

COMPOSTI DI COORDINAZIONE

I complessi o composti di coordinazione sono composti in cui un atomo centrale (normalmente uno ione metallico) forma un numero di legami di tipo σ maggiore del suo numero di ossidazione. ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$)

2 componenti distinte: atomo centrale, leganti (atomi donatori).

Numero di coordinazione: numero di atomi legati all'atomo centrale

Reazioni di complessazione

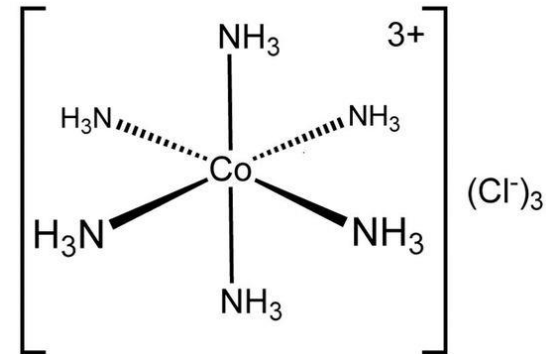
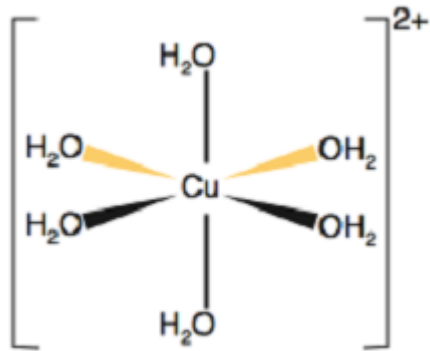
I complessi sono composti formati dalla reazione di uno ione metallico con dei leganti (agenti complessanti).

METALLO: elettrone-deficiente (accettore di elettroni, **acido di Lewis**)

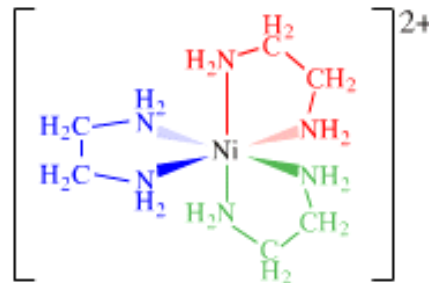
LEGANTE: elettrone-ricco (donatore di elettroni, **base di Lewis**)

Leganti

Un legante è chiamato **monodentato** se è in grado di donare solo una singola coppia di elettroni (NH_3 , H_2O ...).



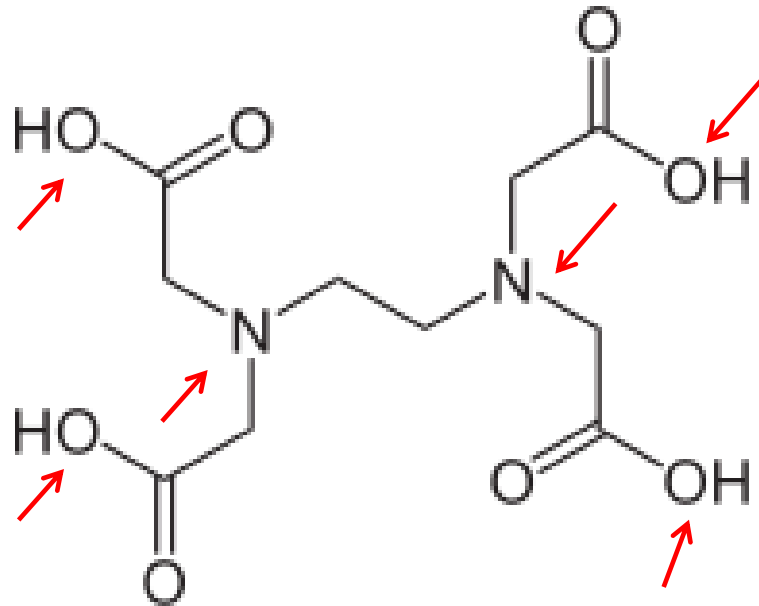
Un legante è chiamato **bidentato** se è in grado di donare due coppie di elettroni (etilenediammina, $:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_2\text{N}:$) ...).



