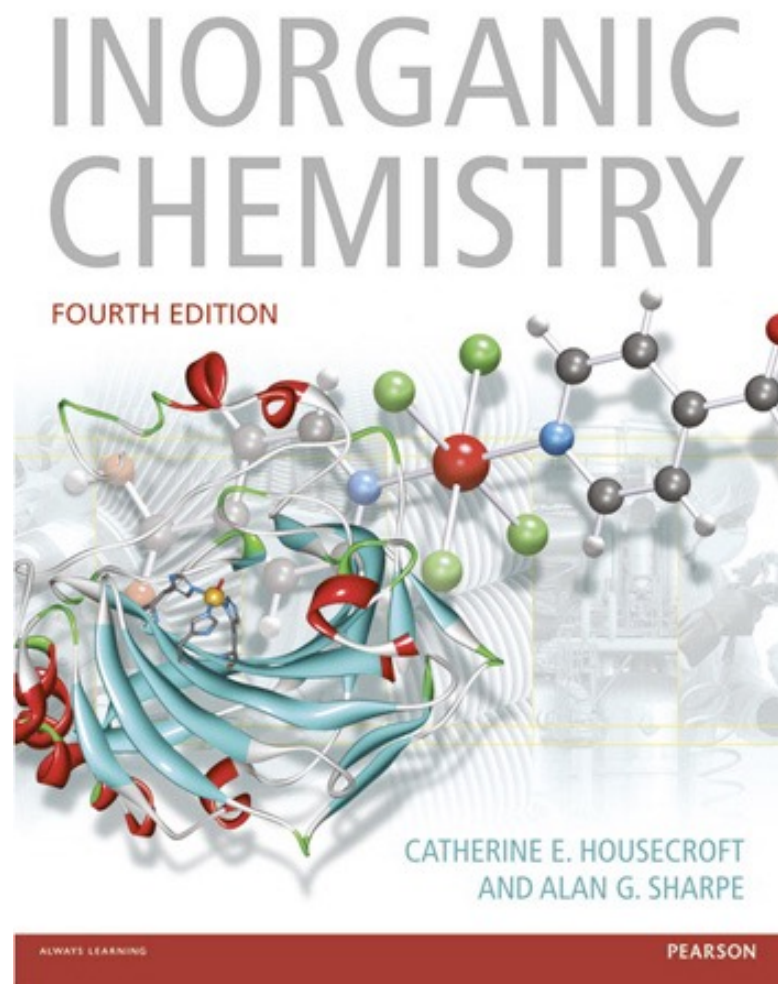
- A ordem é insensível a natureza do ligando.
- A estabilidade aumenta em geral com a diminuição do raio iónico o que indica que a Serie Irving-Williams reflecte efeitos electrostáticos.
- No entanto a seguir a Mn^{2+} há um aumento de K_f para $\text{Fe(II)} d^6$, $\text{Co(II)} d^7$, $\text{Ni(II)} d^8$, e $\text{Cu(II)} d^9$ com ligandos de campo forte. Estes iões experimentam um aumento de estabilidade proporcional a EECL, existe uma excepção a estabilidade de Cu(II) e maior que a de Ni(II) inclusive quando EECL é inferior, isto é devido a estabilização adicional devida ao efeito Jahn-Teller que resulta numa ligação forte nos quatro ligandos no plano equatorial do complexo de Cu(II) distorcido tetragonalmente, esta estabilização aumenta o valor de K_f .



Variação das constantes de formação (ou constantes de estabilidade) para os íons M^{2+} da primeira série de transição.
Série de Irving-Williams

Bibliografia

- 1.-Química Inorgánica, Ed. Pearson. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe. 4º Edición. Pearson Prentice Hall. Chapter 7



Bibliografia extra (Importante)

- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)/24%3A_Complex_Ions_and_Coordination_Compounds/24.08%3A_Aspects_of_Complex-Ion_Equilibria](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/24%3A_Complex_Ions_and_Coordination_Compounds/24.08%3A_Aspects_of_Complex-Ion_Equilibria)