

CAPITOLO 19

LA CHIMICA DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

19.11

- (a) Il termine en è l'abbreviazione per **etilendiammina** ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).
(b) Il numero di ossidazione del Co è +3. (Perché?)
(c) Il numero di coordinazione del Co è 6. (Perché non corrisponde al numero dei leganti?)
(d) L'**etilendiammina** (en) è un legante bidentato. Lo ione cianuro potrebbe essere un legante bidentato? Chiedi al tuo insegnante.

19.12

- (a) Il numero di ossidazione del Cr è +3.
(b) Il numero di coordinazione del Cr è 6.
(c) Lo **ione ossalato** ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) è un legante bidentato.

19.13

- (a) La carica netta dello ione complesso è la somma algebrica delle cariche dei leganti e dello ione metallico centrale. In questo caso lo ione complesso ha carica -3. (Il potassio ha sempre carica +1. Perché?) Dal momento che ciascuno dei sei ioni cianuro ha carica -1, il Fe deve avere carica +3.
(b) **Di nuovo il K ha carica +1.** Lo ione complesso ha carica -3. Ciascuno ione ossalato ha carica -2 (Tabella 19.2). Quindi il **Cr** deve avere carica +3.
(c) Dal momento che lo ione cianuro ha carica -1, il **Ni** deve avere carica +2 per permettere allo ione complesso di avere carica netta pari a -2.

19.14

Impostazione: Il numero di ossidazione dell'atomo metallico è pari alla sua carica. Per prima cosa dobbiamo conoscere le cariche delle specie. Sappiamo che i metalli alcalini hanno carica +1 e i metalli alcalino-terrosi +2. Inoltre determiniamo se il legante è una specie carica o neutra. Dalle cariche che conosciamo possiamo dedurre la carica netta del metallo e quindi il suo numero di ossidazione.

Soluzione:

- (a) Dal momento che il **sodio** ha carica +1 e ciascun ossigeno ha carica -2, il **Mo** deve avere un numero di ossidazione pari a +6.
(b) Il **magnesio** ha carica +2 e ciascun ossigeno ha carica -2; quindi il **W** ha numero di ossidazione pari a +6.
(c) Lo ione **potassio** ha sempre carica +1, quindi la carica dello ione complesso è -4. Ciascuno ione cianuro ha carica -1; quindi, il **ferro** deve avere carica +2.

19.15 (a) tetraamminodiclorocobalto(III) (c) dibromobis(etilenediammino)cobalto(III) (b) triamminotriclorocromo(III) (d) ferro pentacarbonile o pentacarbonileferro(0)

19.16

Impostazione: Seguiamo la procedura per denominare i composti di coordinazione descritta nel paragrafo 19.2 del testo e facciamo riferimento alle Tabelle 19.3 and 19.4 del testo per i nomi dei leganti e degli anioni contenenti atomi metallici.

Soluzione:

- (a) L'etilendiammina è un legante neutro, e ciascuno ione cloruro ha carica -1. Quindi il cobalto ha numero di ossidazione +3. Il nome corretto per lo ione è quindi **cis-diclorobis(etilenediammino)cobalt(III)**. Il prefisso *bis* significa due; in questo caso l'abbiamo usato al posto del prefisso *di* poiché *di* appare già nel nome etilendiammino.
(b) Sono presenti quattro ioni cloruro ciascuno con carica -1; quindi il Pt ha carica +4. Il nome corretto per

il composto è quindi **pentaamminocloroplatino(IV) cloruro**.

(c) NH_3 è un legante neutro, e sono presenti tre ioni cloruro ciascuno con carica -1 ; quindi il Co ha carica $+3$. Il nome corretto per il composto è quindi **esaamminocobalto(III) cloruro**.

(d) Sono presenti tre ioni cloruro ciascuno con carica -1 ; quindi il Co ha carica $+3$. Il nome corretto per il composto è quindi **pentaamminoclorocobalto(III) cloruro**.