Leganti

I leganti che possono donare più coppie di elettroni sono chiamati polidentati o chelanti.

L'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) è un legante esadentato. E' il chelante più utilizzato



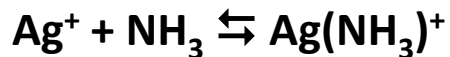
Atomi donatori: 4 O, 2 N.

COSTANTI DI FORMAZIONE

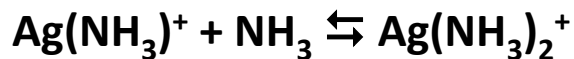
La tendenza a formare complessi è legata alla costante di equilibrio della reazione tra il metallo e il legante.

> la costante di formazione

> la stabilità del complesso.



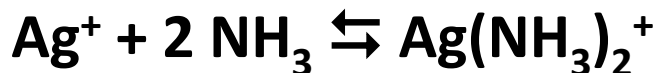
$$K_{f1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$



$$K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_{f1} \times K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Reazione totale



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

$$K_f = K_{f1} \times K_{f2}$$

ESERCIZIO

Un metallo divalente reagisce con un legante per formare un complesso 1:1. Calcolare la concentrazione del metallo in una soluzione preparata mischiando uguali volumi di 0.20 M di M^{2+} e 0.20 M del legante (L). $K_f = 1.0 \times 10^8$.

ESERCIZIO

La costante di formazione del complesso è elevata quindi il metallo reagisce quantitativamente con il legante.
La concentrazione del metallo e del legante sarà metà di quella data perchè mischiando uguali volumi dimezzerà la concentrazione di entrambi visto che il volume raddoppia

$$[M^{2+}] = 0.10 \text{ M}, [L] = 0.10 \text{ M}$$



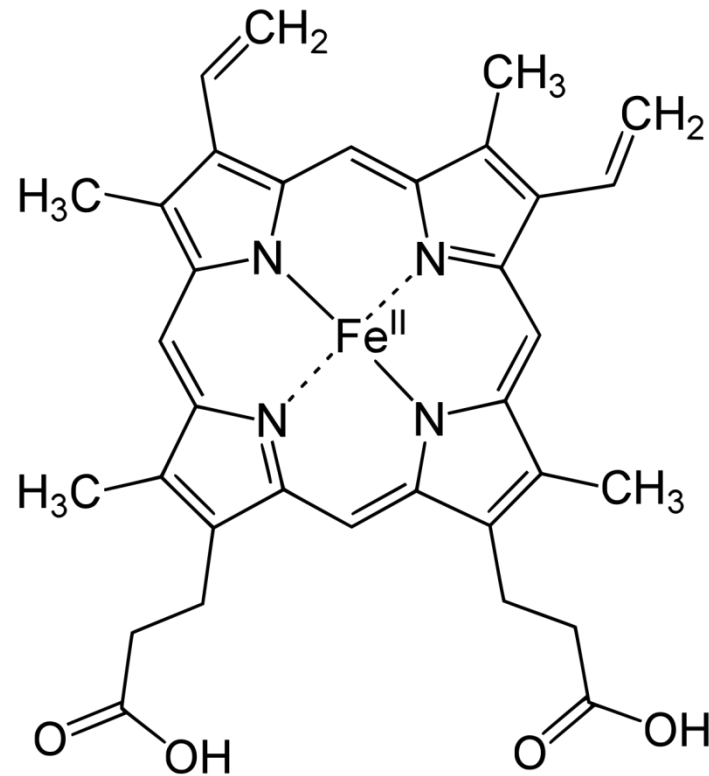
| | | | |
|---------------------------|----------------------------|----------|------------------------------|
| Before Equilibrium | 0 | 0 | 0.1 |
| Equation | M^{2+} | L | ML^{2+} |
| At Equilibrium | x | x | $0.10 - x$ |

