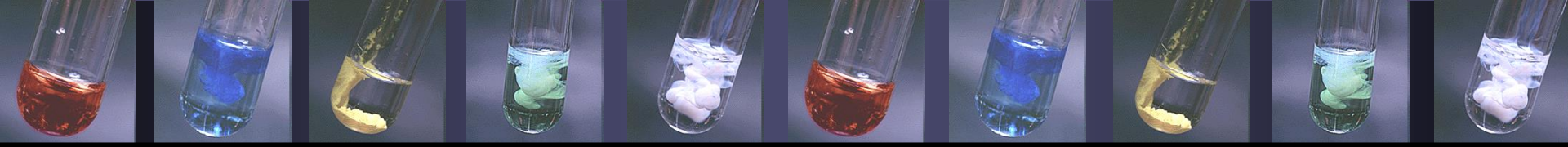


## UNIDAD V

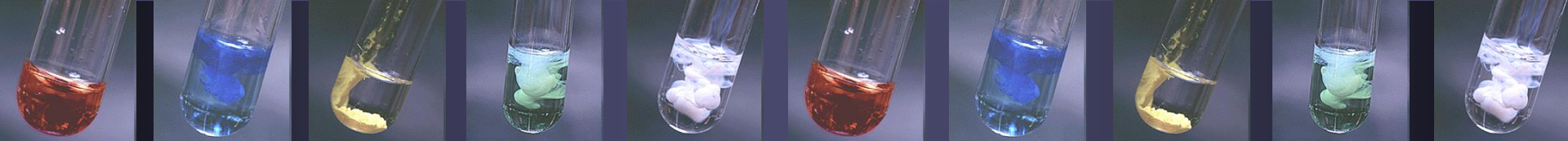
# EQUILIBRIO DE COMPLEJOS

Raymond Chang: Capitulo 16 y 22  
Brown: Capitulo 17



## ¿QUIENES SON?

Como los elementos metálicos tienden a perder electrones quedando como iones metálicos con carga positiva, y desde luego no pudiendo existir aisladamente, se acompañan de aniones cuyas cargas negativas equilibran al catión metálico asociándose y produciendo cuerpos neutros.



# Metales de Transición

Según la IUPAC, un elemento de transición es un elemento cuyo átomo posee un subnivel “d” incompleto, o bien aquél que puede dar lugar a uno o varios cationes con un subnivel d incompleto.

Cr

Mn

Fe

Co

Ni

Cu

$[\text{Ar}]3d^54s^1$

$3d^54s^2$

$3d^64s^2$

$3d^74s^2$

$3d^84s^2$

$3d^{10}4s^1$

Mo

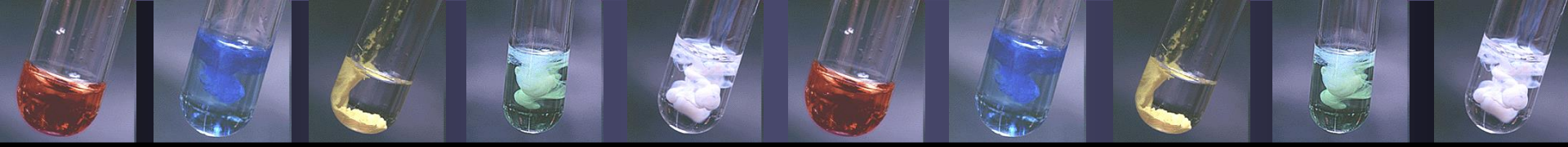
$[\text{Kr}]4d^55s^1$

Ag

$[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$

Au

$[\text{Xe}] 5d^{10}6s^1$



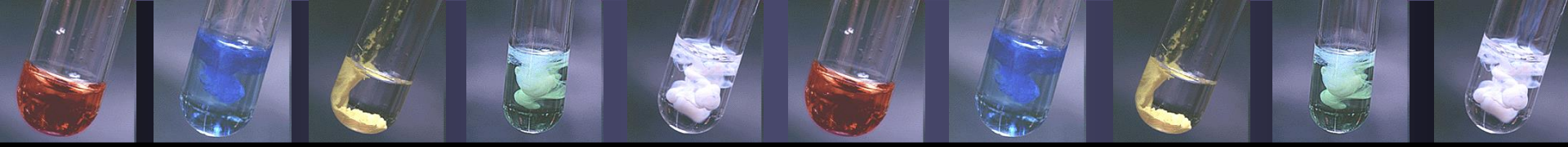
## Reactividad Química

Además, los iones metálicos actúan como **ácidos de Lewis** (aceptor de un par de electrones). Los aniones o moléculas con pares no compartidos pueden actuar como **bases de Lewis** (dador de un par de electrones) y asociarse al centro metálico.

Estas especies se conocen como iones complejos o sencillamente complejos.

