

Química Inorgânica II

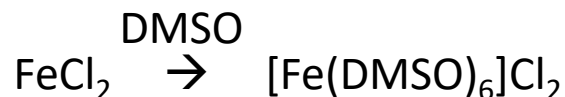
Prof. Sofia Nikolaou

Termodinâmica: equilíbrio de formação de complexos de coordenação e natureza da afinidade metal - ligante

As reações de formação de complexos usualmente são estudadas em solução. Portanto....

FATORES IMPORTANTES PARA A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO

- 1) Competição das moléculas de solvente pelos sítios de coordenação (exceto no caso de solventes não coordenantes). Em geral a dissolução de um sal de metal de transição em solvente coordenante gera um complexo. Ex.



- 2) Lembrar que as reações são EQUILÍBRIOS

3) TERMODINÂMICA



Tendência de formação e estabilidade dos complexos

X CINÉTICA



Labilidade e inércia (*velocidade* de formação e dissociação dos complexos)

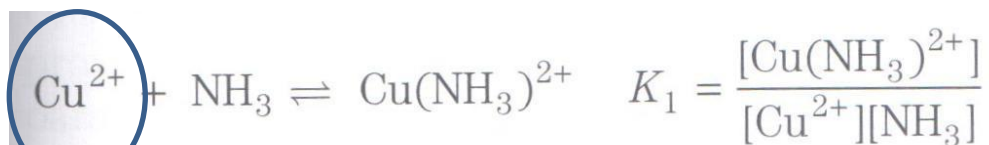
SOLVENTES COORDENANTES: água, metanol, DMSO, acetonitrila, tetrahydrofurano, etc;
SOLVENTES NÃO COORDENANTES: diclorometano, acetona, clorofórmio; tetracloreto de carbono, etc.

RELEMBRANDO.....Relações termodinâmicas, que são FUNÇÕES DE ESTADO (ou seja, só dependem dos estados inicial e final)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_{eq} = -nF\Delta E^0$$

Constante de formação (ou estabilidade)

a. Constantes parciais sucessivas K_i



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

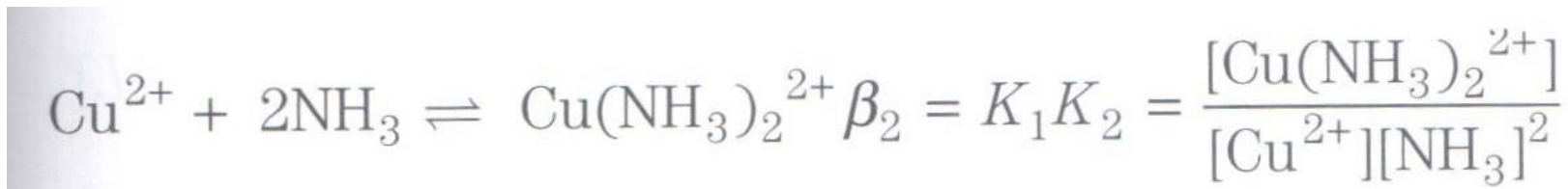


$$K_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

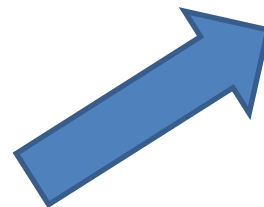
onde $\log K_1 = 4,15$; $\log K_2 = 3,50$; $\log K_3 = 2,89$ e $\log K_4 = 2,13$.

Constante de formação (ou estabilidade)