$$1.0 \times 10^8 = 0.10/x^2, \quad x = 3.2 \times 10^{-5}$$

$$[M^{2+}] = 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

APPLICAZIONI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

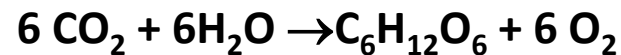
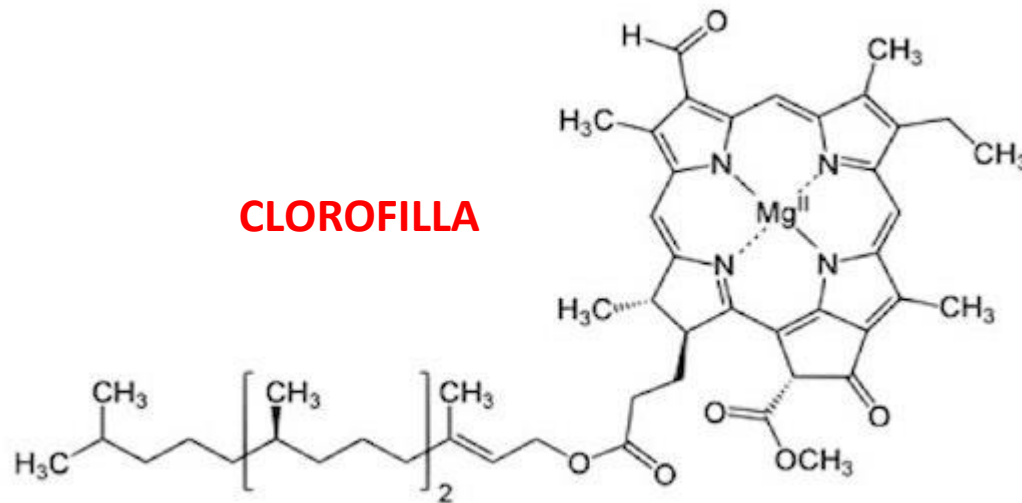
Attività biologica e catalitica



EME

APPLICAZIONI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

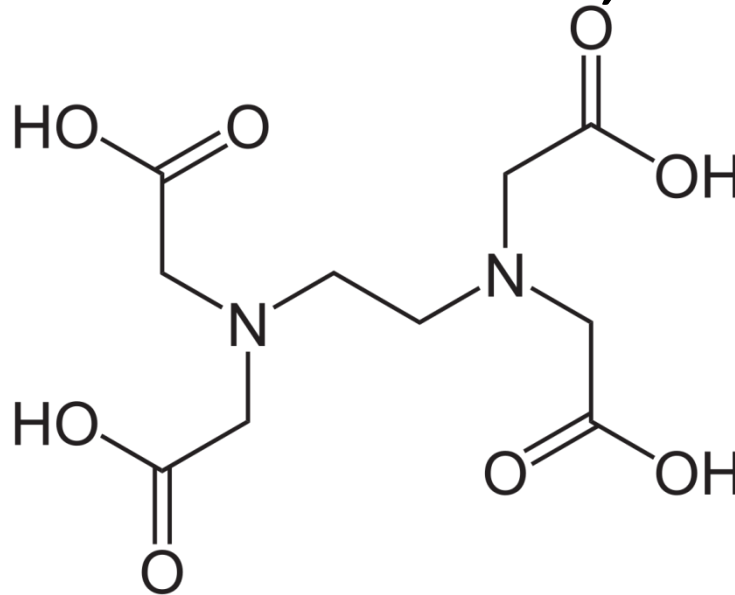
Trasforma l'energia radiante in energia chimica (Assorbe fotoni a 680 e 700 nm)



