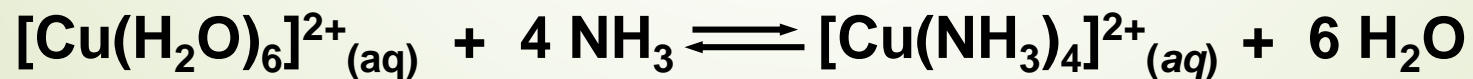


# Equilíbrios de Complexação

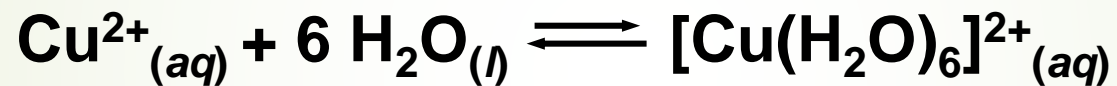


Considere a adição de  $\text{NH}_3$  à solução aquosa do íon  $\text{Cu}^{2+}$   $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\}$ . O  $\text{NH}_3$  é uma base mais forte do que a  $\text{H}_2\text{O}$ , então desloca as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e forma o íon complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Visualmente, é observado uma drástica mudança de cor.

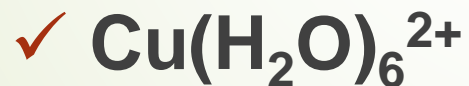


# Formação de Íon Complexos

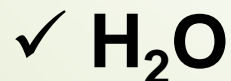
- Metais de transição tendem a ser bons ácidos Lewis. Frequentemente se ligam a uma ou mais moléculas de H<sub>2</sub>O para forma um íon hidratado. A H<sub>2</sub>O é base de Lewis e, portanto doam pares de elétrons para formar ligação covalente coordenada.



- Os íons formados pela combinação de um cátion com vários ânions ou moléculas neutras são denominados ÍON COMPLEXOS.



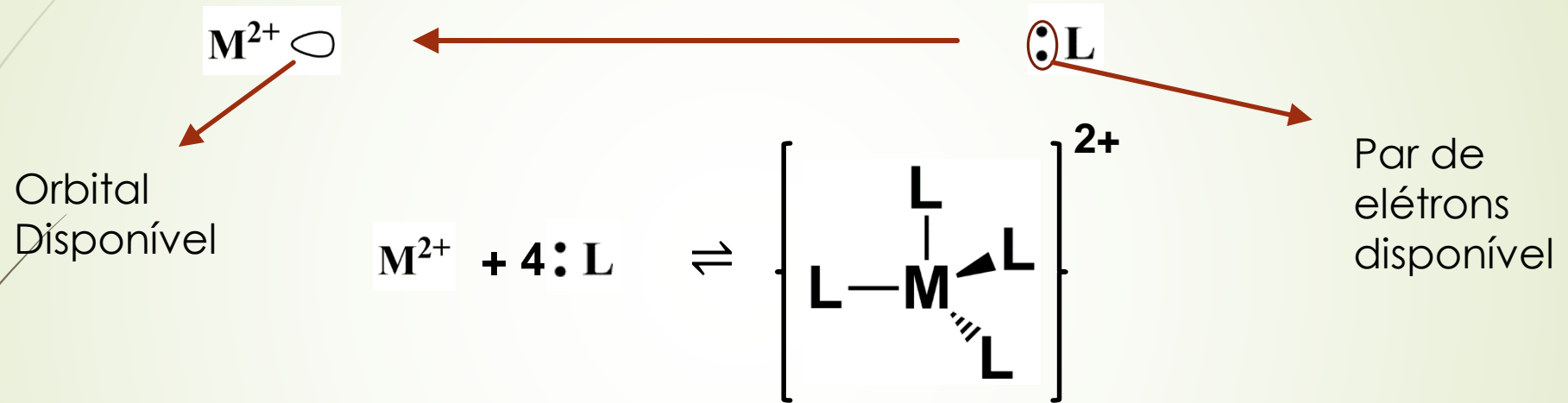
- Íons ou moléculas que interagem são denominadas LIGANTES



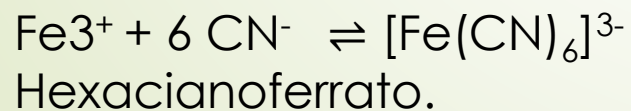
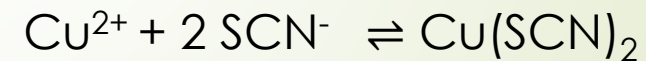
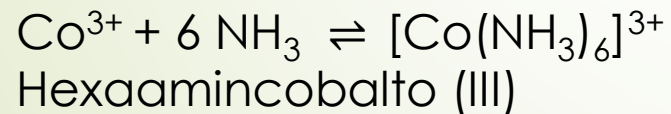
# Ácidos e Bases de Lewis

Ácido de Lewis – Espécie com orbitais disponíveis para aceitar elétrons

Base de Lewis – Espécie com orbitais disponíveis para doar elétrons



O complexo resultante tem carga líquida de acordo com o metal de coordenação e os ligantes



$[Co(NH_3)_6] [Fe(CN)_6]$  e o nome disso????  
Hexacianoferrato de Hexaamincobalto (III)

# Elementos de transição na Tabela Periódica

5

1 1A																	18 8A						
1 H	2 2A																	2 He					
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118						

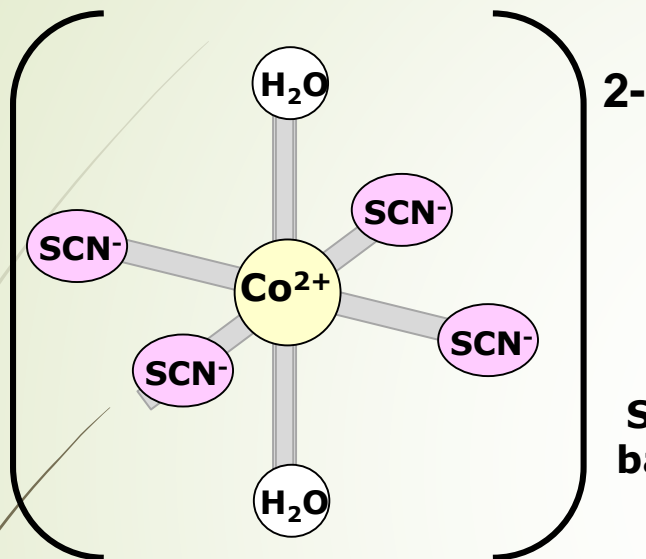
**bons ácidos de Lewis**

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$   
bases de Lewis



$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ : absorve luz na região laranja, com  $\nu_{\text{máx}} = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  ou  $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ . A luz transmitida é predominantemente azul

$[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$   
complexo octaédrico



Íon central –  $\text{Co}^{2+}$

Ligante –  $\text{SCN}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$

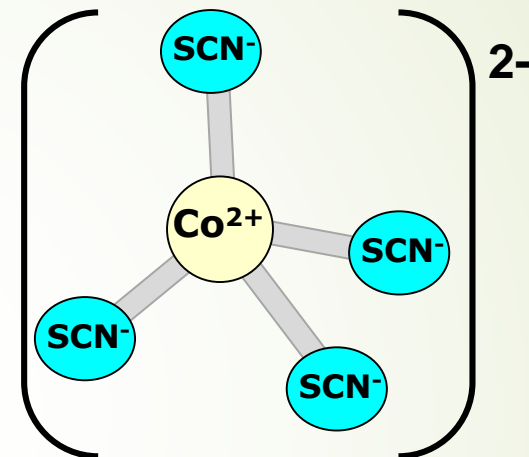
NC – 6

Nome – Tetratiocianodiaquo  
cobalto (II)

$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$

$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  complexo  
tetraédrico

acetona  
Solvente com cte.  
baixa dielétrica ( $\epsilon$ )