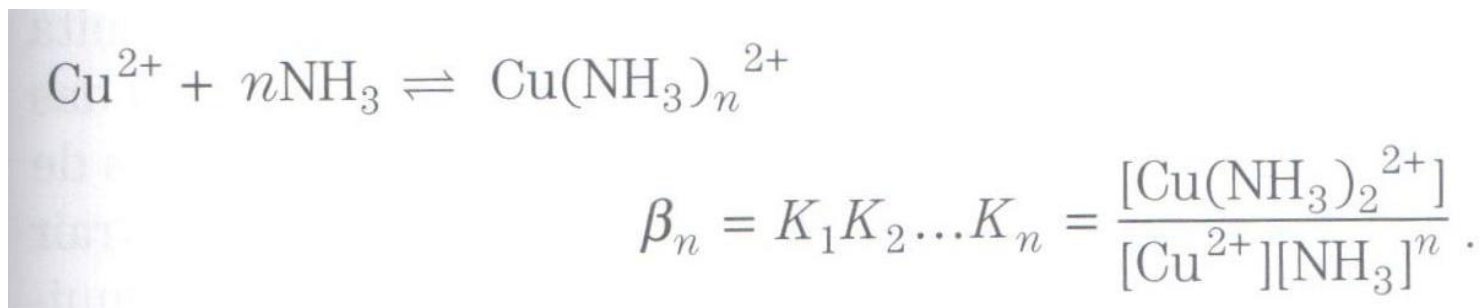
b. Constante global β_n



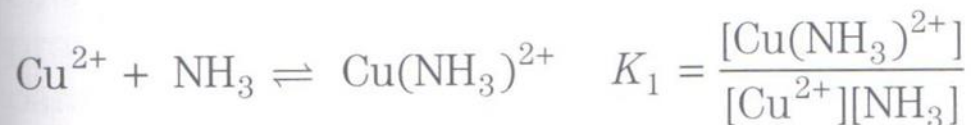
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}$$



Constante global



$$\beta_1 = K_1 K_2 \dots K_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$



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



$$K_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

onde $\log K_1 = 4,15$; $\log K_2 = 3,50$; $\log K_3 = 2,89$ e $\log K_4 = 2,13$.

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \Rightarrow \log \beta_4 = 4,15 + 3,50 + 2,89 + 2,13 = 12,67$$

ASPECTO IMPORTANTE:

- A formação de um complexo é um EQUILÍBRIO DE SUBSTITUIÇÃO de moléculas de solvente por ligantes na esfera de coordenação do metal. Portanto:

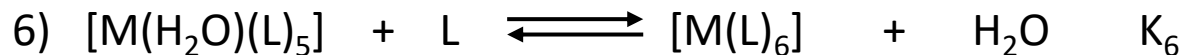
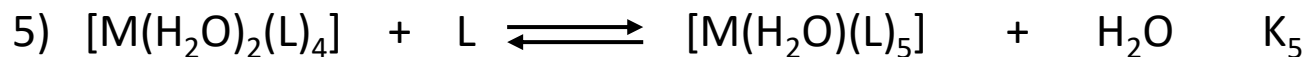
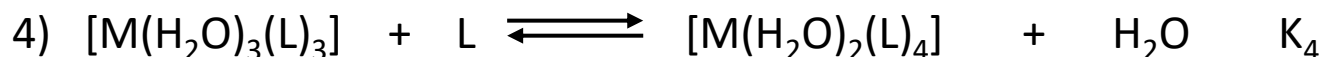
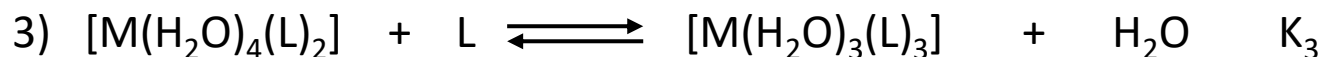
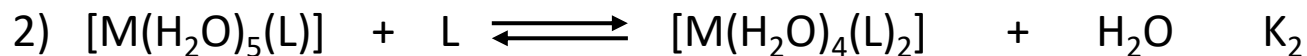
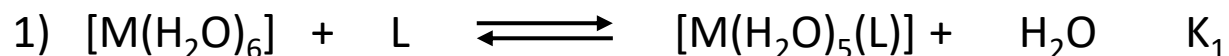
K_f gde: ligante que se liga mais fortemente ao metal do que o solvente. Tem mais AFINIDADE pelo centro metálico.

K_f peq: não significa que o ligante não tenha afinidade pelo metal, apenas que tem MENOS afinidade que o solvente.

$$K_f = \frac{[M(H_2O)_5L]}{[M(H_2O)_6] [L]}$$

ASPECTO IMPORTANTE:

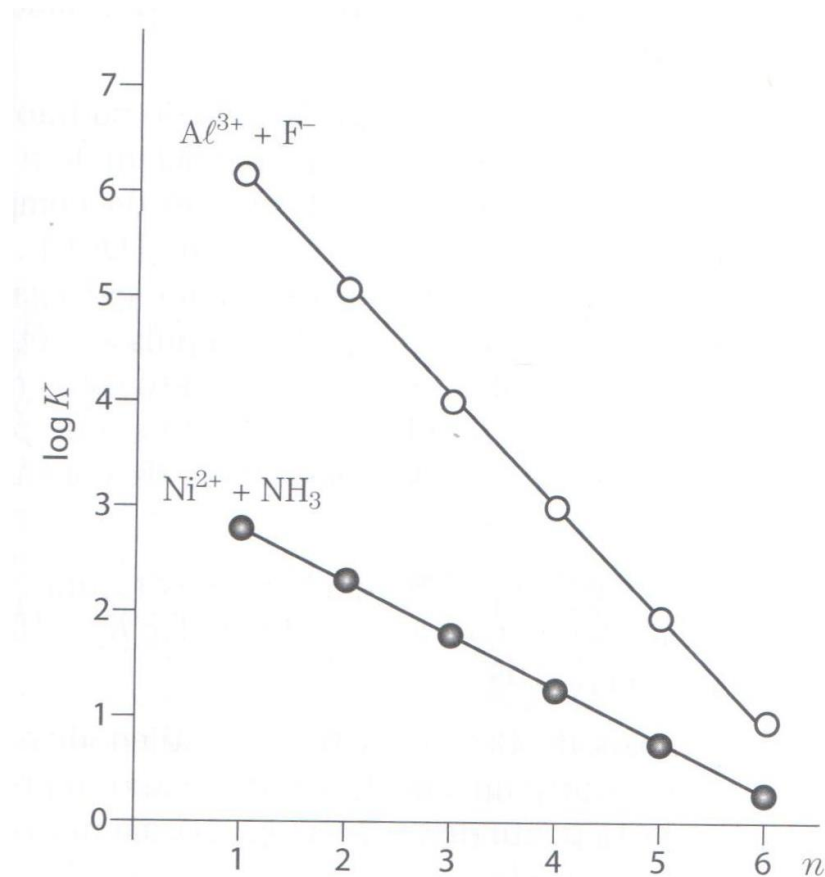
- **Fatores estatísticos:** em geral $K_1 > K_2 > K_3 \dots$



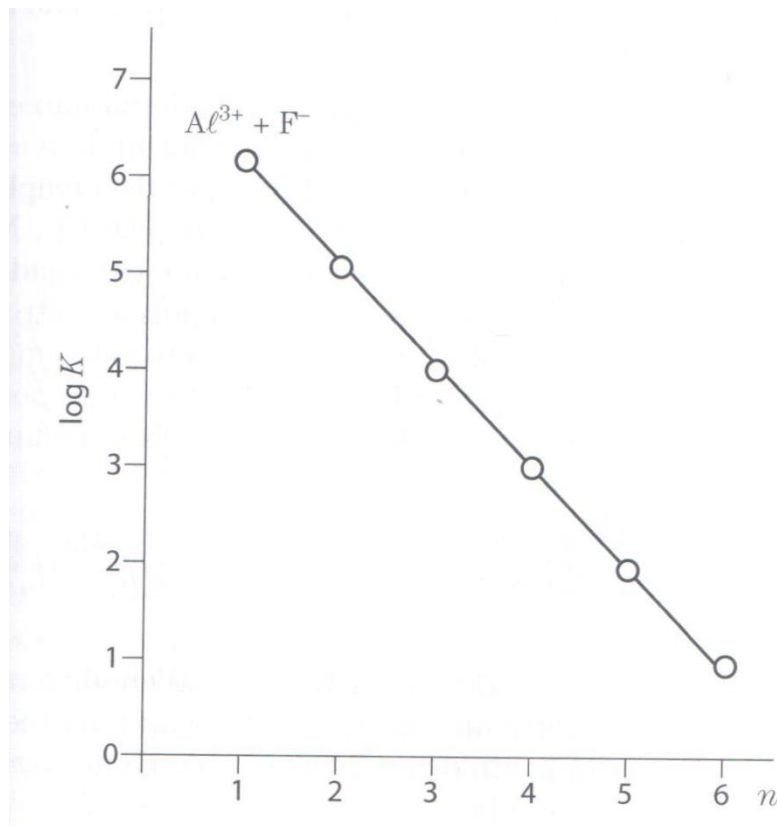
- A primeira substituição é mais favorável ($K_1 > K_2$) por que há mais moléculas de água para serem substituídas na esfera de coordenação do reagente $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]$
- Por sua vez, o aumento no número de ligantes L na esfera de coordenação dos produtos aumentam a chance da reação inversa