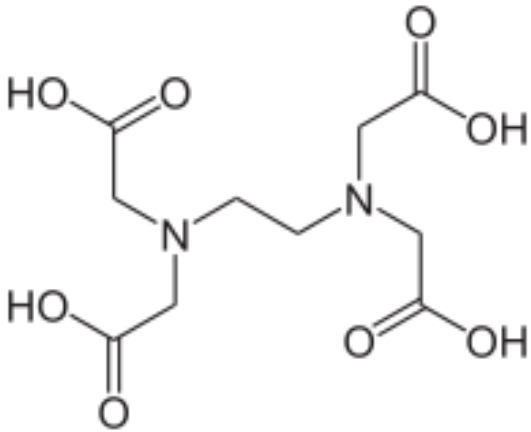
Complessometria

Determinazione della concentrazione di ioni metallici sfruttando le reazioni di complessazione con leganti polidentati

Uno dei leganti più utilizzati è l'EDTA, un amminoacido tetraprotico



EDTA

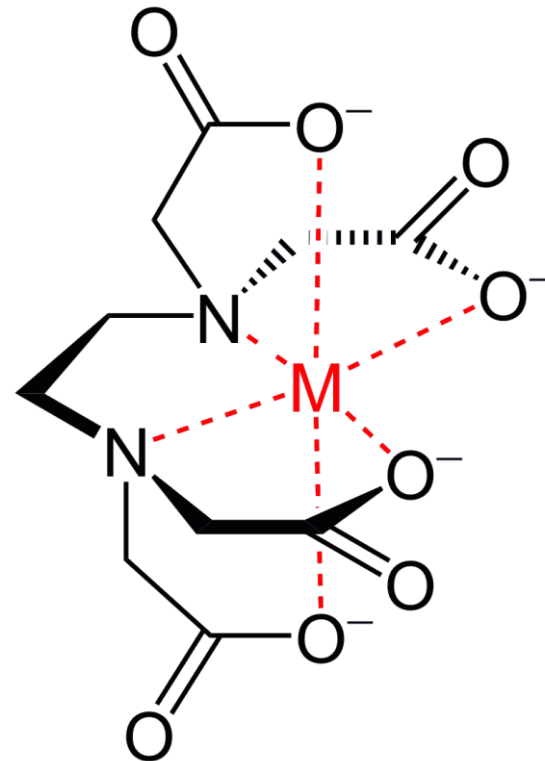


EDTA è un sale tetraprotico (H_4Y) con valori di **$pK_{a1} = 2.0$** , **$pK_{a2} = 2.8$** , $pK_{a3} = 6.2$, $pK_{a4} = 10.3$.

Quando l'EDTA è sciolto in acqua la specie predominante è H_2Y^{2-} .