Íon central –  $\text{Co}^{2+}$

Ligante –  $\text{SCN}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$

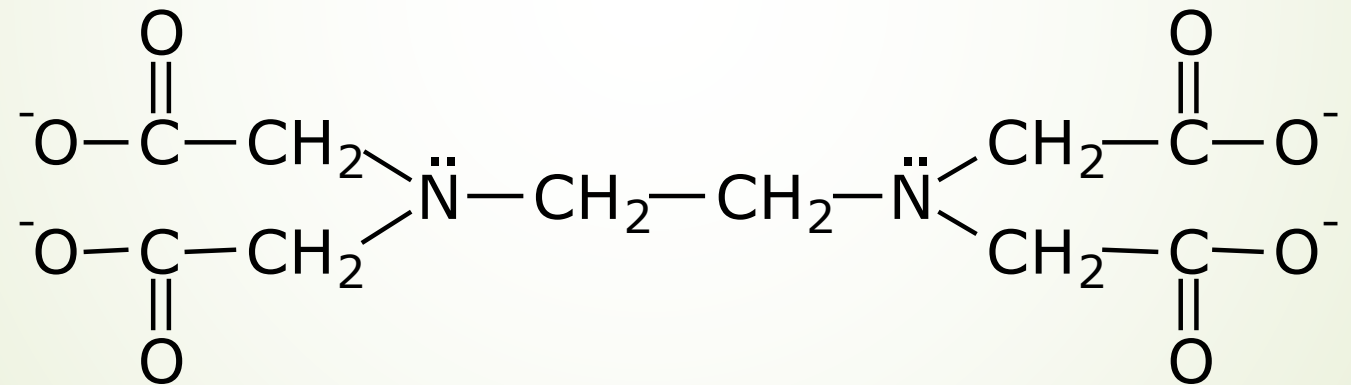
NC – 6

Nome – Tetratiociano  
cobalto (II)

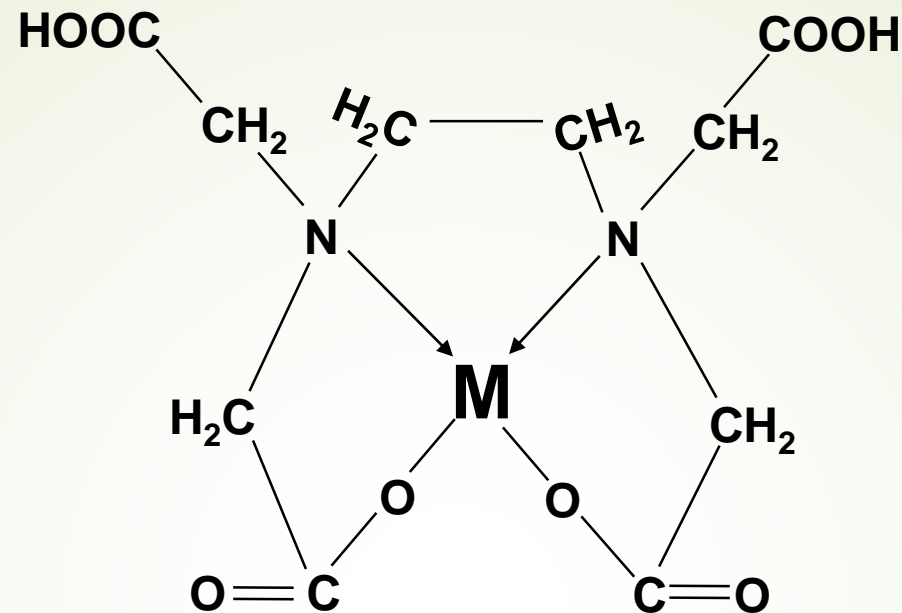
$\epsilon_{\text{acetona}} = 21$

- ▶ Um agente quelante muito importante é o etilenodiaminotetraacetato (EDTA<sup>4-</sup>).
- ▶ O EDTA é usado em produtos de consumo para complexar os íons metálico que catalisam reações de decomposição.

**EDTA: ácido etilenodiaminotetraacético = LIGANTE HEXADENTADO**



# EDTA



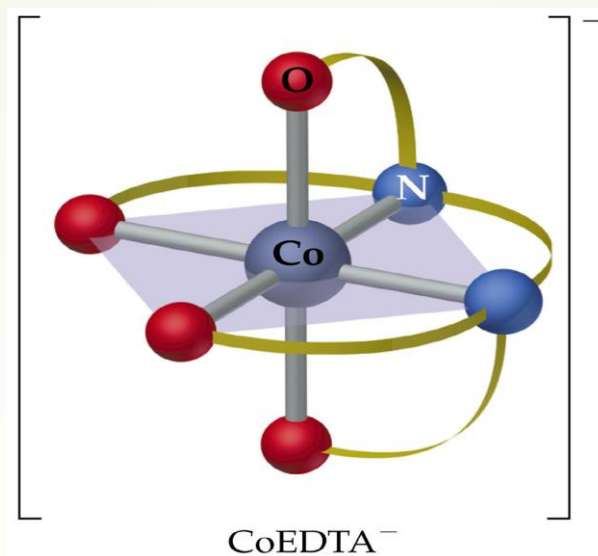
Representação esquemática do quelato formado de EDTA e um cátion bivalente (M)

**EDTA** é o acrónimo em inglês: **E**thylene**D**iamine**T**etr**A**cetic acid. (ácido etilenodiamino tetra-acético).

É um composto orgânico que age como ligante polidentado, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos.



O EDTA ocupa 6 sítios de coordenação, por exemplo,  $[\text{CoEDTA}]^-$  é um complexo octaédrico  $\text{Co}^{3+}$ .



Tanto os átomos de **N** como os átomos de **O** coordenam-se ao metal.

**Íon central –  $\text{Co}^{3+}$**

**Ligante – EDTA (etilenodiaminotetraacetato)**

**NC – 6**

**Nome - etilenodiaminotetraacetato cobalto (III)**

# Aplicações dos complexos

10

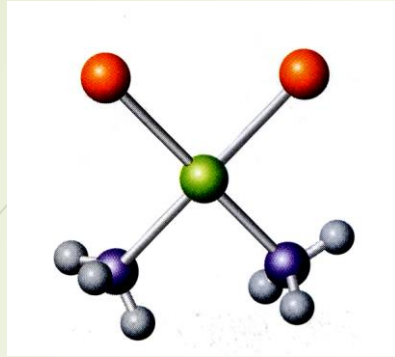
## Química

Produtos de limpeza – O EDTA é um agente complexante capaz de formar quelatos com metais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , criando um complexo iônico solúvel evitando a fixação cálcio em tubulações e materiais.

Limpar ferrugem – o óxido de ferro é insolúvel em água, mas dissolve-se na presença de ácido oxálico dando origem ao íon complexo trioxalato ferrato (III)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  solúvel ou ao  $[\text{FeF}_6]^{3-}$

## Medicina

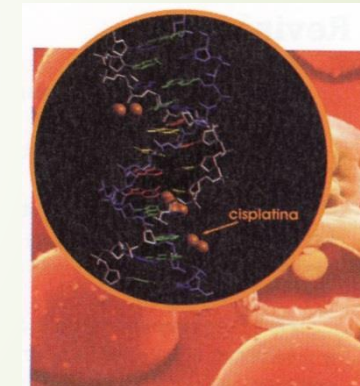
11



**cisplatina [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

**Um dos complexos de maior sucesso na área da terapêutica é a cisplatina [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

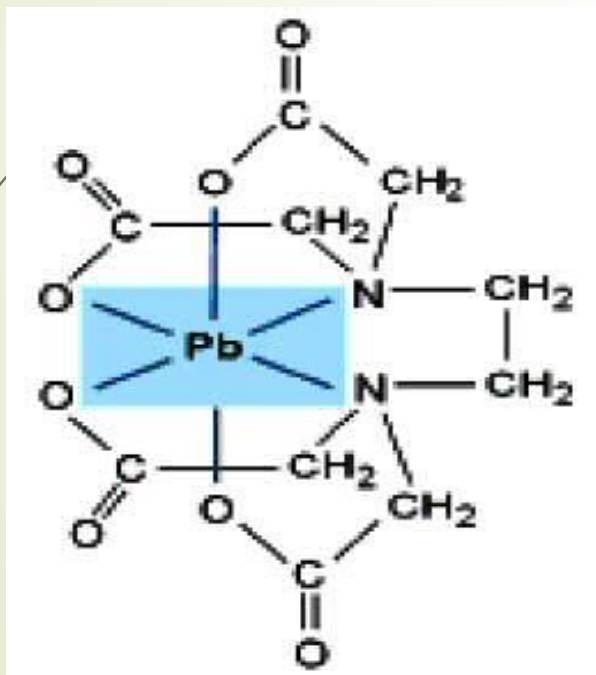
**Este complexo tem a capacidade de se introduzir nas cadeias de DNA do núcleo das células. Como consequência desta introdução anômala na cadeia DNA, a célula deixa de se replicar o que permite que a cisplatina seja um instrumento eficaz na cura do câncer. É injetada nas células tumorais o que as impede de se replicarem.**