(e) Sono presenti due ioni cloruro ciascuno con carica -1 ; quindi il Pt ha carica $+2$. Il nome corretto per il composto è quindi **trans-diamminodichloroplatino(II)**.

19.17 Le formule sono le seguenti: (a) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (b) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ (c) $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ (d) $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$
Nella formula (b), perché due ioni cloruro si trovano alla fine della formula? Nella formula (d), il numero "(II)" che segue la parola "ferrato" si riferisce alla carica -2 dello ione complesso o alla carica $+2$ dell'atomo di ferro?

19.18

Impostazione: Seguiamo la procedura per denominare i composti di coordinazione descritta nel paragrafo 19.2 del testo e facciamo riferimento alle Tabelle 19.3 and 19.4 del testo per i nomi dei leganti e degli anioni contenenti atomi metallici.

Soluzione:

(a) Ci sono due leganti etilendiammina e due leganti cloruro. La formula corretta è quindi $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

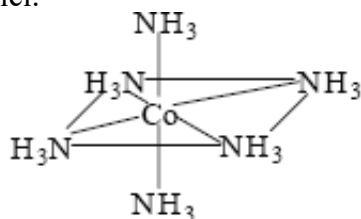
(b) Ci sono cinque leganti carbonile (CO). La formula corretta è quindi $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

(c) Ci sono quattro leganti cianuro ciascuno avente carica -1 . Quindi poiché lo ione complesso ha carica -2 sono necessari due ioni K^+ per bilanciare la carica -2 dell'anione. La formula corretta è quindi $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

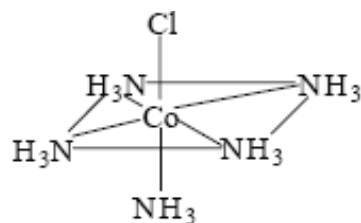
(d) Ci sono quattro leganti NH_3 , un legante H_2O , e un legante cloro. Due ioni cloruro sono necessari per bilanciare la carica $+2$ dello ione complesso. La formula corretta è quindi $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

19.19

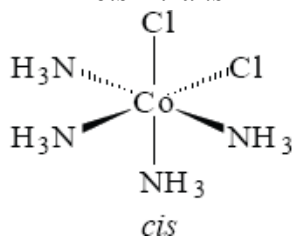
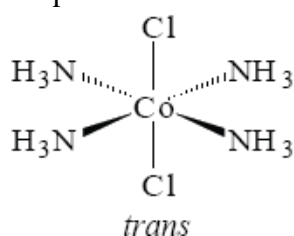
(a) Tutti i sei leganti sono identici in questo complesso ottaedrico. Non ci sono quindi isomeri geometrici o ottici.



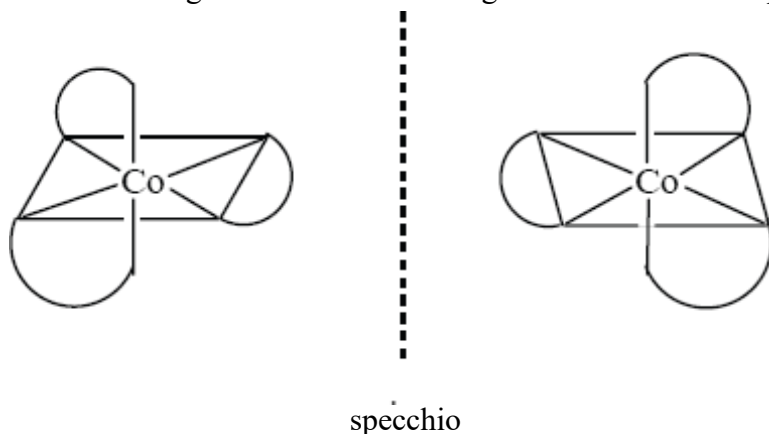
(b) Anche in questo caso non ci sono quindi isomeri geometrici o ottici. Per avere isomeri *cis* e *trans* avrebbero dovuto esserci due leganti cloro.