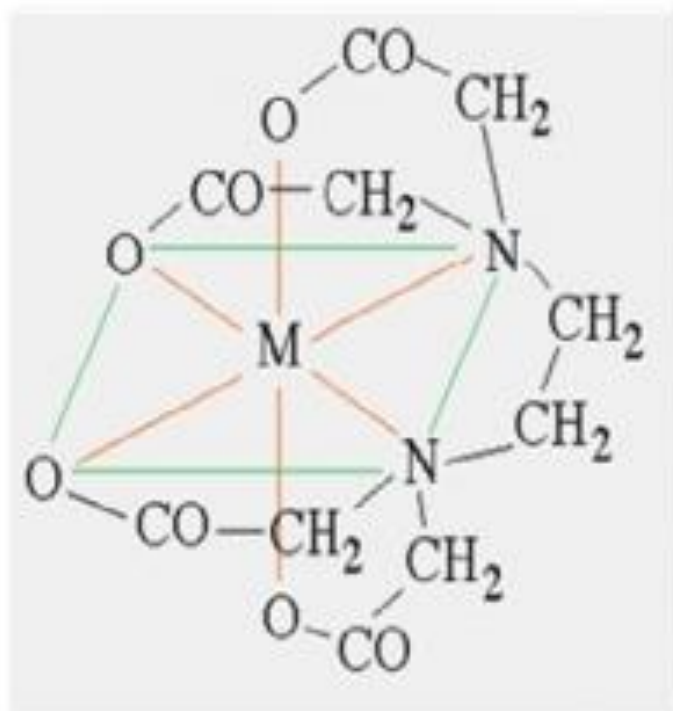
EDTA

L'EDTA è reperibile in commercio ed utilizzato nelle titolazioni come sale bisodico (Na_2EDTA , sodio edetato). Forma complessi con tutti i cationi (con eccezione dei metalli alcalini) quando è nella forma completamente deprotonata. Il rapporto di complessazione è sempre 1:1. L'elevata stabilità dei complessi è dovuta alla formazione di anelli a 5 termini nel complesso

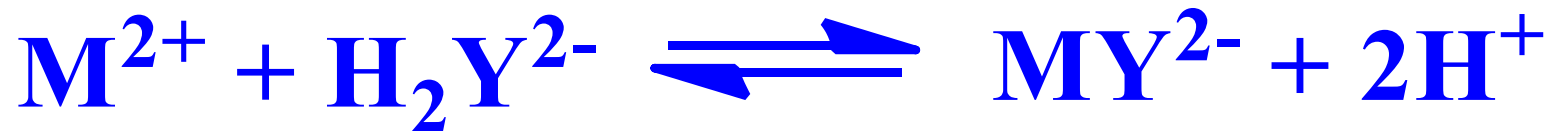


Costanti di formazione complessi metallo-EDTA

| Metallo | logK |
|------------------|------|
| Fe ³⁺ | 25,1 |
| Hg ²⁺ | 21,7 |
| Cu ²⁺ | 18,8 |
| Pb ²⁺ | 18,0 |
| Zn ²⁺ | 16,5 |
| Al ³⁺ | 16,3 |
| Fe ²⁺ | 14,3 |
| Ca ²⁺ | 10,7 |
| Mg ²⁺ | 8,8 |
| Na ⁺ | 1,7 |
| K ⁺ | 0,8 |