**Possui no entanto grandes efeitos secundários a nível renal**

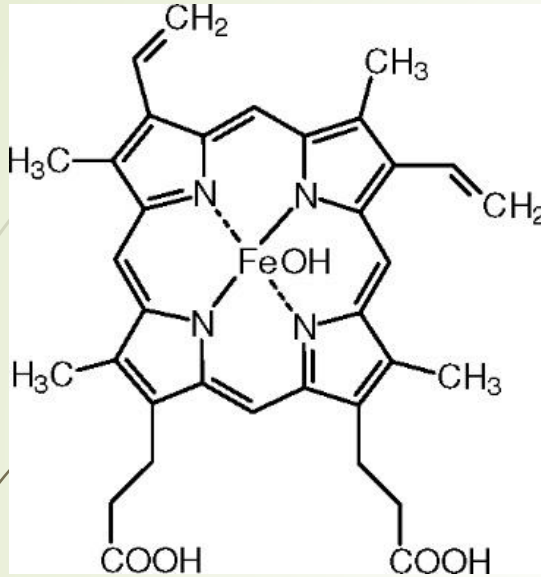
## Medicina

EDTA é um composto orgânico que age como ligante polidentado, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos. Por isso, é usado como preservante do sangue, pois "inativa" os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , que promovem a coagulação sanguínea.



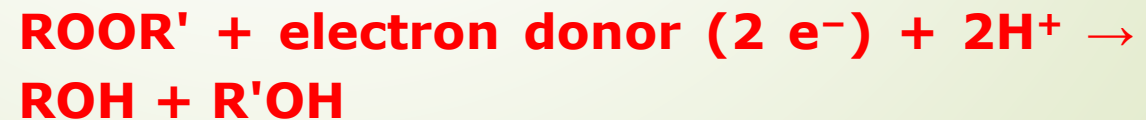
**Esta habilidade de complexar e assim "inativar" íons metálicos é também usada como antídoto para envenenamento por chumbo**

## Bioquímica



A molécula de hemoglobina ( $C_{2952}H_{4664}O_{832}N_{812}S_8Fe_4$ ) é um complexo de ferro, podendo ser dividida em mais de 500 aminoácidos. A parte principal da molécula é um anel heterocíclico contendo um átomo de Fe. Este átomo de Fe é o responsável por manter o  $O_2$  ligado à molécula e assegurar o seu transporte no sangue.

O mesmo complexo pode ser encontrado em enzimas como peroxidases, responsáveis pela conversão peróxidos em seus respectivos derivados.



## ***APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICA***

14

**QUALITATIVA** → Dissolução de precipitados por efeito de complexação - auxílio na separação e identificação de cátion e ânions.

**QUANTITATIVA** → Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação quantitativa de metais. Neste caso o principal agente complexante é o EDTA, cuja seletividade de complexação pode ser controlada por variação de pH.

## Reações de cátions usuais com base forte (OH<sup>-</sup>) e base fraca (NH<sub>4</sub>OH) precipitação e eventual redissolução com formação de complexos

De acordo com os produtos formados em cada caso, como equacionar corretamente as equações de reação?

**S.L.T.I.** = solução límpida, transparente e incolor

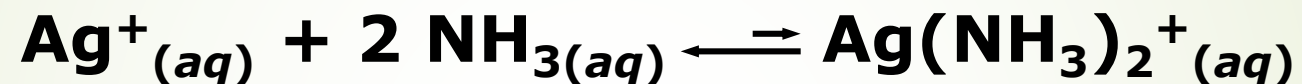
**I.E.** = Insolúvel no excesso

**Aplicação:** Como separar e identificar os íons presentes na mistura formada pelos sais: AgNO<sub>3</sub>, CdCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>? Escreva as equações das reações envolvidas.

CÂTION	BASE FORTE (OH <sup>-</sup> )		BASE FRACA (NH <sub>4</sub> OH)	
	Quant. Normal	Excesso	Quant. Normal	FRACA (NH <sub>4</sub> OH)
1- Ag <sup>+</sup>	<u>Ag<sub>2</sub>O</u> castanho	I.E.	<u>Ag<sub>2</sub>O</u>	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> S.L.T.I.
2- Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	<u>Hg<sub>2</sub>O</u> pardo	I.E.	<u>Hg<sub>2</sub>O</u>	HgNH <sub>2</sub> X branco Hg <sup>0</sup> preto
3- Hg <sup>2+</sup>	<u>HgO</u> amarelo	I.E.	<u>HgNH<sub>2</sub>X</u> branco X = ânion do sal	complexo
4- Pb <sup>2+</sup>	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u> branco	Pb(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> S.L.T.I.	<u>Pb(OH)<sub>2</sub></u>	I.E.
5- Sn <sup>2+</sup>	<u>Sn(OH)<sub>2</sub></u> branco	Sn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> S.L.T.I.	<u>Sn(OH)<sub>2</sub></u>	I.E.
6- Sn <sup>4+</sup>	<u>Sn(OH)<sub>4</sub></u> branco	Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> S.L.T.I.	<u>Sn(OH)<sub>4</sub></u>	I.E.
7- Cu <sup>2+</sup>	<u>Cu(OH)<sub>2</sub></u> azul	I.E.	<u>Cu(OH)<sub>2</sub></u>	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> S.L.T.I. azul profundo
8- Bi <sup>3+</sup>	<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u> branco	I.E.	<u>Bi(OH)<sub>3</sub></u>	I.E.
9- Cd <sup>2+</sup>	<u>Cd(OH)<sub>2</sub></u> branco	I.E.	<u>Cd(OH)<sub>2</sub></u>	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> S.L.T.I.
10- Al <sup>3+</sup>	<u>Al(OH)<sub>3</sub></u> branco	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> S.L.T.I.	<u>Al(OH)<sub>3</sub></u>	I.E.
11- Cr <sup>3+</sup>	<u>Cr(OH)<sub>3</sub></u> verde-cinza	Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> S.L.T. verde esmeralda	<u>Cr(OH)<sub>3</sub></u>	Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> S.L.T. violáceo
12- Fe <sup>3+</sup>	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u> vermelho-acast.	I.E.	<u>Fe(OH)<sub>3</sub></u>	I.E.
13- Fe <sup>2+</sup>	<u>Fe(OH)<sub>2</sub></u> verde-musgo	I.E.	<u>Fe(OH)<sub>2</sub></u>	I.E.
14- Co <sup>2+</sup>	<u>CoOHX</u> Azul X = ânion do sal	Co(OH) <sub>2</sub> beje I.E.	<u>CoOHX</u> → Co(OH) <sub>2</sub>	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> S.L.T. amarelo-sujo
15- Ni <sup>2+</sup>	<u>Ni(OH)<sub>2</sub></u> verde-maçã	I.E.	<u>Ni(OH)<sub>2</sub></u>	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>
16- Mn <sup>2+</sup>	<u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> branco	→ <u>MnO(OH)<sub>2</sub></u> marron	<u>Mn(OH)<sub>2</sub></u>	O cátion Mn <sup>2+</sup> oxida-se facilmente em meio alcalino
17- Zn <sup>2+</sup>	<u>Zn(OH)<sub>2</sub></u> branco	Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> S.L.T.I.	<u>Zn(OH)<sub>2</sub></u>	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> S.L.T.I.
18- Mg <sup>2+</sup>	<u>Mg(OH)<sub>2</sub></u> branco	I.E.	<u>Mg(OH)<sub>2</sub></u> (incompleta)	I.E.