(c) In questo caso ci sono gli isomeri geometrici *cis* e *trans*. Non ci sono isomeri ottici.



(d) Ci sono due isomeri ottici. Sono simili a quelli in Figura 19.10 del testo con le coppie di atomi di cloro sostituiti da un legante bidentato. I tre leganti bidentati sono rappresentati dalle linee curve.



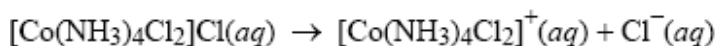
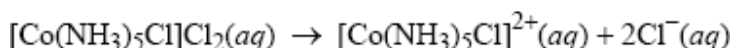
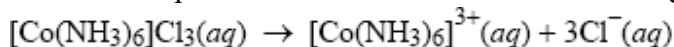
(e) Ci sono due isomeri ottici (vedi Figura 19.10 del testo). I tre leganti ossalato bidentati sono rappresentati dalle linee curve.

19.20

(a) In generale per ciascuna molecola ottaedrica del tipo MA_2B_4 , sono possibili solo **due** isomeri geometrici. L'unica distinzione è se i due leganti "A" sono disposti *cis* o *trans*. Nella Figura 19.8 del testo, (a) e (c) sono lo stesso composto (gli atomi di Cl sono in entrambi i composti in posizione *cis*), ed anche (b) e (d) sono identici (gli atomi di Cl sono in entrambi i composti in posizione *trans*).

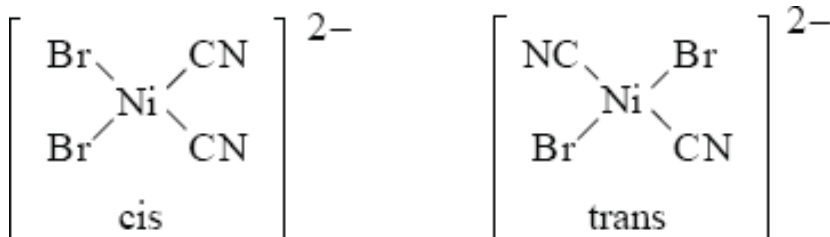
(b) Un modello o un disegno accurato è molto utile per capire la struttura di una molecola ottaedrica di tipo MA_3B_3 . Ci sono solo **due** possibili isomeri geometrici. Il primo ha tutti i leganti A (e tutti i B) in *cis*; questo viene chiamato isomero facciale. Il secondo ha i due leganti A (e i due B) in posizioni opposte della molecola (*trans*). Prova a fare un disegno delle altre possibilità. Che cosa succede?

19.21 I tre composti del cobalto si dissociano come segue:



In altre parole, la concentrazione degli ioni liberi nelle tre soluzioni 1.00 M sarebbero rispettivamente 4.00 M, 3.00 M, e 2.00 M. Se costituissero tre soluzioni 1.00 M di $FeCl_3$, $MgCl_2$, e $NaCl$, queste potrebbero servire come soluzioni di riferimento nelle quali la concentrazione degli ioni è rispettivamente 4.00 M, 3.00 M, e 2.00 M. Una soluzione 1.00 M di $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ avrebbe una conducibilità elettrica vicina a quella di una soluzione di $MgCl_2$, etc.

19.22 Gli isomeri sono:



19.25

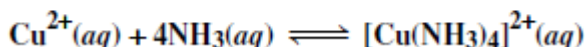
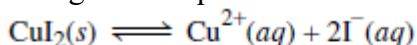
$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}$$

$$(c) K_f = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}$$

$$K_f = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}$$

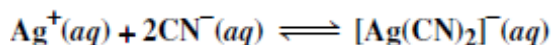
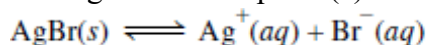
19.26

(a) Di seguito le equazioni:

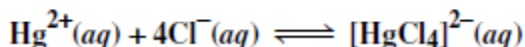
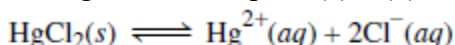


L'ammoniaca si combina con gli ioni Cu^{2+} formati nella prima fase per formare lo ione complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, rimuovendo efficacemente gli ioni Cu^{2+} e determinando lo spostamento del primo equilibrio verso destra (causando una maggiore dissoluzione di CuI_2).