ASPECTO IMPORTANTE:

- **Fatores estatísticos:** em geral $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

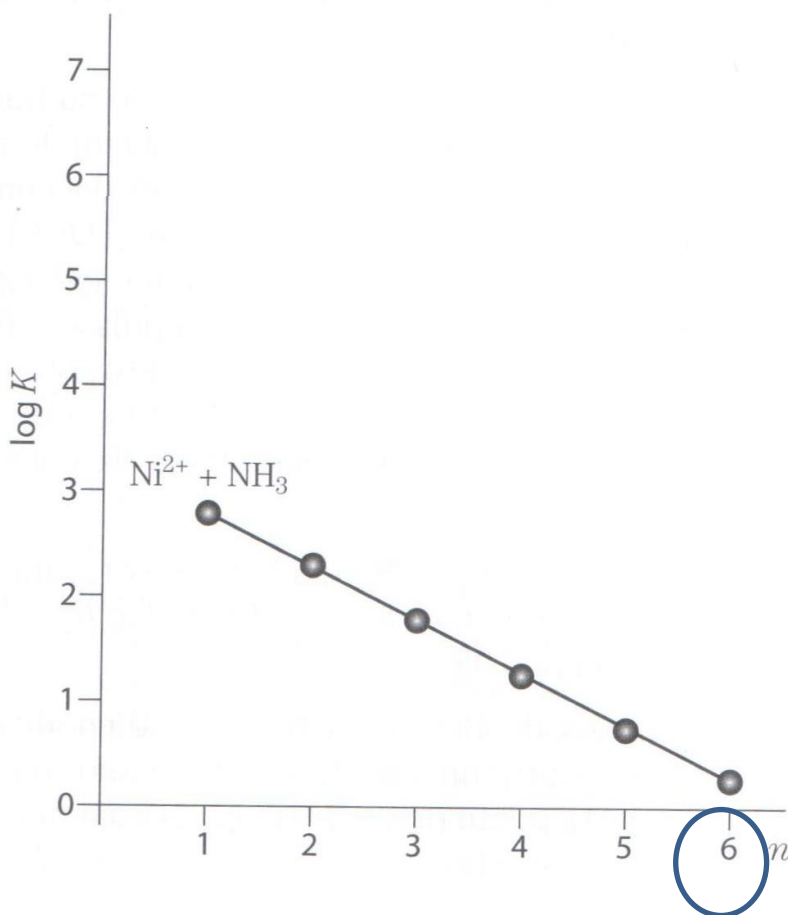


Desvios do comportamento estatístico: EFEITOS ESTÉRICOS, CONFIGURACIONAIS (EECL, DISTORÇÕES TETRAGONAIS-EEJT) e EFEITO QUELATO



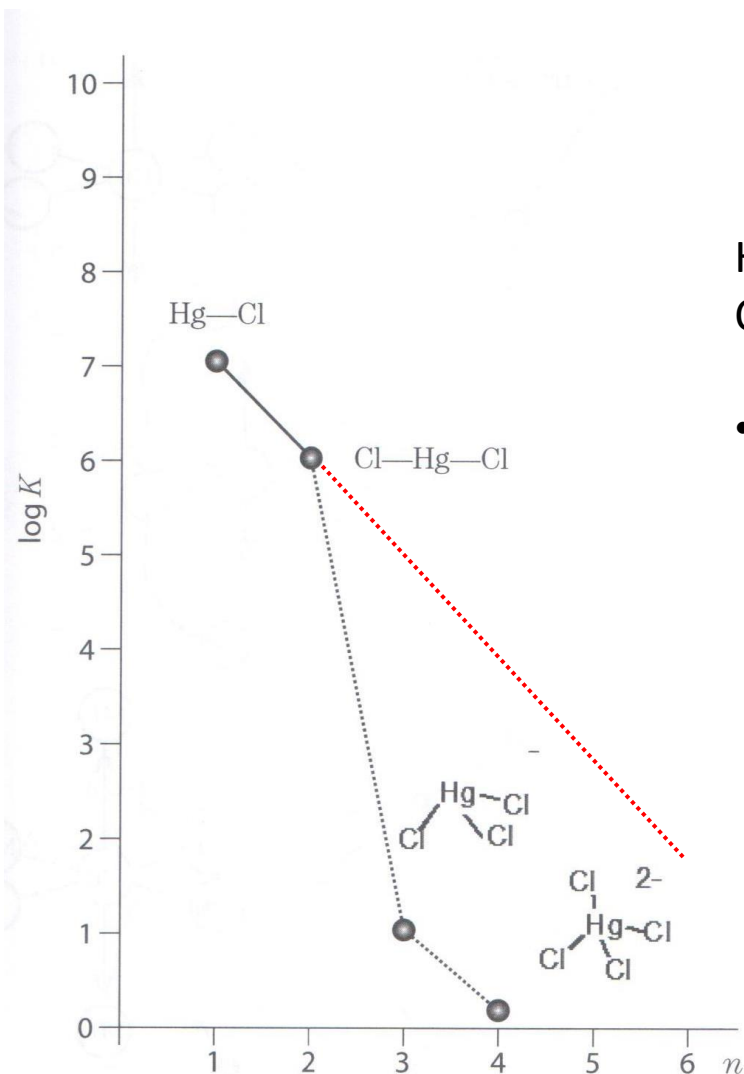
$\text{Al}^{+3} : d^0$; camada cheia,
não sofre efeito
configuracional