REAZIONI DI COMPLESSAZIONE

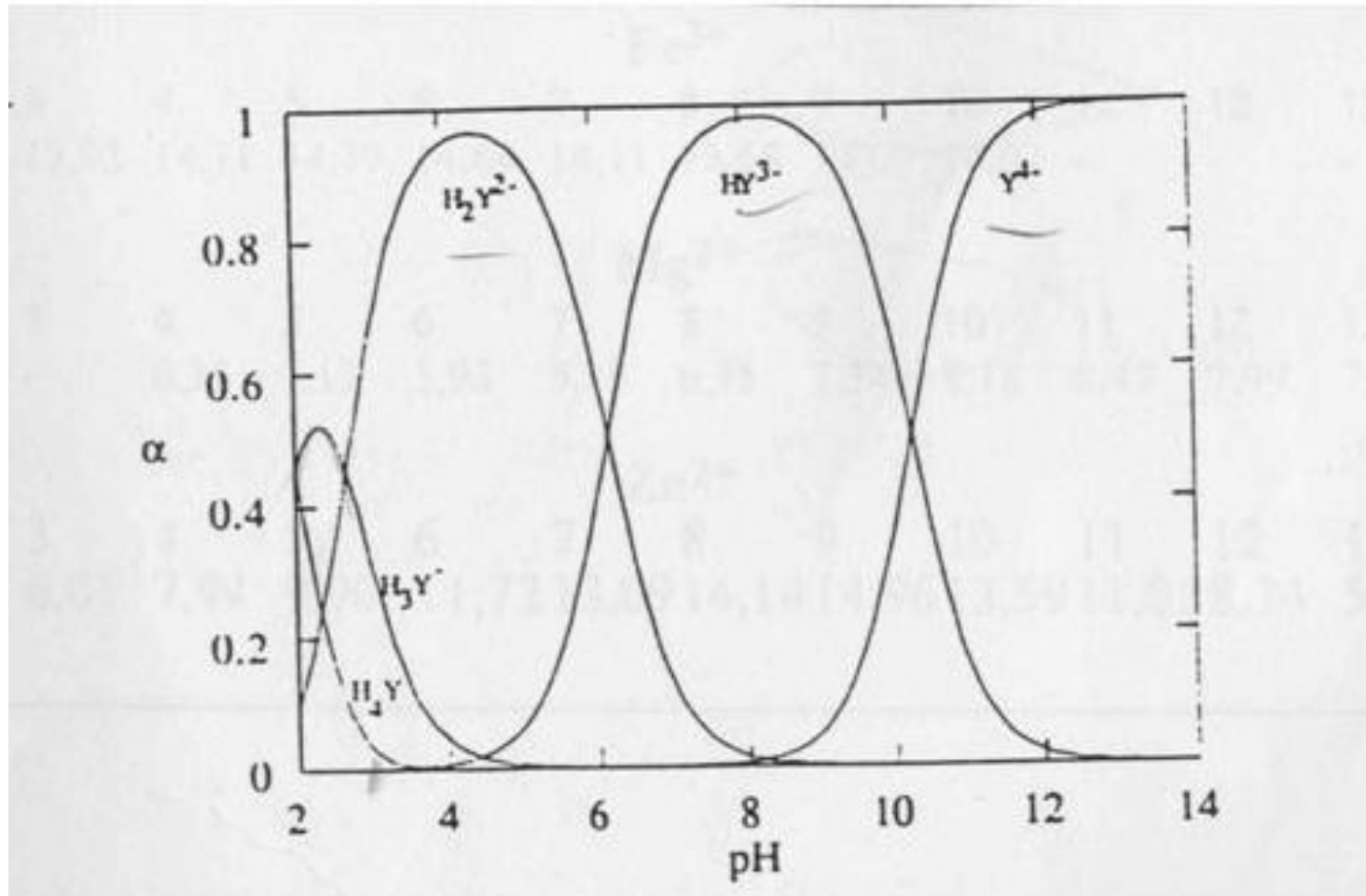


Equilibrio fortemente dipendente dal pH!!!



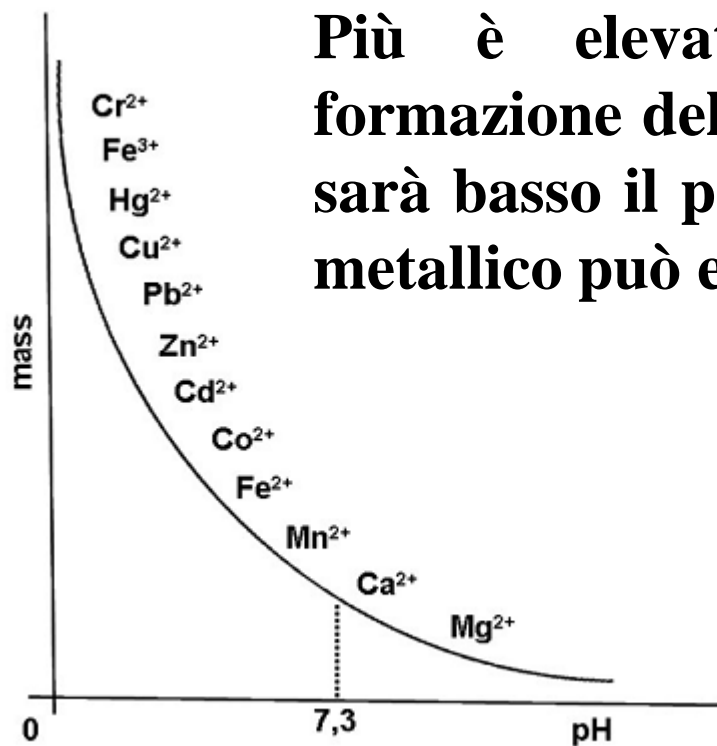
A pH acidi gli ioni H^+ possono dar luogo a specie parzialmente o totalmente protonate aventi diverse capacità leganti. Gli ioni H^+ competono con M^{2+} per legarsi all'EDTA