Los compuestos que los contienen se denominan:

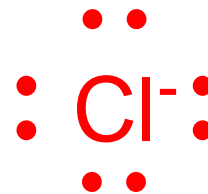
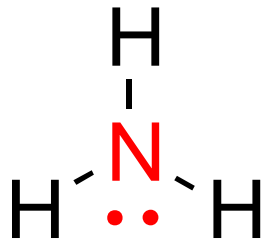
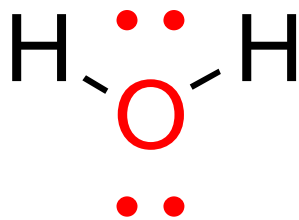
**Compuestos de Coordinación.**

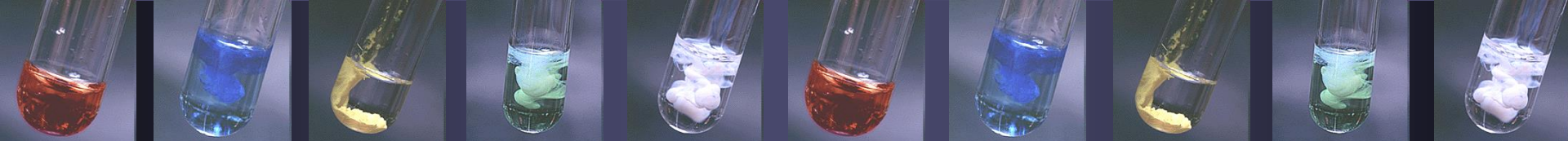


# Estructura de los Complejos

Las moléculas o los iones que rodean a un ion metálico en un complejo se conocen como **agentes acomplejantes o ligandos** (Latín ligare=unir).

Normalmente los ligandos son aniones o moléculas polares. Además tienen un par de electrones de valencia no compartidos:





# Tipos de Ligandos

Los ligantes se clasifican en: **Ligantes Anionicos** y **Ligante Neutros**.

## ➤ LIGANTES NEUTROS:

$\text{H}_2\text{O}$  : **Acuo**

$\text{CO}$  : **Carbonil**

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : **Piridin**

$\text{NH}_3$  : **Amino**

## ➤ LIGANTES ANIONICOS:

$\text{Br}^-$  : **Bromo**

$\text{Cl}^-$ : **Cloro**

$\text{CN}^-$  : **Ciano**

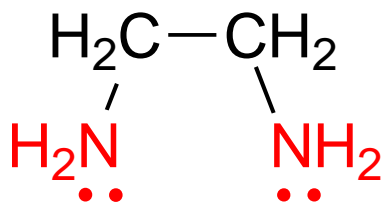
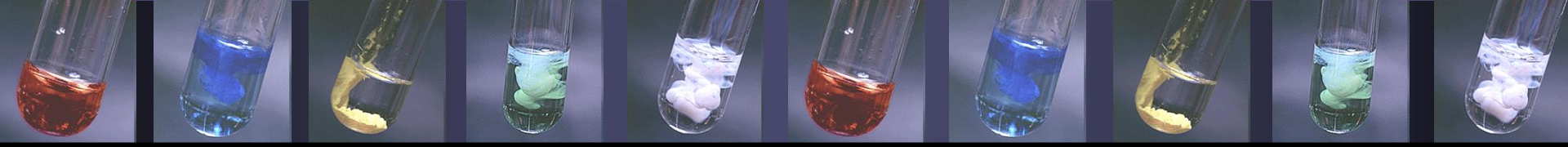
$\text{OH}^-$  : **Hidrox**

$\text{CO}_3^{2-}$  : **Carbonato**

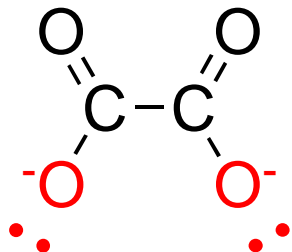
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  : **Oxalato**

$\text{O}_2^{2-}$  : **Peroxo**

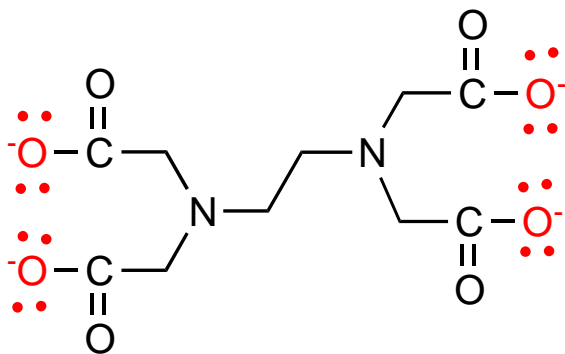
$\text{HS}^-$  : **Mercapto**



Etiendiamina (**en**)