Desvios do comportamento estatístico: EFEITOS ESTÉRICOS, CONFIGURACIONAIS (EECL, DISTORÇÕES TETRAGONAIS-EEJT) e EFEITO QUELATO



Ni^{2+} : d8;
Máximo de EECL para
geometria Oh em
distribuição de spin alto

Desvios do comportamento estatístico: EFEITOS ESTÉRICOS, CONFIGURACIONAIS (EECL, DISTORÇÕES TETRAGONAIS-EEJT) e EFEITO QUELATO

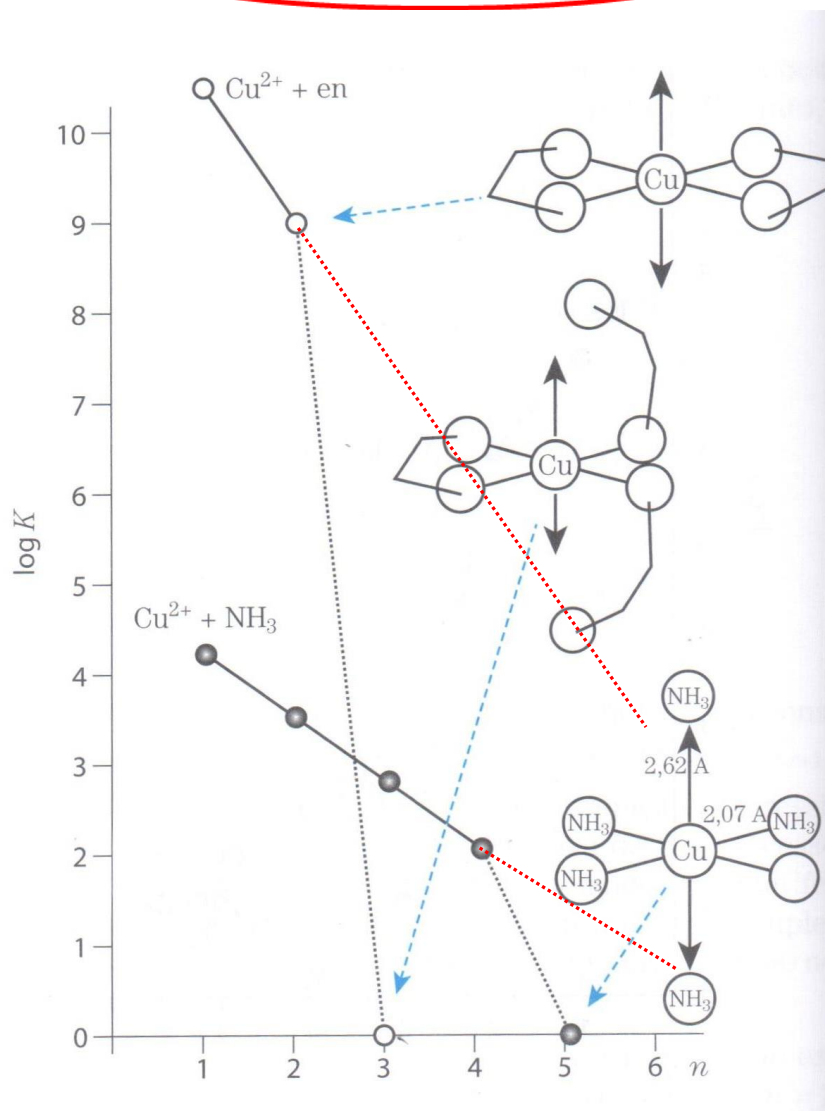


$\text{Hg}^{+2}: d^{10}$

Cl^- : maior

- A repulsão eletrostática no caso da coordenação de três cloretos é maior do que no caso do complexo bis-coordenado, portanto a constante de formação diminui.