DIPENDENZA DAL pH



REAZIONI DI COMPLESSAZIONE

Per ogni catione esiste un valore di pH in corrispondenza del quale può essere titolato senza commettere errori significativi dovuti all'instabilità del complesso. Nelle titolazioni complessometriche diviene pertanto critico il controllo del pH (utilizzo di soluzioni tampone)



Più è elevata la K di formazione del complesso più sarà basso il pH a cui lo ione metallico può essere titolato

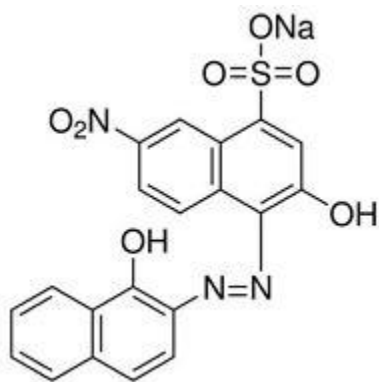
INDICATORI METALLOCROMICI

Sono sostanze chelanti che hanno le seguenti caratteristiche:

- 1) Avere una propria colorazione**
- 2) Devono essere in grado di chelare il catione da titolare e il complesso deve avere un colore differente dall'indicatore libero**
- 3) Il complesso indicatore-metallo deve essere meno stabile del complesso EDTA-metallo: il rapporto ottimale tra le rispettive K_f deve essere almeno pari a 10^4**

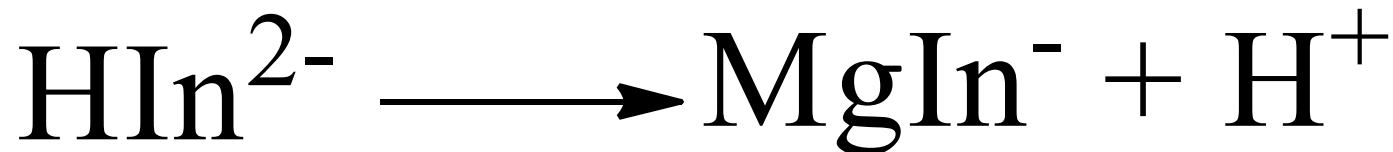
INDICATORI METALLOCROMICI

Nero Eriocromo T (NET) usato per la titolazione del Mg^{2+}



forma libera

forma complessata



azzurro

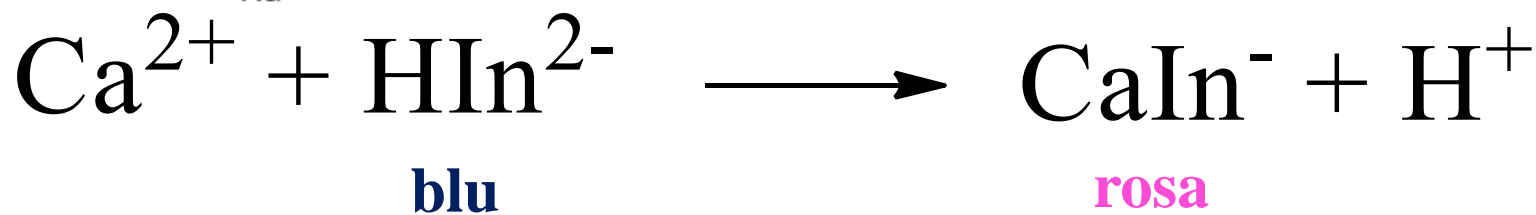
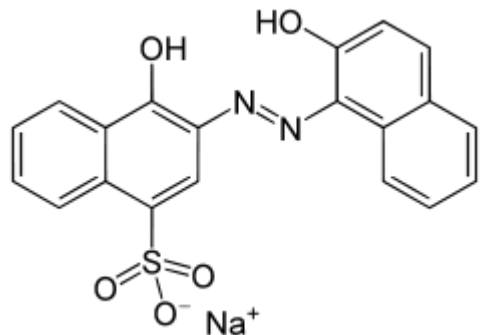
rosa