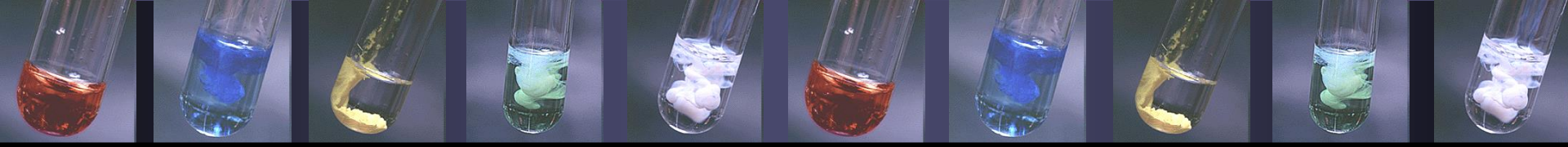


Oxalato (**ox<sup>-2</sup>**)



Etiendiaminatetracetato (**EDTA<sup>-4</sup>**)

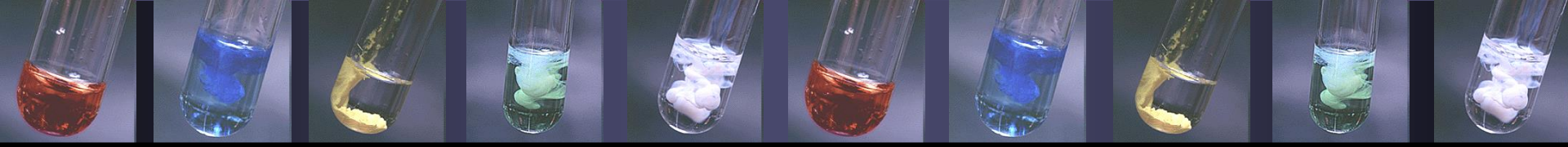




En muchos casos, podemos pensar en el enlace entre un ion metálico y sus ligandos como en una atracción electrostática entre el catión y los iones o dipolos negativos que lo rodean, orientados con sus extremos negativos hacia el ion metálico.

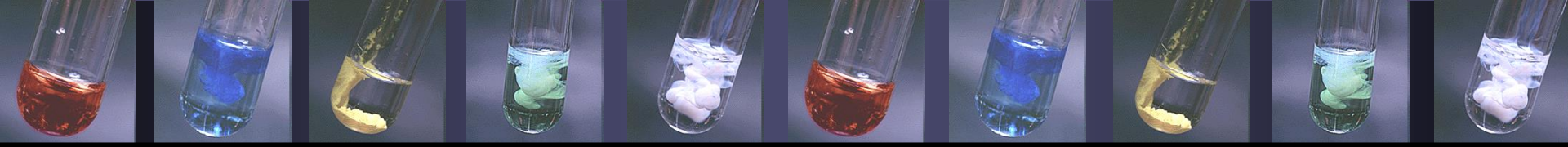
Además corresponde la formación de estos compuestos a una **reacción ácido-base de Lewis.**