Desvios do comportamento estatístico: EFEITOS ESTÉRICOS, CONFIGURACIONAIS (EECL, DISTORÇÕES TETRAGONAIS-EEJT) e EFEITO QUELATO



$\text{Cu}^{2+}: d^9$

- d^9 : configuração eletrônica com ganho de energia por distorção tetragonal (D_{4h} alongado)
- Efeito quelato: além do fator cinético (proximidade dos sítios de coordenação) levar em conta o fator ENTROPICO

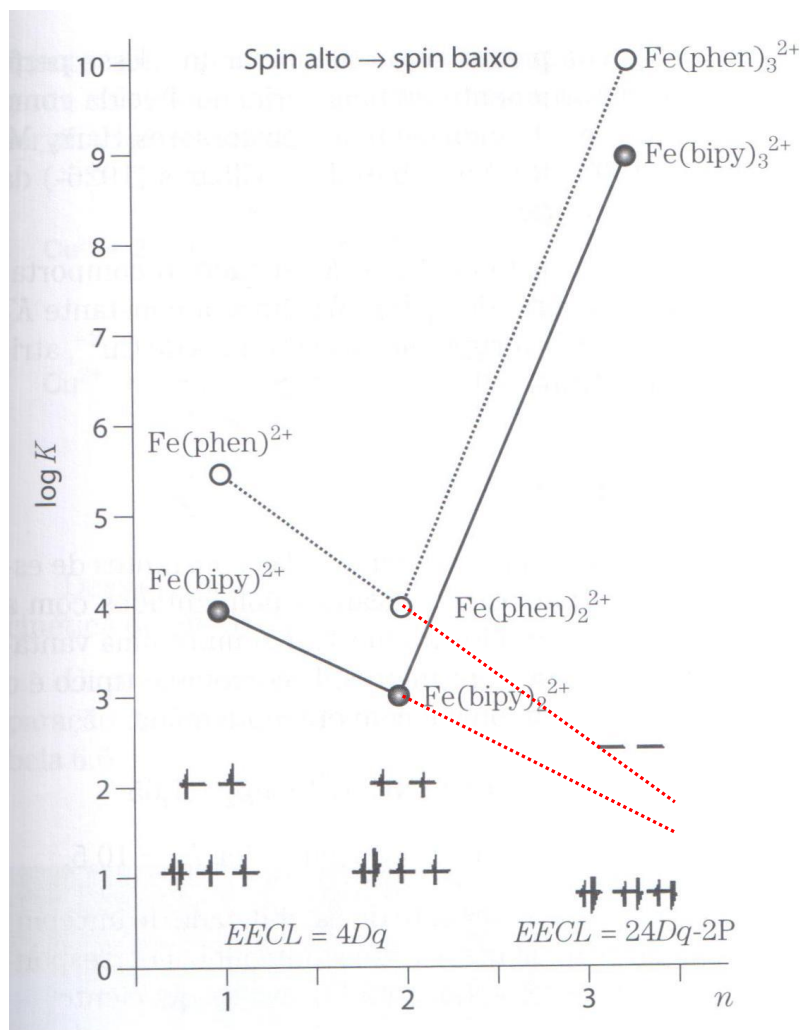


Duas espécies

três espécies

AUMENTO DA ENTROPIA

Desvios do comportamento estatístico: EFEITOS ESTÉRICOS, CONFIGURACIONAIS (EECL, DISTORÇÕES TETRAGONAIS, EEJT) e EFEITO QUELATO