(b) Analogamente alla parte (a):



(c) Analogamente alle parti (a) e (b).



19.27 Trova dapprima la molarità dello ione di rame(II)

$$\text{Moli di CuSO}_4 = 2.50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{159.62 \text{ g}} = 0.0157 \text{ mol}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.0157 \text{ mol}}{0.90 \text{ l}} = 0.0174 \text{ M}$$

Come nell'esempio 16.10 del testo, la posizione di equilibrio sarà spostata verso destra. Supponiamo che essenzialmente tutti gli ioni di rame vengano complessati con NH_3 . NH_3 consumato è di $4 \times 0.0174 \text{ M} = 0.0696 \text{ M}$. L' NH_3 rimanente è di $(0.30 - 0.0696) \text{ M}$ o di 0.23 M . Le concentrazioni all'equilibrio di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e di NH_3 sono, pertanto, di **0.0174 M** e **0.23 M** rispettivamente. Individuiamo $[\text{Cu}^{2+}]$ sulla base dell'espressione per la costante di formazione.

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5.0 \times 10^{13} = \frac{0.0174}{[\text{Cu}^{2+}](0.23)^4}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-13} \text{ M}$$

19.28 Strategia: L'aggiunta di $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ alla soluzione di NaCN porta alla formazione di ione complesso. In soluzione, gli ioni Cd^{2+} si complesseranno con gli ioni CN^- . La concentrazione di Cd^{2+} sarà determinata dal seguente equilibrio: $\text{Cd}^{2+}(aq) + 4\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$

Dalla tabella 16.4 del testo osserviamo che la costante di formazione (K_f) per questa reazione è molto elevata ($K_f = 7.1 \times 10^{16}$). Dato il valore elevato di K_f , la reazione si pone principalmente a destra. All'equilibrio, la concentrazione di Cd^{2+} sarà molto piccola. Con buona approssimazione, possiamo supporre che essenzialmente tutti gli ioni Cd^{2+} sciolti divengano ioni $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. Qual è la concentrazione iniziale di ioni Cd^{2+} ? All'equilibrio sarà presente una quantità molto piccola di Cd^{2+} . Per ottenere $[\text{Cd}^{2+}]$, calcola l'espressione di K_f per l'equilibrio sopra indicato.

Soluzione: Calcola la concentrazione iniziale di ioni Cd^{2+} .

$$[\text{Cd}^{2+}]_0 = \frac{0.50 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol Cd(NO}_3)_2}{236.4 \text{ g Cd(NO}_3)_2} \times \frac{1 \text{ mol Cd}^{2+}}{1 \text{ mol Cd(NO}_3)_2}}{0.50 \text{ l}} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Se supponiamo che l'equilibrio sopra indicato vada a compimento, possiamo scrivere

	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$	$+ 4\text{CN}^{-}(\text{aq})$	$\longrightarrow$	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}(\text{aq})$
Iniziale (M):	4.2×10^{-3}	0.50		0
Variazione (M):	-4.2×10^{-3}	$-4(4.2 \times 10^{-3})$		$+4.2 \times 10^{-3}$
Finale (M):	0	0.48		4.2×10^{-3}

Per trovare la concentrazione di Cd^{2+} liberi all'equilibrio, utilizza l'espressione per la costante di formazione.

$$K_f = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^{-}]^4} \quad \text{Riarrangiando, } [\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{K_f[\text{CN}^{-}]^4}$$

Per calcolare la concentrazione all'equilibrio di Cd^{2+} , sostituisci le concentrazioni all'equilibrio sopra calcolate nell'espressione per la costante di formazione.