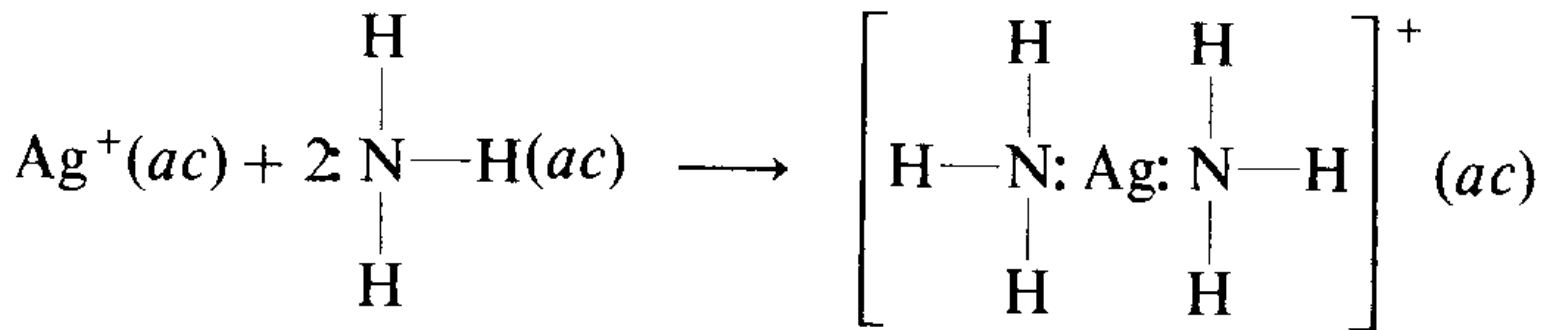


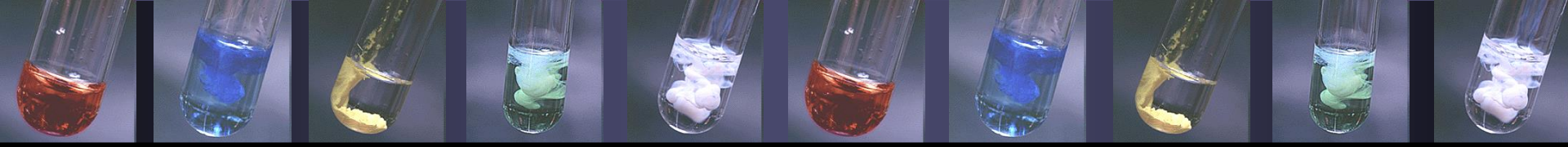
La capacidad de los iones metálicos de formar complejos **aumenta a medida que aumenta la carga positiva del catión** y que disminuye su tamaño.

Los complejos más débiles están formados por los iones de los metales alcalinos  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Por el contrario, los iones  $2+$  y  $3+$  de los elementos de transición muestran una gran tendencia a formarlos.



Como los **iones metálicos** tienen orbitales de valencia vacíos, pueden actuar como **ácidos de Lewis (aceptor de pares electrónicos)**. Ya que los **ligandos** tienen pares no compartidos de electrones, pueden funcionar como **bases de Lewis** (donadores de pares electrónicos). Podemos considerar que la unión entre un metal y un ligando se forma cuando se comparte un par de electrones que inicialmente estaba en el ligando:

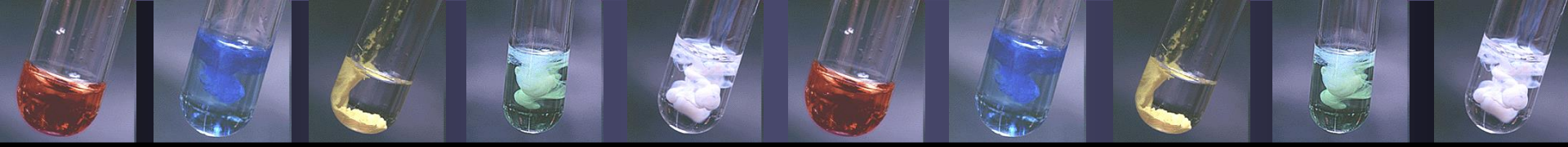




Al formar un **complejo**, se dice que los **ligandos** se **coordinan** al **metal** o se **acomplejan** con el metal.

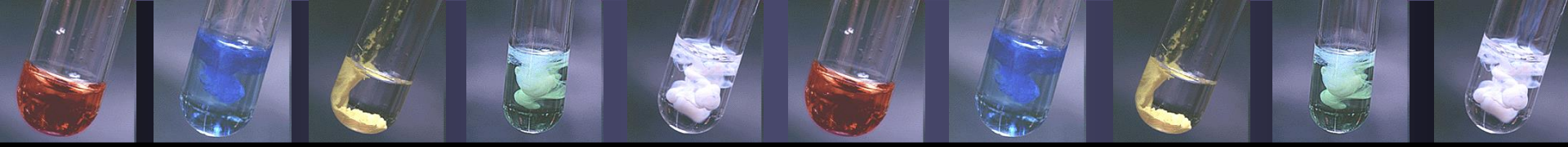
El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la **Esfera de Coordinación**.

Al escribir la fórmula química para un compuesto de coordinación, utilizamos **paréntesis rectangulares** para indicar los grupos que están dentro de la esfera de coordinación y separarlo de otras partes del compuesto.



P. ej.,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  representa un compuesto de coordinación que consiste en el ion complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  y el ion  $\text{SO}_4^{2-}$

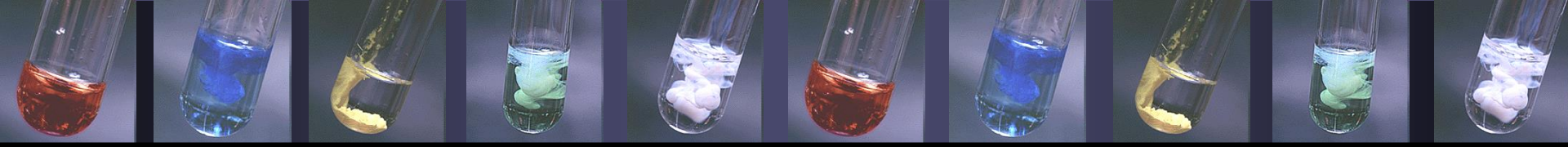
los 4 ligandos de amoniacos están enlazados directamente al ion cobre (II).



