

## Equilibrios de formación de complejos

Como ya se ha visto en clase los cationes metálicos pueden aceptar ligantes, mediante una reacción de ácido-base de Lewis.



Y este tipo de reacciones pueden formar varios complejos, dependiendo de cuantas constantes de formación tengan (betas).

ASUMIENDO QUE LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS ES UNA REACCIÓN ÁCIDO-BASE, el estudio de la partícula intercambiada, normalmente el ligante, se puede hacer de manera muy similar a como lo vimos en ácido-base.

Solo para recordar la nomenclatura, definimos como receptor a aquella especie que recibe la partícula y como donador a quién libera en el medio ACUOSO la partícula, existiendo especies que se pueden comportar como donador y receptor, estas especies se llaman anfóteros, que pueden ser estables o inestables. Un anfótero son todos los complejos intermedios que se tienen cuando existen varias constantes de formación. Conceptos ya revisados en ácido-base.

De la misma manera podemos trazar diagramas unidimensionales de zonas de predominio (DUZP), como se muestran a continuación. En escala, **siempre se trazan los pKd individuales**. Para ejemplificar lo anterior se muestra el siguiente ejercicio:

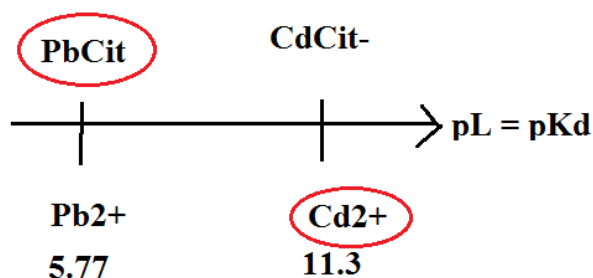
### PROBLEMA 1 DE LA SESIÓN DE EJERCICIOS 5

Se tiene en disolución  $\text{PbCit}^-$  0.1 M y  $\text{Cd}^{2+}$  0.1 M. Conteste: Datos  $\text{pKd} (\text{PbCit}^-/\text{Pb}^{2+}) = 5.77$  y  $\text{pKd} (\text{CdCit}^-/\text{Cd}^{2+}) = 11.3$

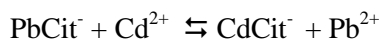
- Diga si hay reacción TERMODINÁMICAMENTE favorable
- Calcule la constante de equilibrio
- Calcule la concentración libre de citrato
- Estime las concentraciones al equilibrio de las especies.

Para el DUZP en la parte superior se colocan los donadores y en la parte inferior los receptores, la fuerza y el sentido donde predominan es igual que en ácido base, por lo que la reacción que ocurrirá será siempre en entre un donador y receptor, dando un complejo de mayor estabilidad, si analizamos el complejo del citrato con el cadmio es más estable que el complejo de citrato con plomo. De esta forma sabemos que donde  $pL = pKd$  existe el 50 % y 50% de donador y receptor, a la izquierda del  $pKd$  predomina la forma donadora, y a la derecha la forma receptora.

Conforme el  $pKd$  se haga más pequeño, el donador es más fuerte, quiere decir que dona su partícula con mayor facilidad, a eso llamamos fuerza, pero es menos estable el complejo. Para este caso el  $PbCit^-$  es el donador más fuerte, pero el complejo menos estable, y el receptor más fuerte es el  $Cd^{2+}$ , si observan es exactamente lo mismo que en ácido-base.



En este caso Sí hay reacción y es:



b) Para el cálculo de la constante de equilibrio.

¿Cómo se calculaba en ácido-base?

$$K_{eq} = 10^{pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{ácido})}$$

Pues en complejos será lo mismo

$$K_{eq} = 10^{pK_d(\text{receptor}) - pK_d(\text{donador})}$$

Por lo que para la reacción de este ejercicio el valor sería:  $10^{11.3 - 5.77} = 10^{5.53}$  (Nunca se invierten en la resta los  $pKd$ ).

c) Calcule la concentración libre de citrato

Como sabemos el citrato es la partícula intercambiada, por lo que me están pidiendo realmente que calcule el  $pL = pCit$ , y le quite el cologaritmo y sería la concentración libre de citrato.

¿Cómo se calcula el p de partícula, cuando la partícula es el ligante?

Al igual que ácido-base.

Los donadores se clasifican en complejos como fuertes o débiles, para su suerte, consideraremos que no hay de fuerza media. Los donadores fuertes son los ligantes solos, y se anotan hasta el extremo izquierdo de la escala y tienen valor de cero (como un ácido fuerte), y todos los complejos, no importa el ligante unido son débiles, y se calculan con las mismas expresiones

Donador fuerte (ligantes solos)  $pL = -\log [L]$

Donador débil;  $pL = \frac{1}{2} pKd - \frac{1}{2} \log Co$

Como todo es igual a ácido-base, también tenemos anfolitos, donadores y receptores del mismo par y diferente par.

Anfolito; donador y receptor de distinto par;  $pL = (pKd1 + pKd2)/2$

Donador y receptor del mismo par, una ecuación como Hendersson-Hasselbalch

$$pL = pKd + \log \frac{[Receptor]}{[Donador]}$$

No se calculan pL de receptores solos, ya que queda indeterminado. Por ejemplo si me piden calcular el  $pNH_3$  de una disolución de  $Fe^{3+}$ , no se puede hacer porque el  $Fe^{3+}$ , por si solo no tiene amoniaco, para este caso calcularíamos el  $pNH_3$  para el ligante solo, o un complejo de hierro con el amoniaco.

Para este problema el pCit sería ver que queda, ambos donador y receptor como reactivos parten de concentración igual a 0.1 mol/L, por lo que ambos se agotan generando 0.1 mol/L aproximado de  $CdCit^-$  y  $Pb^{2+}$ , por lo que al final tendría donador y receptor de distinto par. El p de ligante, que es de  $pCit^-$  es igual a la semisuma de los pKd's, este valor (pL) es 8.53.

Es decir la concentración libre de citrato es  $10^{-8.53}$  mol/L.

Como observamos es lo mismo que ácido-base, el chiste está en identificar que especie impone el p de partícula, en mezclas pasa lo mismo que en ácido-base, el tipo "buffer" mata todo, luego donador y receptor de distinto par y el pP estará impuesto por la especie más fuerte en mezclas siempre y cuando ya haya ocurrido lo que tenga que ocurrir.