

Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Allen J. Bard, Equilíbrio Químico, Harper & Row Publishers Inc., New York, 1970. Capítulo 5

Equilíbrios de formação de íons complexos

Íons complexos: formados pela reação entre íons metálicos (aceptores de par de elétrons, **Ácidos de Lewis**) e doadores de par de elétrons (**Bases de Lewis**)

Íons Metálicos

Íons de **metais alcalinos** geralmente não formam complexos

Íons de **metais alcalinos terrosos** formam poucos complexos não muito estáveis

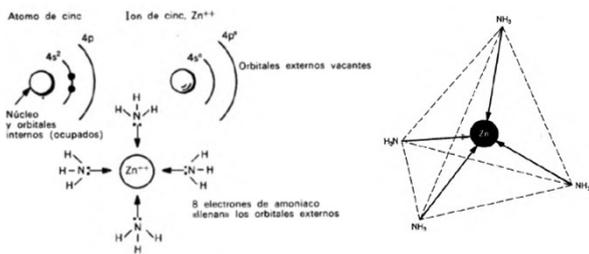
Íons de **metais de transição** formam complexos muito estáveis

Ligantes

Espécies doadoras, ou Ligantes, devem conter átomos com pelo menos um par de elétrons desemparelhados:

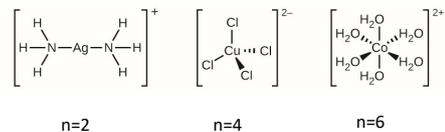
H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^- , F^- são exemplos clássicos de **ligantes inorgânicos**

Equilíbrios de formação de íons complexos



Equilíbrios de formação de íons complexos

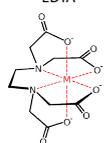
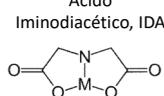
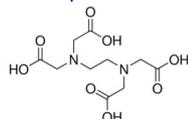
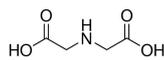
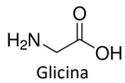
Número de coordenação: número de ligações covalentes que um íon metálico tende a formar com espécies doadoras de elétrons



Equilíbrios de formação de íons complexos

Ligantes Orgânicos

Possuem vários átomos doadores de elétrons



2:1

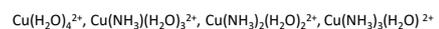
Equilíbrios de formação de íons complexos

Cobre em solução aquosa, rigorosamente, deve ser escrito como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$

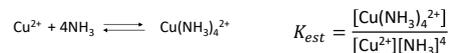
Em excesso de outro complexante, NH_3 , por exemplo, ocorre:



Dependendo da concentração de NH_3 podem coexistir:

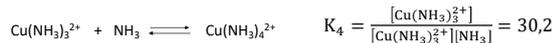
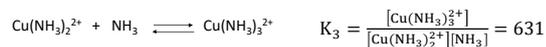
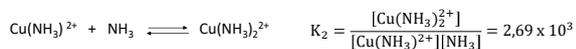


Por simplicidade, omite-se as moléculas de água:

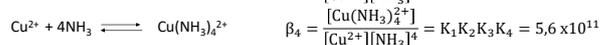
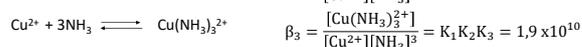
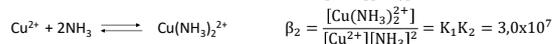


Equilíbrios de formação de íons complexos

A formação dos complexos é sequencial dependendo da quantidade de ligante adicionado. Assim, podemos ter os equilíbrios:



Equilíbrios de formação de íons complexos



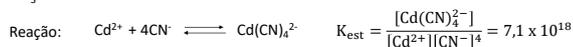
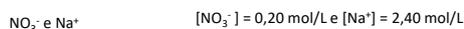
Em uma solução preparada com 0,01 mol de Cu^{2+} e 0,04 mol de NH_3 em 1,0 L, predomina a espécie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, mas podem coexistir $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ e Cu^{2+} além de hidróxi complexos

Além disso as espécies de amônia NH_3 e NH_4^+ podem coexistir, dependendo do pH

Equilíbrios de formação de íons complexos

Consideraremos inicialmente situações em que existe **excesso** de ligante

Calcular as concentrações em equilíbrio de Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, NO_3^- e Na^+ em solução ao se diluir 0,10 mols de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e 2,40 mols de NaCN em água até completar 1,0 L de solução. Espécies que não interagem?