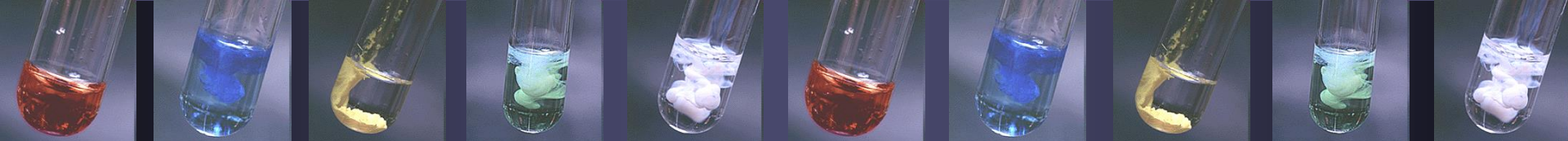
## Propiedades y características

Un complejo es una especie química distinta, con propiedades físicas y químicas propias y diferentes al ion metálico y a los ligandos que lo componen.

La formación de un complejo también puede cambiar drásticamente otras propiedades de los iones metálicos, como la facilidad de oxidación o de reducción.



P. ej.,  $\text{Ag}^+$  se reduce fácilmente en agua (a  $\text{Ag}_{(s)}$ ). En cambio  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  no se reduce fácilmente porque el ion plata se acompleja con el  $\text{CN}^-$  y esto lo estabiliza en el estado de oxidación de +1.



## Cargas

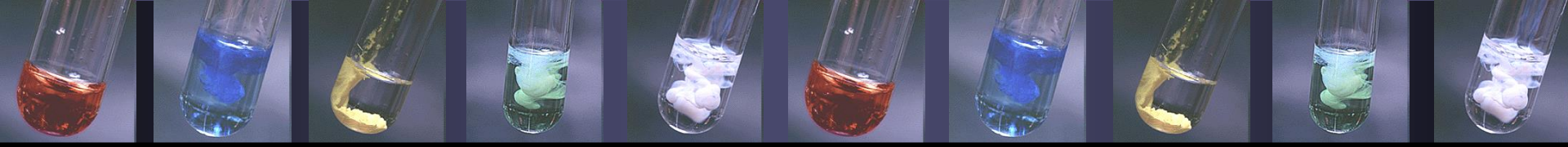
La carga de un complejo es la suma de las cargas sobre el átomo central y los ligandos que lo rodean. En  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  podemos deducir la carga sobre el complejo, si primero reconocemos a  $\text{SO}_4^{-2}$  como el ion sulfato y por consiguiente con -2.

Debido a que el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga 2+:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Podemos usar la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del Cu. Como los ligandos de  $\text{NH}_3$  son neutros, el número de oxidación del Cu debe ser +2.

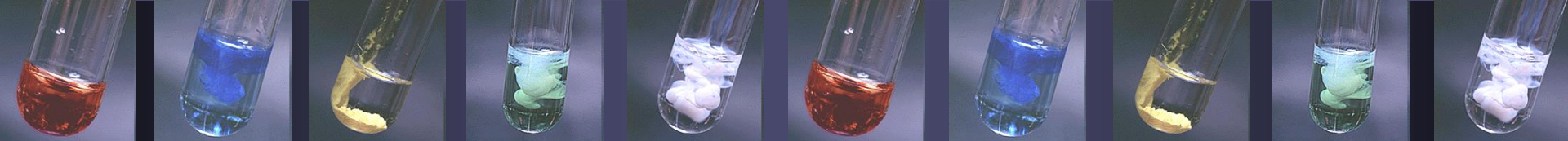
$$+2 + 4(0) = +2$$





## Ejercicios...

1. ¿Cuál es el número de oxidación del metal central en  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ ?
2. ¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino (IV) rodeado por tres moléculas de amoníaco y tres iones bromuro?. Escriba además la fórmula del ion complejo.
3. Dado que un ion complejo contiene un cromo (III) enlazado a cuatro moléculas de agua y a dos iones cloruro, escriba la fórmula.

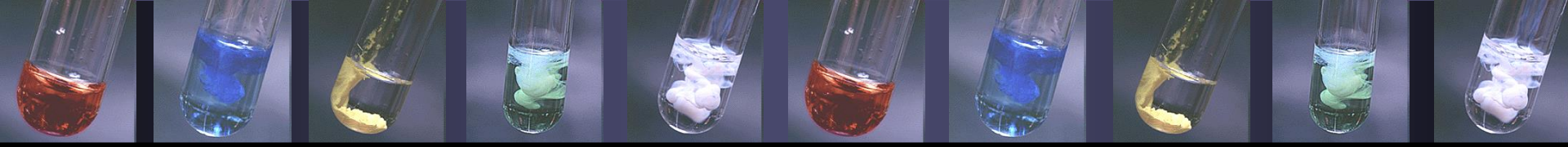


# Número de Coordinación

El átomo del ligando unido directamente al metal se llama *átomo donador*. P. ej., el N es el átomo donador en el complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