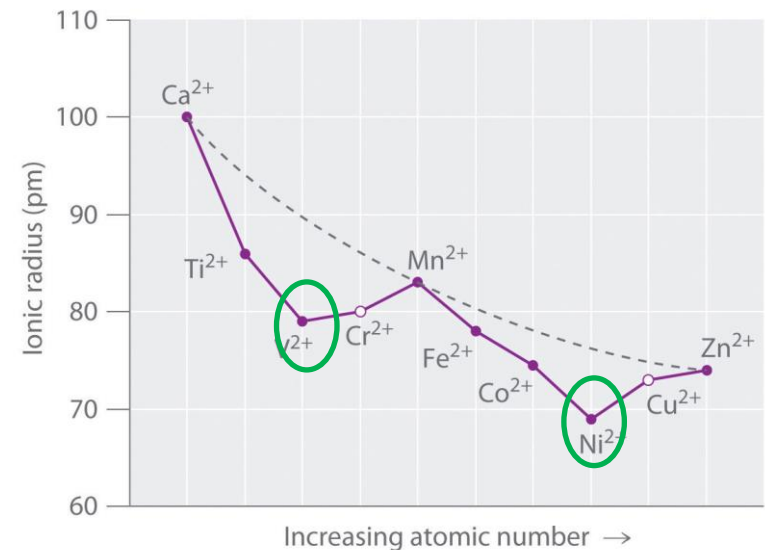
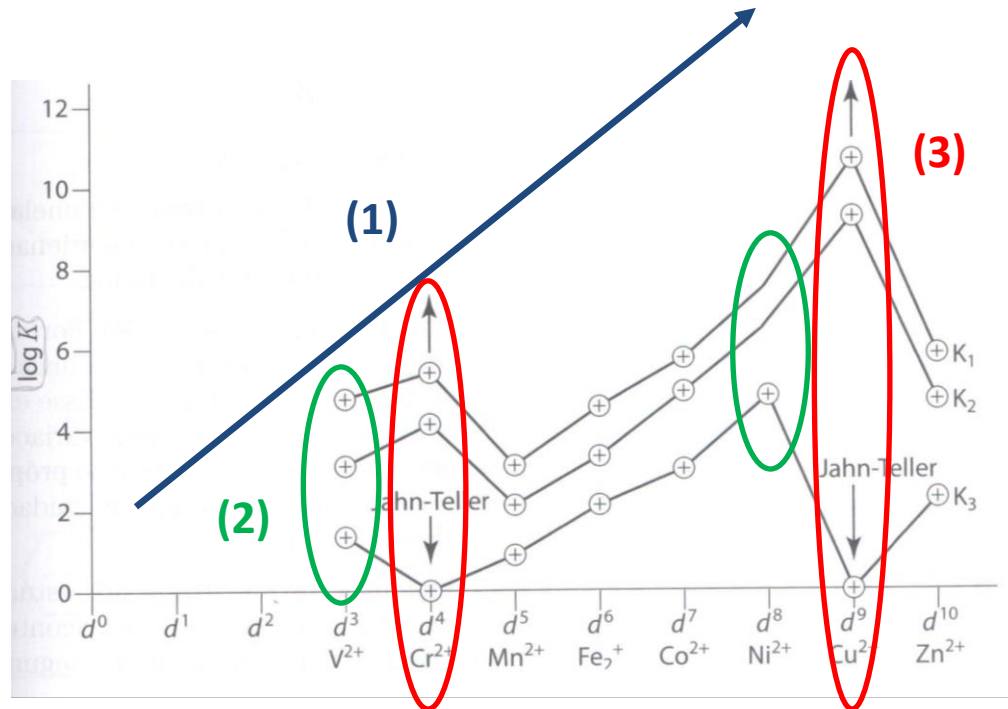
$\text{Fe}^{+2}: 3d^6$

- EQUILÍBRIO DE SPIN
- d^6 s.a. $\text{EECL} = 4Dq$
- d^6 s.b. $\text{EECL} = 24Dq - P$
- Bpy e phen: ligantes de campo intermediário a alto.