Concentração total das espécies de Cd, $C_{\text{Cd,t}}$

$$C_{\text{Cd,t}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol/L}$$

Como o complexo é muito estável e o CN^- está em grande excesso: $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] \sim 0,10 \text{ mol/L}$

Equilíbrios de formação de íons complexos

Concentração total das espécies de CN^- , $C_{\text{CN,t}}$

$$C_{\text{CN,t}} = [\text{CN}^-] + 4[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 2,40 \text{ mol/L}$$

Como a estequiometria da reação é $1\text{Cd}^{2+} : 4\text{CN}^-$ podemos afirmar que foram consumidos 0,40 mols de CN^-

Portanto, $[\text{CN}^-] = C_{\text{CN,t}} - 4[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 2,40 - 0,40 = 2,0 \text{ mol/L}$

Então, sabemos que $[\text{CN}^-] = 2,0 \text{ mol/L}$ e que $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol/L}$

Com o valor da constante de equilíbrio da reação, fica fácil calcular $[\text{Cd}^{2+}]$

$$K_{\text{est}} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 7,1 \times 10^{18}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{K_{\text{est}}[\text{CN}^-]^4} = \frac{0,10}{7,1 \times 10^{18} (2,0)^4} = 8,8 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$$

Equilíbrios de formação de íons complexos

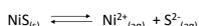
A formação de íons complexos controla a concentração do íon metálico livre em solução

Isso tem implicações ambientais e biológicas – biodisponibilidade de metais

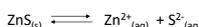
Em química analítica, complexos eliminam interferências e permitem separações

Imagine uma solução 0,010 mol/L em Ni^{2+} e Zn^{2+} à qual foi adicionado CN^- e S^{2-} de modo que a concentração em equilíbrio de CN^- é $[\text{CN}^-] = 1,0 \text{ mol/L}$ e de S^{2-} é $[\text{S}^{2-}] = 0,50 \text{ mol/L}$. Será que nessas condições é possível separar Ni^{2+} de Zn^{2+} ?

$$K_{\text{ps}} \text{NiS} = [\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,0 \times 10^{-24}$$



$$K_{\text{ps}} \text{ZnS} = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,6 \times 10^{-23}$$



Equilíbrios de formação de íons complexos

Quais são as $[\text{Ni}^{2+}]$ e $[\text{Zn}^{2+}]$ necessárias para iniciar a precipitação de NiS e ZnS ?

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1,0 \times 10^{-24}}{0,50} = 2,0 \times 10^{-24} \text{ mol/L} \quad [\text{Zn}^{2+}] = \frac{1,6 \times 10^{-23}}{0,50} = 3,2 \times 10^{-23} \text{ mol/L}$$

Mas na presença de CN^- essas concentrações são atingidas?

Quais são as $[\text{Ni}^{2+}]$ e $[\text{Zn}^{2+}]$ na presença de $[\text{CN}^-] = 1,0 \text{ mol/L}$?



$$K_{\text{est}} = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 1,0 \times 10^{22}$$

$$C_{\text{Ni,t}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] \gg [\text{Ni}^{2+}] \quad [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] \cong 0,010 \text{ mol/L} \quad [\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,010}{1,0 \times 10^{22} [1,0]^4} = 1,0 \times 10^{-24} \text{ mol/L}$$

$$1,0 \times 10^{-24} < 2,0 \times 10^{-24}$$

Portanto, não atinge o $K_{\text{ps}} \text{NiS}$

$$\text{Ou, } 1,0 \times 10^{-24} \times 0,5 < K_{\text{ps}} \text{NiS}$$

Equilíbrios de formação de íons complexos

E para o Zn^{2+} ?