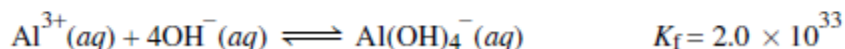
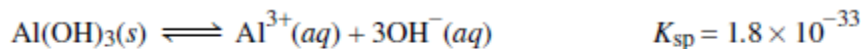
$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{K_f[\text{CN}^{-}]^4} = \frac{4.2 \times 10^{-3}}{(7.1 \times 10^{16})(0.48)^4} = 1.1 \times 10^{-18} \text{ M}$$

$$[\text{CN}^{-}] = 0.48 \text{ M} + 4(1.1 \times 10^{-18} \text{ M}) = 0.48 \text{ M}$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = (4.2 \times 10^{-3} \text{ M}) - (1.1 \times 10^{-18}) = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Controllo: Per calcolare K_f , sostituisci le concentrazioni all'equilibrio nell'espressione per la costante di formazione. Inoltre, il valore ridotto di $[\text{Cd}^{2+}]$ all'equilibrio, rispetto alla sua concentrazione iniziale di $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, giustifica certamente la nostra approssimazione secondo cui reagiscono quasi tutti gli ioni Cd^{2+} .

19.29 La reazione $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ corrisponde alla somma delle due reazioni note

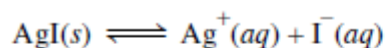


$$\text{La costante di equilibrio è } K = K_{\text{sp}}K_f = (1.8 \times 10^{-33})(2.0 \times 10^{33}) = 3.6 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^{-}]}{[\text{OH}^{-}]}$$

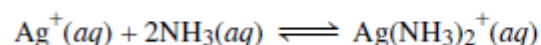
Quando il pH = 14.00, $[\text{OH}^{-}] = 1.0 \text{ M}$, pertanto $[\text{Al}(\text{OH})_4^{-}] = K[\text{OH}^{-}] = 3.6 \times 1 = 3.6 \text{ M}$

Questo rappresenta la massima concentrazione possibile dello ione complesso a pH 14.00. Poiché questo valore è molto maggiore rispetto a quello iniziale di 0.010 M , lo **ione complesso** sarà la specie predominante.

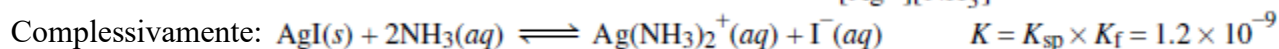
19.30 Lo ioduro d'argento è solo leggermente solubile. Si dissocia per formare una piccola quantità di ioni Ag^+ e I^- . Gli ioni Ag^+ , quindi, si complessano con NH_3 in soluzione per formare lo ione complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Le equazioni bilanciate sono:



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8.3 \times 10^{-17}$$



$$K_{\text{f}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.5 \times 10^7$$



Se s è la solubilità molare di AgI , allora

	$\text{AgI}(s) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq) + \text{I}^-(aq)$		
Iniziale (M):	1.0	0.0	0.0
Variazione (M):	$-s$	$-2s$	$+s$
Equilibrio (M):	$(1.0 - 2s)$		s

Dato il valore elevato di K_{f} , possiamo supporre che tutti gli ioni argento siano presenti sotto forma di $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Quindi, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{I}^-] = s$. Possiamo scrivere l'espressione per la costante d'equilibrio relativa alla reazione sopra indicata, quindi calcola s .

$$K = 1.2 \times 10^{-9} = \frac{(s)(s)}{(1.0 - 2s)^2} \approx \frac{(s)(s)}{(1.0)^2}$$

$$s = 3.5 \times 10^{-5} M$$

All'equilibrio, 3.5×10^{-5} moli of AgI si sciolgono in 1 l di 1.0 M di soluzione di NH_3 .