## Constante de Formação

A reação entre um íon central e ligantes para formação de um íon complexo é denominada reação de formação de íon complexo.

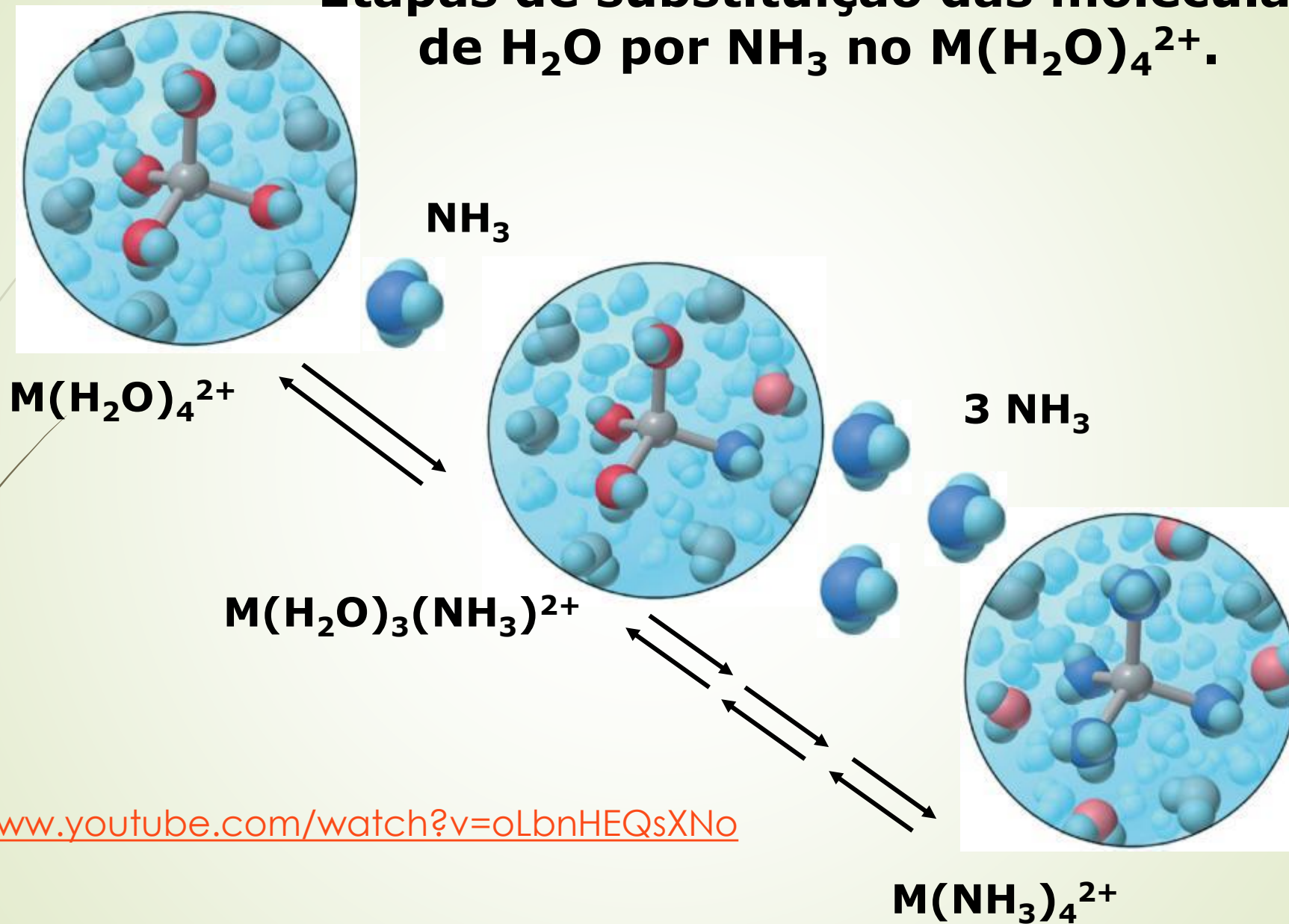


- ▶ A constante de equilíbrio para a reação de formação é denominada de **constante de formação,  $K_f$**

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

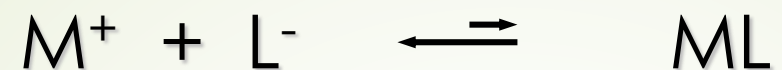


# Etapas de substituição das moléculas de H<sub>2</sub>O por NH<sub>3</sub> no M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>.



<https://www.youtube.com/watch?v=oLbnHEQsXNo>

$K_f$  = Constante de Formação ou de Estabilidade



$$K_f = \frac{[ML]}{[M^+][L^-]}$$

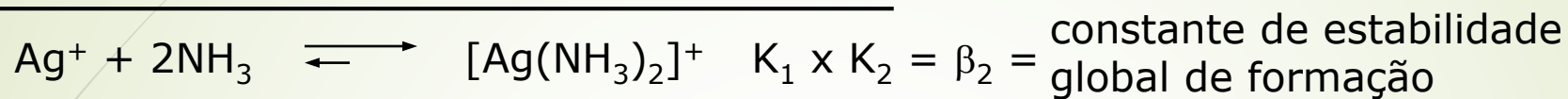
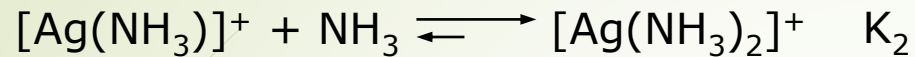
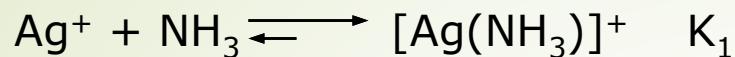
$K_d$  = Constante Dissociação ou de Instabilidade



$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

## Complexação de íons $\text{Ag}^+$ por $\text{NH}_3$ .

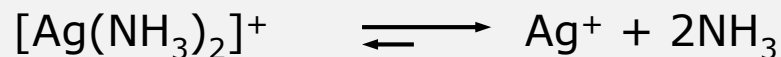
constante de estabilidade  
ou de formação



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = 1,6 \times 10^7$$

Para fins analíticos, considera-se sempre a formação do complexo com a entrada do último ligante, condição de maior estabilidade. Geralmente, se trabalha com excesso de ligante, o que garante a formação do complexo.