$$C_{Zn,t} = [Zn^{2+}] + [Zn(CN)_4^{2-}] = 0,010 \text{ mol/L} \quad [Zn(CN)_4^{2-}] \gg [Zn^{2+}] \quad [Zn(CN)_4^{2-}] \sim 0,010 \text{ mol/L}$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{[0,01]}{8,3 \times 10^{17} [1,0]^4} = 1,20 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$1,20 \times 10^{-20} > 3,2 \times 10^{-23}$$

Ou, $1,20 \times 10^{-20} \times 0,50 > K_{ps} ZnS$ **Portanto, atinge o Kps. ZnS precipita**

Então, a formação do complexo $Ni(CN)_4^{2-}$ impede a precipitação do NiS. Com isso é possível separar Ni^{2+} e Zn^{2+} nas condições descritas

Equilíbrios de formação de íons complexos

Qual é a % de Zn que permanece em solução?

As espécies de Zn solúveis são Zn^{2+} e $Zn(CN)_4^{2-}$

$$K_{est} = \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][CN^-]^4} = 8,3 \times 10^{17}$$

Se $[Zn^{2+}] = 3,2 \times 10^{-23} \text{ mol/L}$ (definida pela solubilidade do ZnS), pode-se calcular $[Zn(CN)_4^{2-}]$ pela expressão da constante de estabilidade

$$[Zn(CN)_4^{2-}] = (8,3 \times 10^{17})(3,2 \times 10^{-23})(1,0)^4 = 2,70 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\%Zn = \frac{2,70 \times 10^{-5} + 3,2 \times 10^{-23}}{0,010} \times 100 = 0,27\%$$

Equilíbrios de formação de íons complexos

Na presença de complexantes, a solubilidade de sais pouco solúveis aumenta

Calcule a solubilidade molar do AgCl na presença de NH_3 0,10 mol/L

$$K_{ps} AgCl = 1,6 \times 10^{-10}$$

$$K_{est} Ag(NH_3)_2^+ = 1,6 \times 10^7$$



$$K_{eq} = K_{ps} K_{est} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = 2,56 \times 10^{-3}$$

No equilíbrio:

$$[Ag(NH_3)_2^+] + [Ag^+] = [Cl^-]$$

Mas:

$$[Ag(NH_3)_2^+] \gg [Ag^+]$$

Portanto:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$$

$$C_{NH_3,t} = 0,10 = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+]$$

$$[NH_3] = 0,10 - 2[Ag(NH_3)_2^+]$$

Equilíbrios de formação de íons complexos

Calcule a solubilidade molar do AgCl na presença de NH_3 0,10 mol/L

$$K_{eq} = K_{ps} K_{est} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = 2,56 \times 10^{-3}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] = x$$

$$[NH_3] = 0,10 - 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0,10 - 2x$$

$$2,56 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{(0,10 - 2x)^2}$$

$$X = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Em água, a solubilidade é $1,26 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Equilíbrios de formação de íons complexos

1) Uma solução foi preparada pela mistura de 0,010 mols de $AgNO_3$ e 2,0 mols de NH_3 em 1,0 L de solução. Quais são as concentrações de Ag^+ , $Ag(NH_3)_2^+$ e NH_3 no equilíbrio:

$$K_{est} Ag(NH_3)_2^+ = 1,7 \times 10^7$$

Equilíbrios de formação de íons complexos

2) Calcular a quantidade e concentração em equilíbrio de NH_3 necessárias para dissolver 0,010 mols de AgCl e manter a Ag^+ dissolvida em 1,0 L de solução.

$$K_{est} Ag(NH_3)_2^+ = 1,7 \times 10^7 \quad K_{ps} AgCl = 1,7 \times 10^{-10}$$

Equilíbrios de formação de íons complexos

Sumário

O que são complexos?

Número de coordenação

Estequiometria de complexos (1:1, 1:2, 1:4, 1:6, etc...)

Constantes de estabilidade

Cálculos de concentração em equilíbrio

Separações explorando a formação de complexos

Dissolução de precipitados