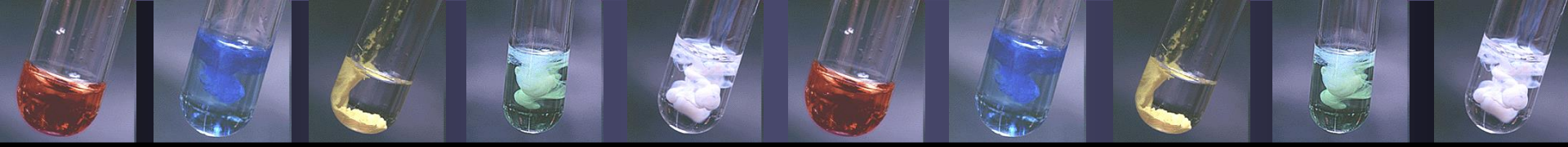
El número de átomos donadores unidos a un metal se conoce como su **número de coordinación**. En  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  la plata tiene un número de coordinación de 2; en  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  el Cr tiene un número de coordinación de 6.

Algunos iones metálicos tienen números de coordinación constantes. P. ej., cromo (III) y cobalto (III) invariablemente es 6, y platino (II) siempre es 4.



No obstante, los números de coordinación de la mayoría de los iones metálicos varían con el ligando.

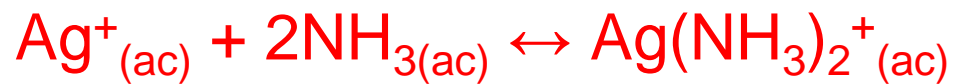
Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.



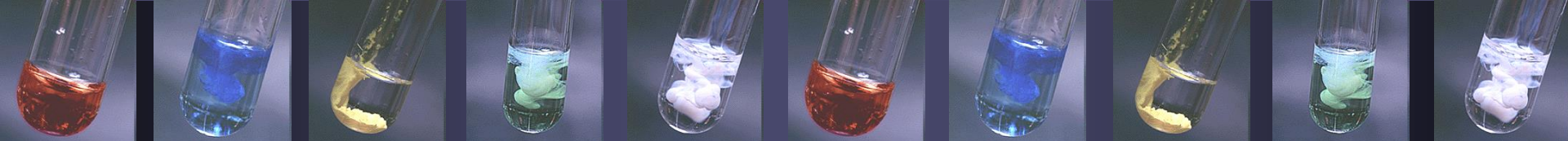
## Constante de Formación $K_f$

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.

P. ej., ion diaminoplatá;

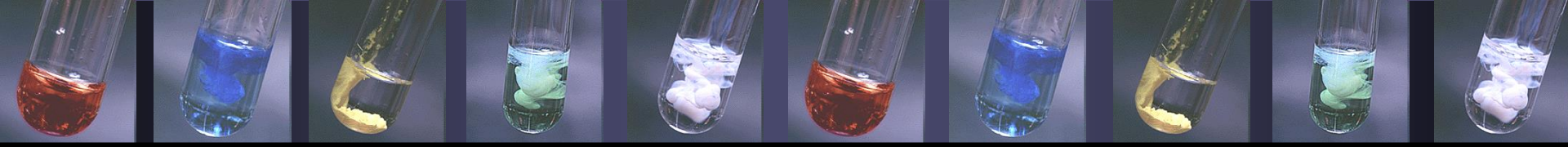


$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \times 10^7$$

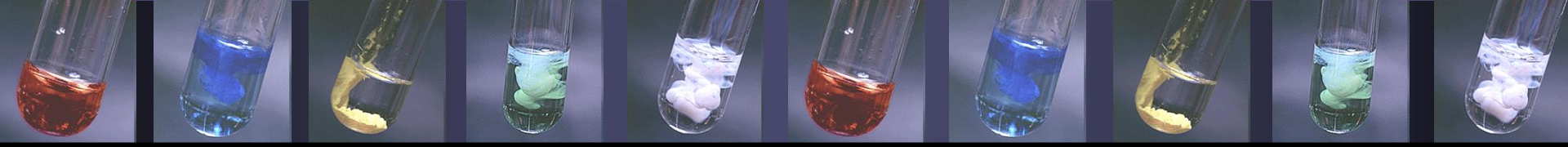


### Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a 25°C

Ion complejo	$K_f$	Ecuación de equilibrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.7 \times 10^7$	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \times 10^{21}$	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{ac})$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{ac})$
$\text{CdBr}_4^{2-}$	$5 \times 10^3$	$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{Br}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(\text{ac})$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$8 \times 10^{29}$	$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{ac})$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$1 \times 10^3$	$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{SCN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(\text{ac})$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5 \times 10^{12}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{ac})$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1 \times 10^{25}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(\text{ac})$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.2 \times 10^9$	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 6\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{ac})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \times 10^{35}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 6\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{ac})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \times 10^{42}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 6\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{ac})$