**Considerando o equilíbrio inverso podemos escrever:**



$$1/\beta_2 = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

**constante de instabilidade**

## Valores de constante de formação de alguns íons complexos

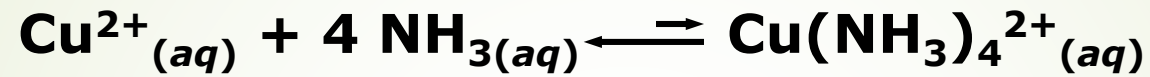
20

Complexo	Equação da reação de formação	$K_f$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$\text{Al}^{3+} + 6 \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{AlF}_6]^{3-}$	$6.7 \times 10^{19}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1.1 \times 10^{33}$
$[\text{BiBr}_4]^-$	$\text{Bi}^{3+} + 4 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{BiBr}_4]^-$	$6.6 \times 10^7$
$[\text{BiCl}_4]^-$	$\text{Bi}^{3+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{BiCl}_4]^-$	$4 \times 10^5$
$[\text{BiI}_4]^-$	$\text{Bi}^{3+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{BiI}_4]^-$	$8.9 \times 10^{14}$
$[\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$	$\text{Bi}^{3+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$	$1.7 \times 10^4$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1.3 \times 10^7$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{CdBr}_4]^{2-}$	$5.0 \times 10^3$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}_4]^{2-}$	$6.3 \times 10^2$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7.1 \times 10^{18}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{CdI}_4]^{2-}$	$2.6 \times 10^5$
$[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$4 \times 10^3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.3 \times 10^5$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1.0 \times 10^3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$4.5 \times 10^{33}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$\text{Co}^{3+} + 6 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$2 \times 10^{13}$
$[\text{CuBr}_2]^-$	$\text{Cu}^+ + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{CuBr}_2]^-$	$7.8 \times 10^5$
$[\text{CuCl}_2]^-$	$\text{Cu}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_2]^-$	$3 \times 10^5$
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$\text{Cu}^+ + 3 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$2 \times 10^{27}$
$[\text{CuI}_2]^-$	$\text{Cu}^+ + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{CuI}_2]^-$	$7.1 \times 10^8$
$[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$	$\text{Cu}^+ + 2 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$	$1.5 \times 10^5$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1.1 \times 10^{13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \times 10^{37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \times 10^{42}$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-}$	$1 \times 10^{16}$
$[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]^{2-}$	$\text{Pb}^{2+} + 4 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]^{2-}$	$1 \times 10^8$
$[\text{PbCl}_3]^-$	$\text{Pb}^{2+} + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_3]^-$	$2.4 \times 10^1$
$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$\text{Pb}^{2+} + 4 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1.3 \times 10^1$
$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	$\text{Pb}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}$	$2.4 \times 10^1$
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$\text{Pb}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{PbI}_4]^{2-}$	$3.0 \times 10^4$
$[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$2.4 \times 10^4$
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1.0 \times 10^{21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}$	$1.9 \times 10^{30}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1.7 \times 10^{21}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \times 10^{22}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$6.0 \times 10^8$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.6 \times 10^7$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{AgBr}_2]^-$	$2.1 \times 10^7$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$	$1.1 \times 10^5$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$5.6 \times 10^{18}$
$[\text{AgI}_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{AgI}_2]^-$	$5.5 \times 10^{11}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$3.7 \times 10^7$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1.7 \times 10^{13}$
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$\text{Sn}^{4+} + 6 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{SnCl}_6]^{2-}$	$1 \times 10^4$
$[\text{SnCl}_4]^{2-}$	$\text{Sn}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{SnCl}_4]^{2-}$	$3.0 \times 10^1$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4.1 \times 10^8$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \times 10^{18}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4.6 \times 10^{17}$



Ex. 1 – 250 mL de  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  é misturado com 250 mL de 0,20 mol/L de  $\text{NH}_3$ . Qual é a  $[\text{Cu}^{2+}]$  no equilíbrio?

Escrever a reação de formação e a expressão de  $K_f$ .



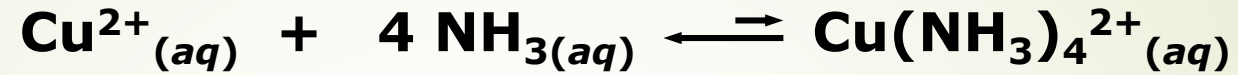
$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1.7 \times 10^{13}$$

Determine a concentração das espécies na solução diluída.

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.250 \text{ L} \times \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ L}}}{(0.250 \text{ L} + 0.250 \text{ L})} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.250 \text{ L} \times \frac{2.0 \times 10^{-1} \text{ mol}}{1 \text{ L}}}{(0.250 \text{ L} + 0.250 \text{ L})} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Ex. 1 – 200 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L é misturado com 250 mL de  $\text{NH}_3$  0,20 mol/L. Qual é a  $[\text{Cu}^{2+}]$  no equilíbrio?



	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$
<b>Início</b>	$7.5 \times 10^{-4}$	0,11	0
<b>Reage/forma</b>	$-\approx 7.5 \times 10^{-4}$	$-4(7.5 \times 10^{-4})$	$+ 7.5 \times 10^{-4}$
<b>Equilíbrio</b>	$x$	0.10	$7.5 \times 10^{-4}$

Visto que  $K_f$  é grande e assumindo que todos os íons  $\text{Cu}^{2+}$  são convertidos ao complexo, então o sistema retorna ao equilíbrio.

Ex. 1 – 200 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L é misturado com 250 mL de  $\text{NH}_3$  0,20 mol/L. Qual é a  $[\text{Cu}^{2+}]$  no equilíbrio?

Substituindo os valores das [ ]s das espécies na expressão de  $K_f$  e resolvendo, pode-se encontrar o valor de  $x$

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1.7 \times 10^{13} \quad \longrightarrow \quad 1.7 \times 10^{13} = \frac{(7.5 \times 10^{-4})}{(x)(0.10)^4}$$

$$x = \frac{(7.5 \times 10^{-4})}{(1.7 \times 10^{13})(0.10)^4} = 4.4 \times 10^{-13}$$

Observe que a aproximação é válida porque o  $x$  é pequeno.

$$4.4 \times 10^{-13} \ll 7.5 \times 10^{-4}$$

**EX. 2. Qual a composição da solução resultante da adição de 10 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L a 10 mL de amônia 1 mol/L?**



$$[\text{Ag}^+]_{\text{solução}} = \frac{10 \times 0,1}{20} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{solução}} = \frac{10 \times 1}{20} = 0,5 \text{ mol/L}$$

**Mesmas unidades mL**

Assumindo que todos os íons  $\text{Ag}^+$  são convertidos ao complexo, Então:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{solução}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{equilíbrio}} = 0,5 \text{ mol/L} - [\text{NH}_3] \text{ utilizada para formar complexo}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{equilíbrio}} = 0,5 - (0,05 \times 2) = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$\text{Qual } [\text{Ag}^+]_{\text{equilíbrio}} = ?$$



**EX. 2. Qual a composição da solução resultante da adição de 10 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L a 10 mL de amônia 1 mol/L?**

Substituindo os valores das [ ]s das espécies na expressão de  $K_f$  e resolvendo, pode-se encontrar o valor de  $x$

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$1,6 \times 10^7 = \frac{0,05}{(0,4)^2 x [\text{Ag}^+]} \Rightarrow [\text{Ag}^+] \cong 2,6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

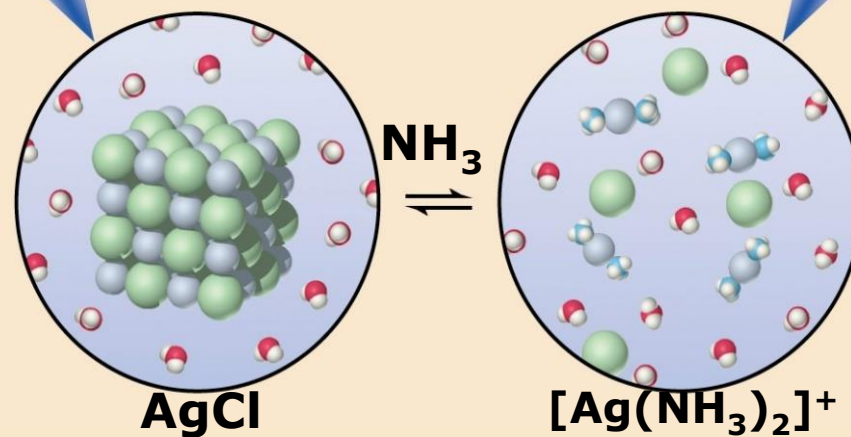
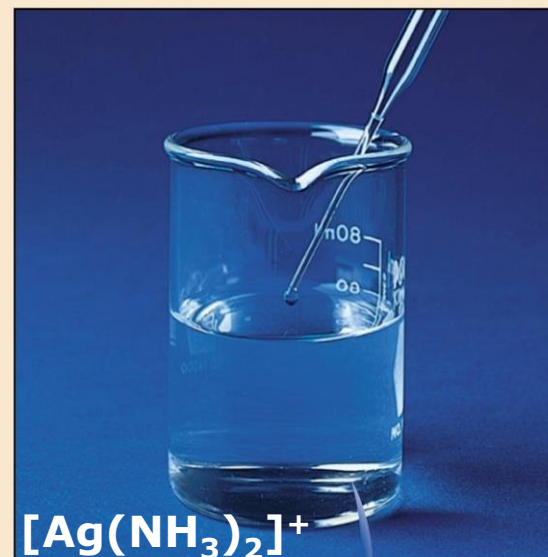
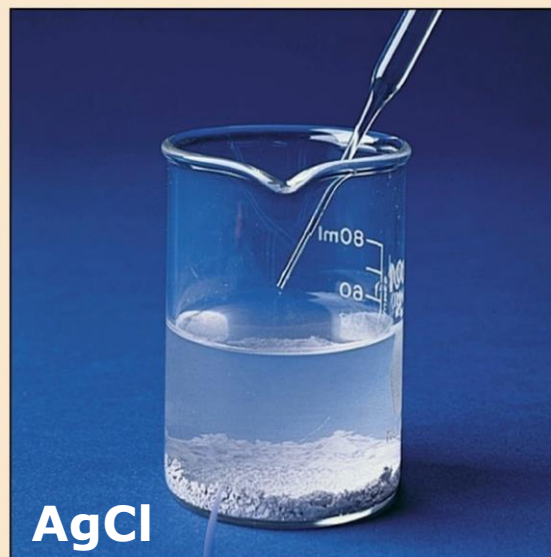
**Composição da solução final:**