A pH 10

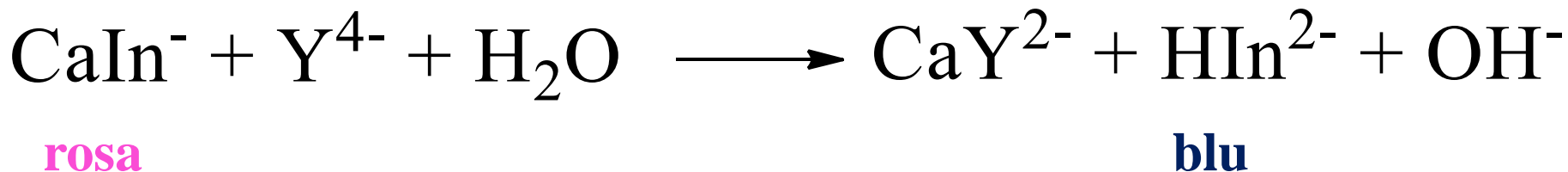


INDICATORI METALLOCROMICI

Calcon usato per la titolazione del Ca^{2+}



A pH 12



DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA DELLE ACQUE

Concentrazione degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} presenti nell'acqua

A **pH = 10** in presenza di NET, l'EDTA Y^{4-} reagisce prima con il Ca^{2+} , poi con il Mg^{2+} libero e infine con il Mg^{2+} legato al NET

A **pH = 12** in presenza di Calcon, il Mg^{2+} precipita tutto come $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e l'EDTA Y^{4-} reagisce solo con il Ca^{2+}

Conoscendo il volume di EDTA, la sua concentrazione e il volume di acqua usato per titolare è possibile calcolare la durezza dell'acqua dai dati delle due titolazioni

DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA DELLE ACQUE

La durezza viene correntemente indicata in **gradi francesi**.

In genere, le acque vengono classificate in base alla loro durezza come segue

fino a 4°F: molto dolci

da 4°F a 8°F: dolci

da 8°F a 12°F: mediamente dure

da 12°F a 18°F: discretamente dure

da 18°F a 30°F: dure

oltre 30°F: molto dure.

un grado francese corrisponde a 1 g di carbonato di calcio contenuto in 100 l d'acqua, ossia 0,01 g/l di CaCO_3

- 1) Calcolare la solubilità dell'idrossido di zinco in una soluzione tampone a pH 9.2. Il prodotto di solubilità dell'idrossido di zinco è $1.8 \cdot 10^{-14}$.

- 2) Quanti grammi di cloruro di ammonio devono essere aggiunti a 40 mL di ammoniaca 0.2 M per ottenere una soluzione a pH = 9? $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

- 3) 50 mL di un'acqua minerale vengono titolati con una soluzione 0.01 M di EDTA ottenendo i seguenti dati:
pH = 10 indicatore NET 18 mL di EDTA
pH = 12 indicatore calcon 7 mL di EDTA
Calcolare la concentrazione di calcio e magnesio espressa in mg/L dell'acqua analizzata e la sua durezza espressa in gradi francesi.

- 4) 20 mL di acqua vengono analizzati per determinare il contenuto di ioni solfato. Si aggiungono ad essi 8 mL di idrossido di bario 2 M. Si forma bario solfato che è un sale molto insolubile che viene filtrato e allontanato. La soluzione rimasta richiede 10 mL di EDTA 0.1 M per la titolazione del bario rimasto in eccesso. Quante moli di solfato erano presenti nell'acqua?

- 5) Un'acqua potabile ha una durezza in gradi francesi pari a 23. Calcolare quanti mL di EDTA 0.01 M sono necessari per titolare 45 mL di quest'acqua a pH = 10 usando il NET come indicatore.