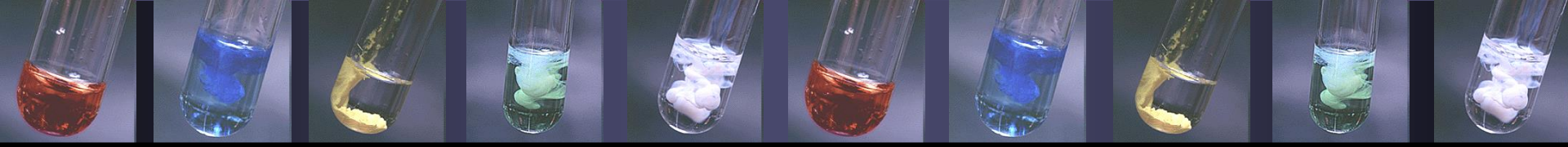


Al añadir 0.050 moles de cloruro de cinc a 1.0 litros de  $\text{NH}_3$  3.0 mol/L la concentración final de cinc resulta ser  $2.79 \times 10^{-13}$ , calcular la constante de formación del complejo  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

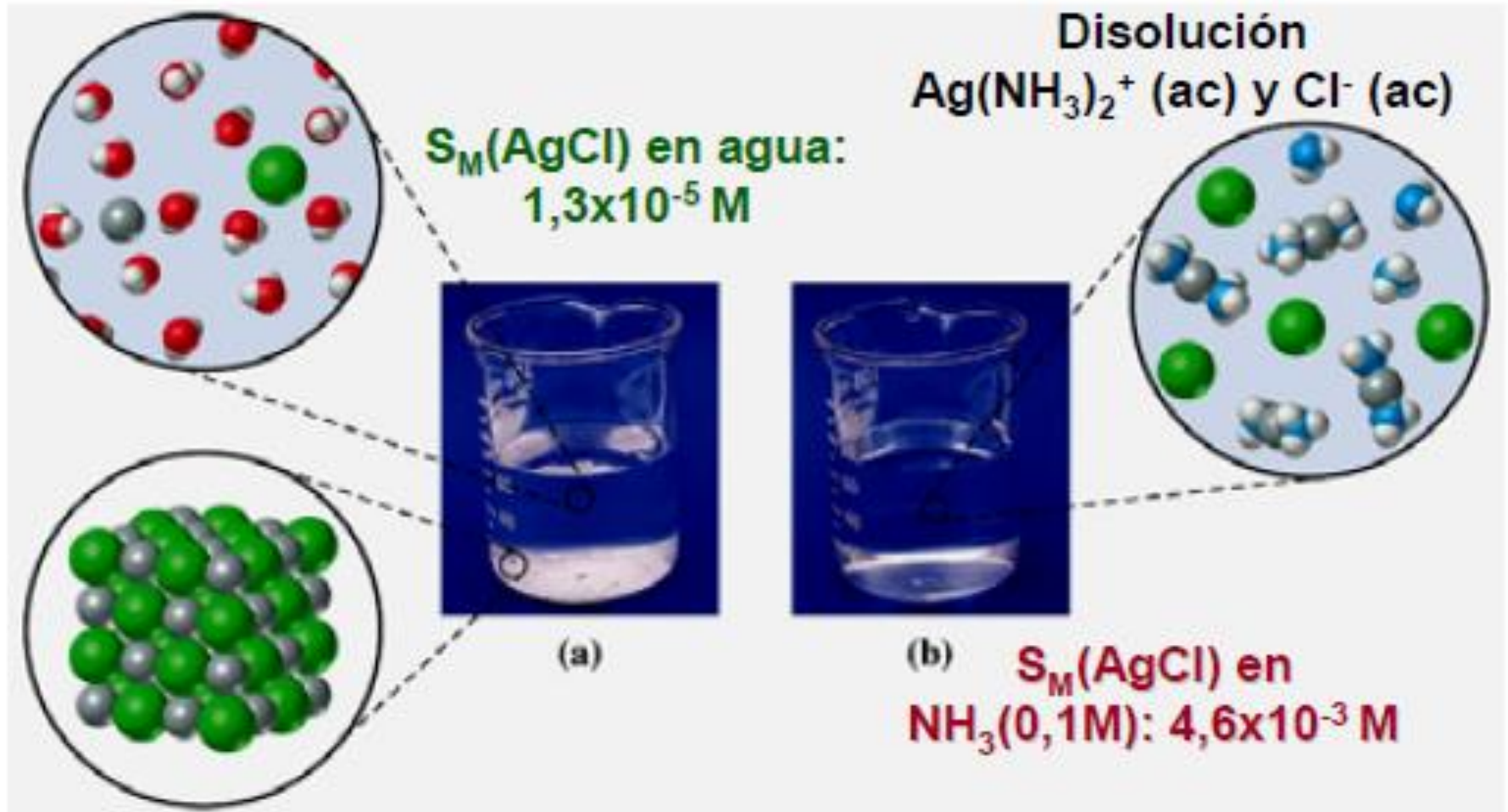


Si se disuelven 0.0500 moles de  $\text{CuSO}_4$  en 1000 mL de  $\text{NH}_3$  0.300 mol/L, ¿cuales serán las concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  y  $\text{NH}_3$  en el equilibrio?  $K_f(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 5.00 \times 10^{13}$