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{equilíbrio}} = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{equilíbrio}} = 2,6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

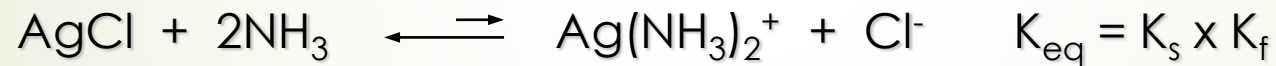
# Equilíbrios Simultâneos de Precipitação e de Solubilidade com Formação de Complexo



## Equilíbrios Simultâneos

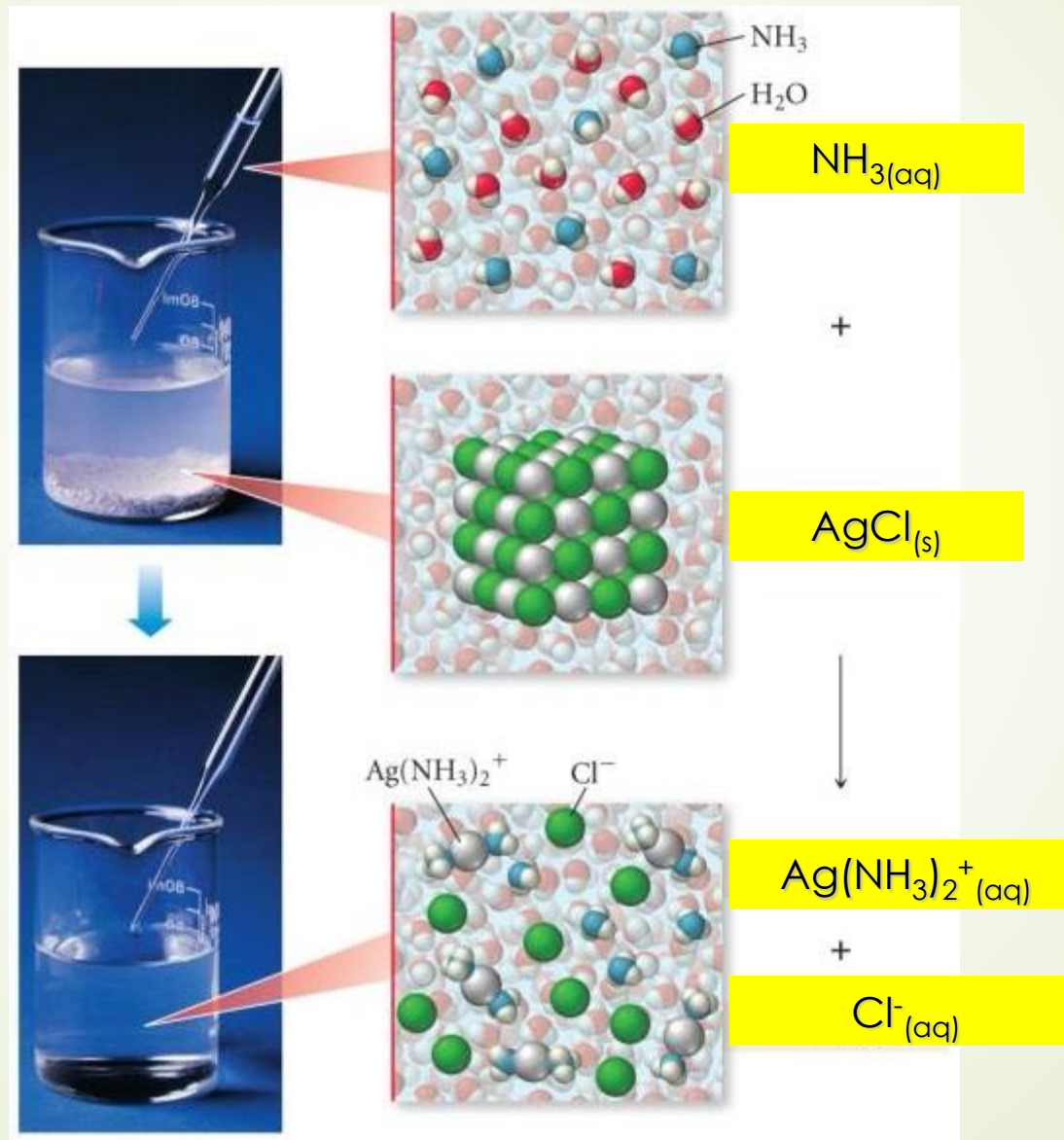
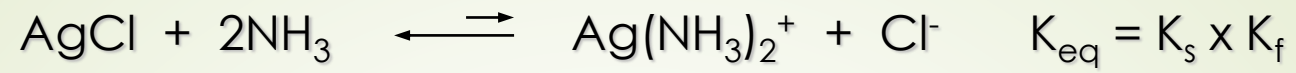
27

Escrever, separadamente, a equação da reação de solubilidade e de formação do complexo. Indique cada constante.

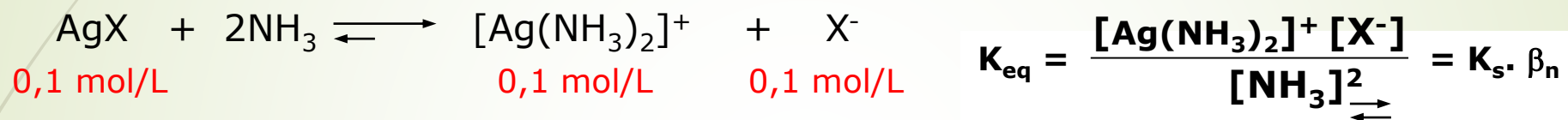
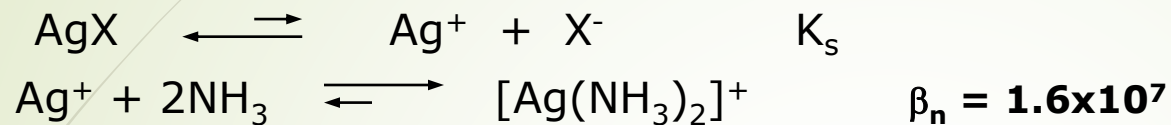


$$K_{\text{eq}} = K_s \times K_f = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1,6 \times 10^7) = 2,56 \times 10^{-3}$$

<https://www.youtube.com/watch?v=4uZqAWwguXU>



**Ex 3. Qual a  $[\text{NH}_3]$  necessária para solubilizar, completamente, 0,1 mol de cada haleto de prata ( $\text{AgCl}$ ;  $\text{AgBr}$  e  $\text{AgI}$ ) em 1 L de  $\text{H}_2\text{O}$ ?**



$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3]_{\rightleftharpoons} + [\text{NH}_3]_{\text{usado para formação do complexo}}$$

$$0,1 \times 2 = 0,2 \text{ M}$$

**Ex. Para o  $\text{AgCl}$  ( $K_s = 1,6 \times 10^{-10}$ )**

$$\frac{0,1 \times 0,1}{[\text{NH}_3]_{\rightleftharpoons}^2} = 1,6 \times 10^{-10} \times 1,6 \times 10^7 = 2,56 \times 10^{-3}$$

$$[\text{NH}_3]_{\rightleftharpoons} = 1,98 \text{ mol/L} \quad \text{Então, } [\text{NH}_3]_{\text{total}} = (1,98 + 0,2) = 2,18 \text{ mol/L}$$