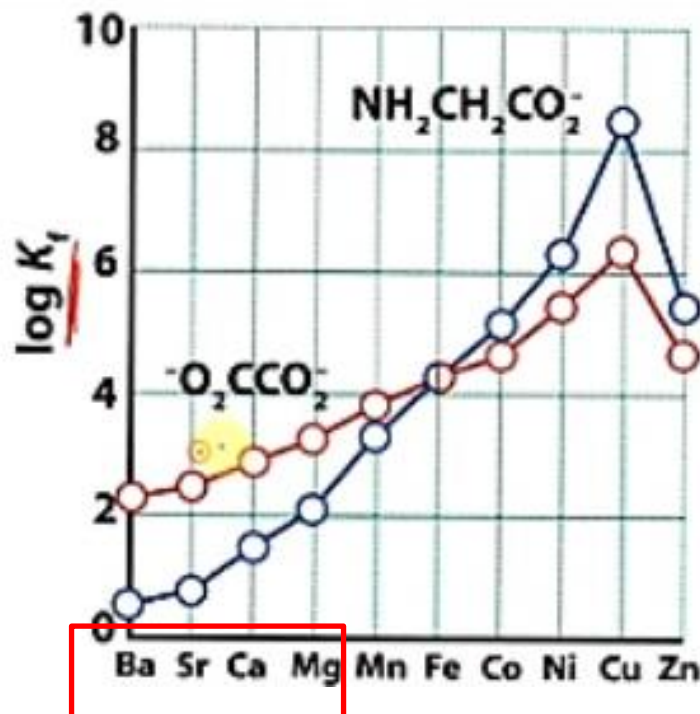
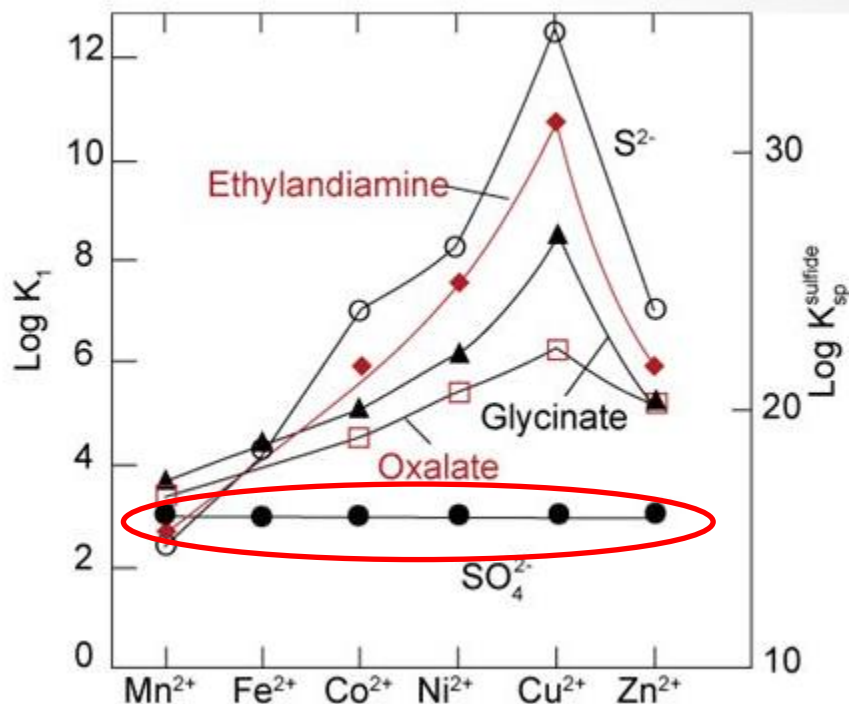
Série de Irving-Williams: reação de **substituição de ligantes aquo** em complexos com **metais do terceiro período, situação de spin alto** e a etilenodiamina, em **estado de oxidação +2**.

Características:

- Série EMPÍRICA
- Parece não depender do ligante de entrada
- Reflete os efeitos de relação carga/raio (1)
- De EECL (energia de estabilização de campo ligante) (2)
- De EEJT (energia de estabilização Jahn Teller) (3)



Série de Irving-Williams: também é considerada como um índice de **covalência das ligações** de coordenação



- Os valores de “constante de formação” não variam e são baixos com a adição de sulfato (ou seja: não há substituição de ligantes aquo na esfera de coordenação; apenas interação eletrostática com íons sulfato)
- As constantes de formação para metais alcalinos e alcalinos terrosos são baixas. Isso por que estes íons metálicos não tem elétrons d para formar ligação com os ligantes e, em princípio, não contribuem então com nenhum grau de covalência para a interação)