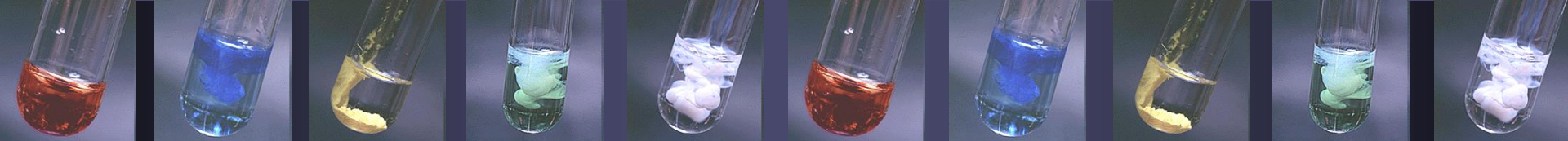




Disolución saturada:  
 $\text{Ag}^+(\text{ac})$  y  $\text{Cl}^-(\text{ac})$



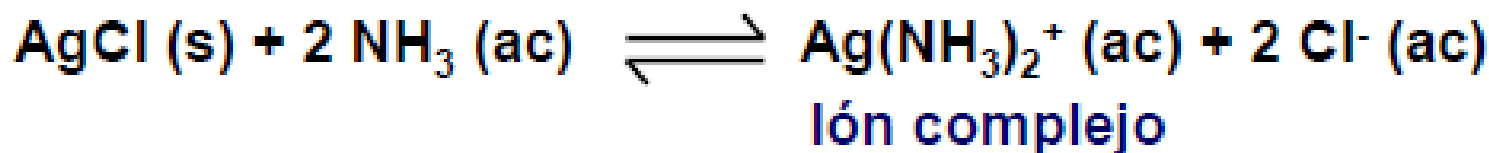
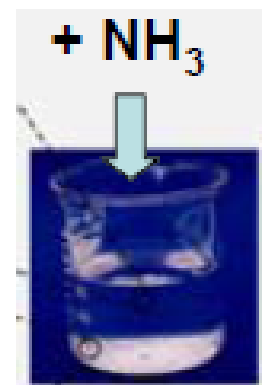
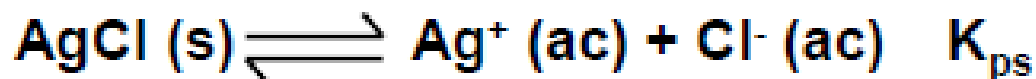
Precipitado  $\text{AgCl}(\text{s})$



## FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

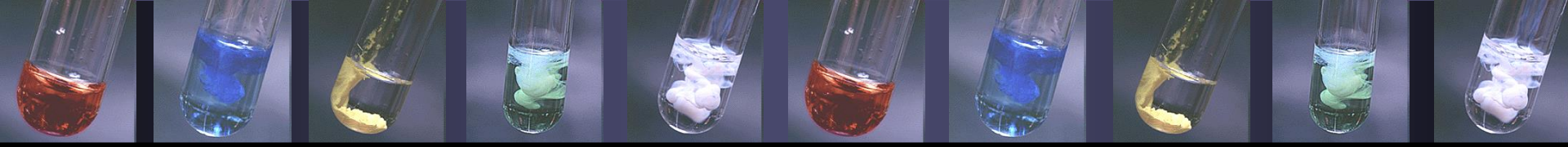
### 4- Formación de iones complejos.

**Recordar:** La unión de un ión metálico (ácido de Lewis) con una (o más) bases de Lewis se conoce como ión complejo.



$$K_{eq} = K_f \cdot K_{ps} \quad K_f \gg 1 \rightarrow K_{eq} \gg K_{ps} \rightarrow S \uparrow$$

La adición de  $\text{NH}_3$  tiene un efecto espectacular sobre el aumento de la solubilidad del  $\text{AgCl}$ .



Calcule la solubilidad molar de AgBr en una disolución de  $\text{NH}_3$  1.0 mol/L.  $K_{ps}(\text{AgBr})=3.3 \times 10^{-13}$ ,  $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)=1.5 \times 10^7$ .