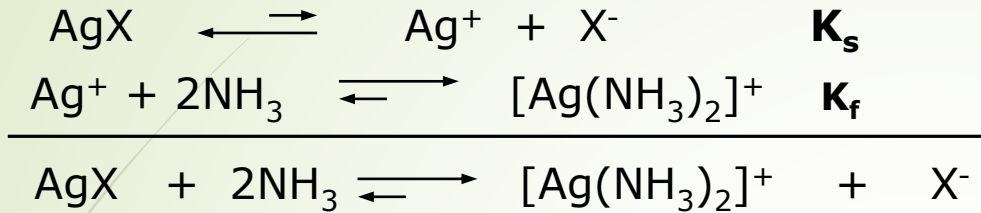
**Faça o mesmo para  $\text{AgBr}$  e  $\text{AgI}$  e compare os resultados**

$$K_{\text{ps}(\text{AgBr})} = 5,0 \times 10^{-13}$$

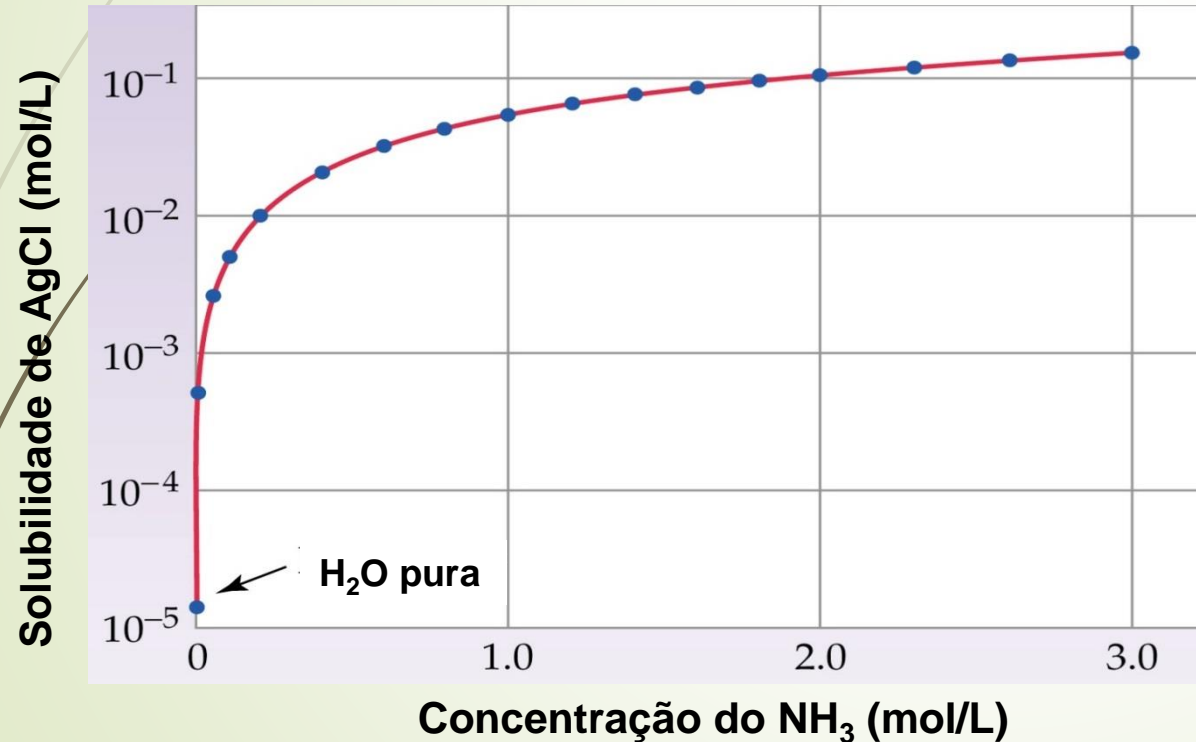
$$K_{\text{ps}(\text{AgI})} = 8,3 \times 10^{-17}$$

# Equilíbrios Simultâneos de Precipitação e de Solubilidade com Formação de Complexo

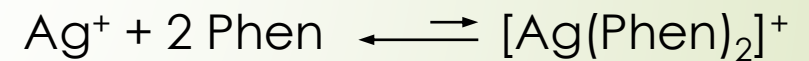
30



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{X}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_s \cdot K_f$$

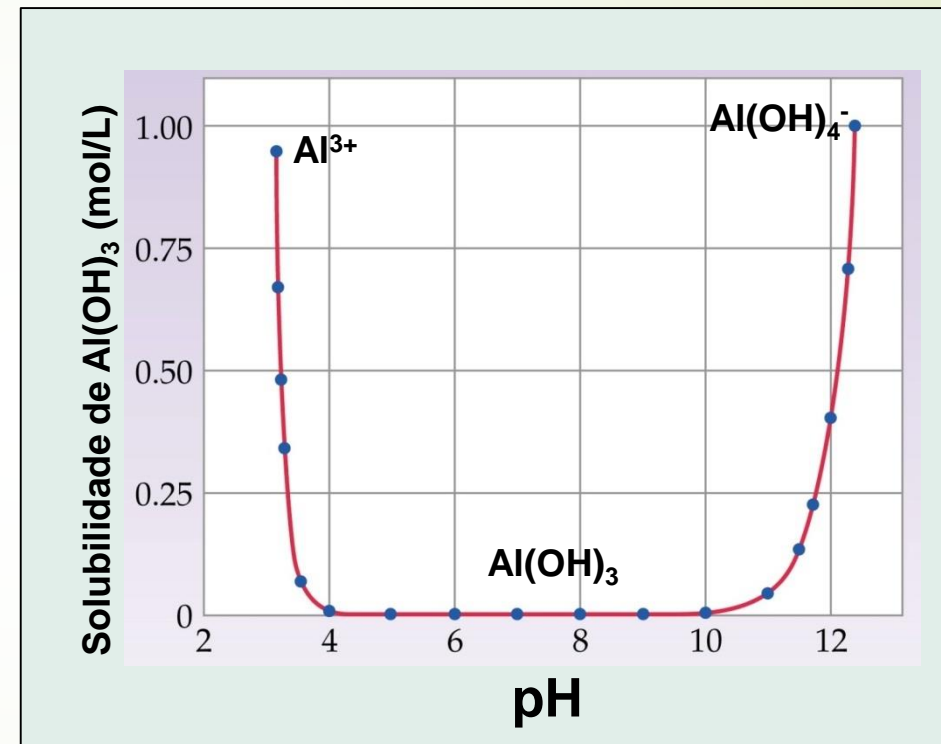
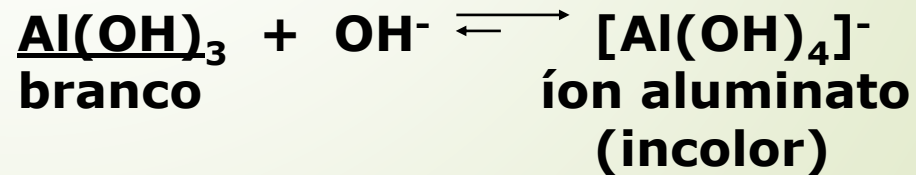
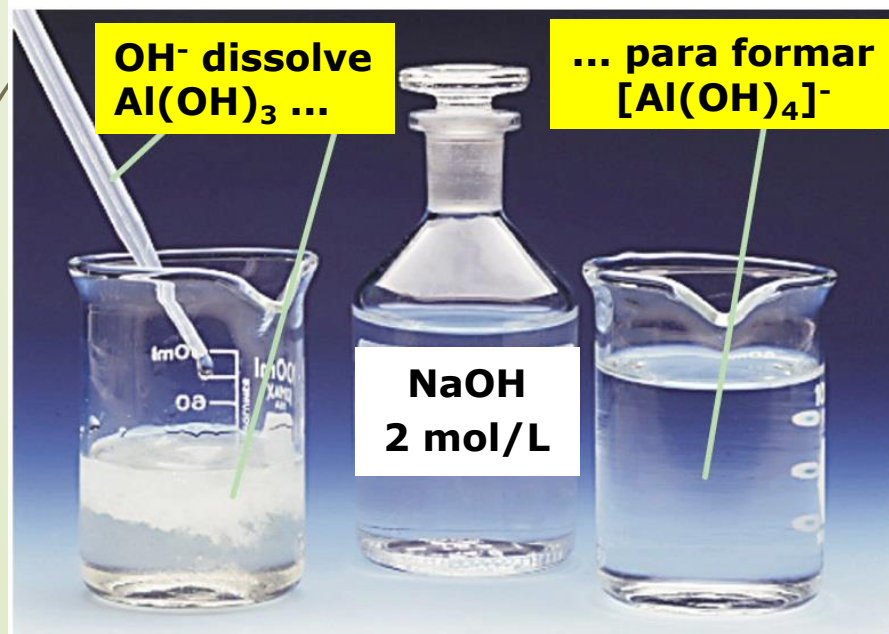
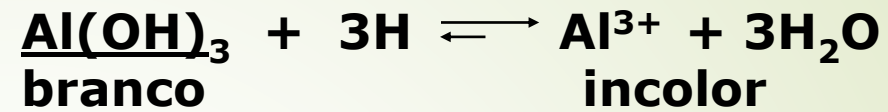
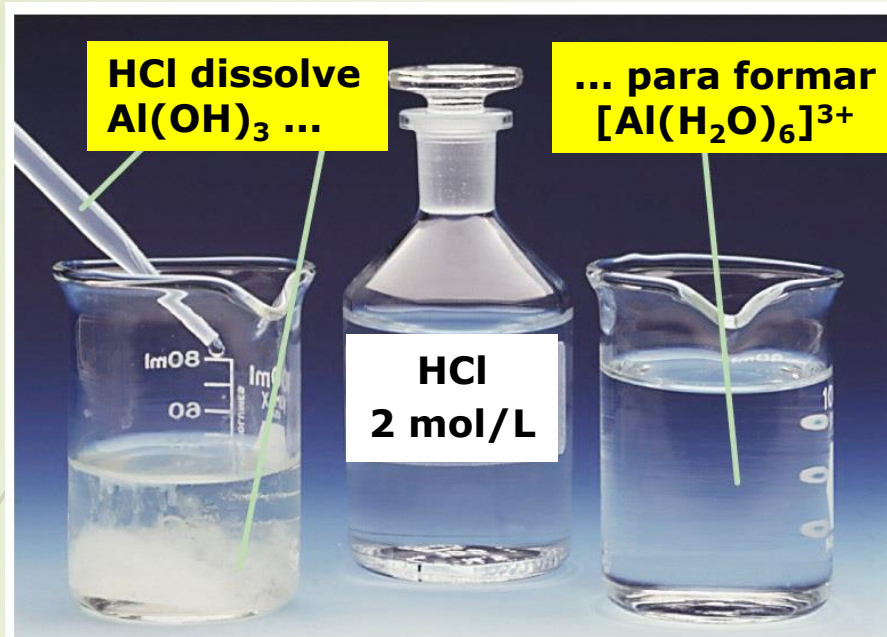


E se substituíssemos a amônia pela 1,10-fenantrolina (phen). Seria possível dissolver 0.1 mol AgBr e AgI?



$$\beta_2 = 1.2 \times 10^{12}$$

## Equilíbrios de íon Complexo e Solubilidade



## EXERCÍCIOS

32

- a) Explique como é possível identificar num mesmo tubo de ensaio os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , usando  $\text{HCl}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{F}^-$  e acetona? Em que se baseia tal identificação?
- b) Por quê na oxidação de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{CrO}_4^{2-}$  por  $\text{PbO}_2$  em meio fortemente alcalino não ocorre a precipitação de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ? Escreva as equações das reações envolvidas.
- c) Na identificação de  $\text{NO}_3^-$ , de uma solução colorida, com  $\text{Al}^0$  em meio alcalino há liberação de  $\text{NH}_3$ . Por quê não ocorre a precipitação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ? Escreva as equações das reações envolvidas.
- d) Escreva as equações de reação para obtenção do sal complexo  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ?
- e) É possível armazenar  $\text{NO}$  empregando uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$ . Equacione
- f) Calcule a  $[\text{NH}_3]_{\text{total}}$  necessária para dissolver  $0,001 \text{ mol/L}$  dos  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ )
- g) O  $K_s$  do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  é  $1,3 \times 10^{-33}$  enquanto o  $K_f$  do  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  é  $2,5 \times 10^{33}$ . A partir desses valores pode-se dizer que a formação do aluminato é favorável? Escreva as equações dos equilíbrios envolvidos.



h) Dissolve-se 0,2 mols de  $\text{CuSO}_4$  num litro de uma solução 1,20 mol/L de  $\text{NH}_3$ . Qual a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  livre em solução? Dado.  $K_f [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 5 \times 10^{13}$

	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad \beta_4 = 5 \times 10^{13}$		
<b>início</b>	0,2 M	1,2 M	
<b>Reage/forma</b>	0,2 M	0,8 M	0,2 M
<b>final</b>	x	0,4 M	0,2 M

A constante de formação é: 
$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}$$

$$K_f = 5 \times 10^{13} = \frac{0.2}{x(0.4)^4}$$

$$x = 1.6 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \sim 0$$

**A concentração é praticamente nula!**

Ex.4) Foram misturados 0,1 mol de AgCl com 1 mol de NH<sub>3</sub> em um litro de solução. a) Qual a % de AgCl que ainda permanece no precipitado? b) Qual a [NH<sub>3</sub>] necessária para a dissolução completa.

Dados:  $K_f [Ag(NH_3)_2^+] = 1,6 \times 10^7$  ;  $K_s (AgCl) = 1,6 \times 10^{-10}$



<b>início</b>	<b>0,1 M</b>	<b>1 M</b>		
<b>Reage/forma</b>	<b>xM</b>	<b>2xM</b>	<b>xM</b>	<b>xM</b>
<b>final</b>	<b>0,1-x</b>	<b>1-2x</b>	<b>xM</b>	<b>xM</b>

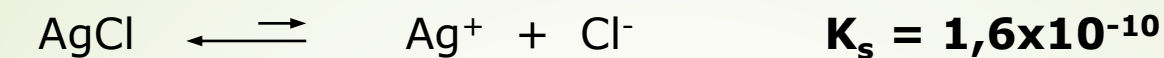
$$K_{eq} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+ [Cl^-]}{[NH_3]^2} = K_s \cdot K_f = 2,56 \times 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{(1-2x)^2} \rightarrow 1,0102x^2 - 2,56 \times 10^{-3} = 0$$

$$1,0102 x^2 - 2,56 \times 10^{-3} = 0$$

$x = 0,0503 \text{ mol/L} = [AgCl]_{\text{reagiu}}$  Logo, sobrou  $0,1 - x$  de AgCl sem reagir

Então, sobrou  $0,0497 \text{ mol/L}$  sem reagir, ou seja,  $100 \times 0,0497 / 0,1 = 49,7\%$

Para a dissolução completa de 0,1 mol/L de AgCl, deve-se considerar a Quantidade de NH<sub>3</sub> suficiente para converter o AgCl em Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. E satisfazer a constante de equilíbrio envolvida na reação, ou seja,



<b>início</b>	<b>0,1 M</b>				
<b>Reage/forma</b>	<b>0,1</b>	<b>x</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	
<b>final</b>	<b>~ 0</b>	<b>x</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{X}^-]}{[\text{NH}_3]_{\rightleftharpoons}^2} = K_s \cdot K_f = 2,56 \times 10^{-3} = \frac{(0,1)^2}{(x)^2} \rightarrow x = 1,98 = [\text{NH}_3]_{\rightleftharpoons}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3]_{\rightleftharpoons} + [\text{NH}_3]_{\text{no complexo}}$$

$$1,98 \text{ mol/L}$$

$$0,1 \times 2 = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = 2,18 \text{ mol/L}$$