

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Efeito dos complexos na solubilidade de precipitados

Efeito do pH na estabilidade dos complexos

Ligantes polidentados - EDTA

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

1

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

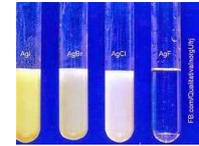
Um exemplo de **análise qualitativa**: Separação e identificação de haletos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ )

$\text{Ag}^+$  forma sais insolúveis com os haletos:

$\text{AgCl}$  (branco);  $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$

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

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



Em uma mistura desconhecida, como identificar a presença desses íons?

- 1) Acidificar com ácido nítrico diluído e adicionar  $\text{AgNO}_3$  até não se observar mais a formação de precipitados

Por quê? Em meio alcalino  $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ (branco)} \\ 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \text{ (branco)} \end{array} \right.$  **Causam Interferência Falso positivo**

2

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Por quê o  $\text{HNO}_3$  deve ser diluído? Pense nas reações de óxido-redução

- 2) Descartar o sobrenadante, lavar o precipitado e testar a solubilidade com  $\text{NH}_3$  diluído

Por quê? Considere o problema abaixo

Qual é a  $[\text{NH}_3]$  que se deve manter em 1,0 L para dissolver totalmente 0,010 mol de  $\text{AgCl}$ ? Qual é o número de mols de  $\text{NH}_3$  que deve ser adicionado?



$$K_{ps}\text{AgCl} = 1,7 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$K_{est}\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 1,7 \times 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad [\text{Ag}^+] \llll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \sim 0,010 \text{ mol/L}$$

Em uma solução de  $[\text{Cl}^-] = 0,010 \text{ mol/L}$ ,

qual é a  $[\text{Ag}^+]$  para iniciar a precipitação de  $\text{AgCl}$ ?

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{0,010} = 1,7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

3

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

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

Então, substituindo-se os valores na equação da constante de equilíbrio  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010 \text{ mol/L} \\ [\text{Ag}^+] = 1,7 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \end{array} \right.$  Obtém-se,  $[\text{NH}_3] = 0,186 \text{ mol/L}$

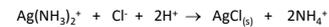
**Deve-se adicionar (no mínimo) 0,020 + 0,186 = 0,206 mol de  $\text{NH}_3$  para dissolver 0,010 mol de  $\text{AgCl}$  em 1 L de solução**

**Voltando ao teste qualitativo:**

Dos cálculos acima, vimos que uma solução diluída de  $\text{NH}_3$  dissolve o  $\text{AgCl}$

Uma solução de  $\text{NH}_3$  0,186 mol/L é alcalina. Qual é o pH?

O que acontece se acidularmos com  $\text{HNO}_3$  até o meio ficar ácido?



Se observarmos um precipitado branco, confirma-se a presença de  $\text{Cl}^-$  na amostra

4

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Continuando a análise qualitativa

- 3) Se após o tratamento do precipitado inicial com  $\text{NH}_3$  diluído continua sobrando um precipitado, a amostra deve conter outros haletos além do cloreto. Por quê?

Considere então o problema:

Qual é a  $[\text{NH}_3]$  que se deve manter em 1,0 L para dissolver totalmente 0,010 mol de  $\text{AgBr}$ ? Qual é o número de mols de  $\text{NH}_3$  que deve ser adicionado?



$$K_{ps}\text{AgBr} = 5,0 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$K_{est}\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 1,7 \times 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad [\text{Ag}^+] \llll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \sim 0,010 \text{ mol/L}$$

Em uma solução de  $[\text{Br}^-] = 0,010 \text{ mol/L}$ , qual é a  $[\text{Ag}^+]$  para iniciar a precipitação de  $\text{AgBr}$ ?

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5,0 \times 10^{-13}}{0,010} = 5,0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

5

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

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

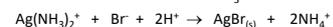
Então, substituindo-se os valores na equação da constante de equilíbrio  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010 \text{ mol/L} \\ [\text{Ag}^+] = 5,0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \end{array} \right.$  Obtém-se,  $[\text{NH}_3] = 3,43 \text{ mol/L}$

**Deve-se adicionar (no mínimo) 0,020 + 3,43 = 3,45 mol de  $\text{NH}_3$  para dissolver 0,010 mol de  $\text{AgCl}$  em 1 L de solução**

**Voltando ao teste qualitativo:**

Dos cálculos acima, vimos que uma solução concentrada de  $\text{NH}_3$  dissolve o  $\text{AgBr}$

O que acontece se acidularmos com  $\text{HNO}_3$  até o meio ficar ácido?



Se observarmos um precipitado amarelo claro, confirma-se a presença de  $\text{Br}^-$  na amostra

6

### Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Continuando a análise qualitativa

4) Se após o tratamento do precipitado inicial com  $\text{NH}_3$  3 – 4 mol/L continua sobrando um precipitado (amarelo), a amostra deve conter também iodeto. Para confirmar:

Qual é a  $[\text{NH}_3]$  que se deve manter em 1,0 L para dissolver totalmente 0,010 mol de AgI? Qual é o número de mols de  $\text{NH}_3$  que deve ser adicionado?

$$\text{AgI} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^-$$

$$K_{\text{ps,AgI}} = 8,3 \times 10^{-17} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

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

Em uma solução de  $[\text{I}^-] = 0,010 \text{ mol/L}$ , qual é a  $[\text{Ag}^+]$  para iniciar a precipitação de AgI?  $[\text{Ag}^+] = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,010} = 8,3 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$

7

### Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Então, substituindo-se os valores na equação da constante de equilíbrio

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

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = 8,3 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

**266 mol/L ?!?!?**

O reagente concentrado  $\text{NH}_4\text{OH}$  é comercializado com concentração ~ 28 % em massa, o que significa ~ 15 mol/L em  $\text{NH}_3$ , ou seja, AgI não dissolve por complexação da  $\text{Ag}^+$  com  $\text{NH}_3$

Portanto, se sobrou resíduo amarelo mesmo após o tratamento com  $\text{NH}_3$  concentrado, há fortes indícios desse precipitado ser AgI

8

### Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Efeito do pH sobre a concentração do ligante

A maior parte dos ligantes são ácidos ou bases fracas

Com isso existe forte competição entre os íons metálicos e prótons

Considere o exemplo do cianeto, o ânion do ácido cianídrico:

$$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$\alpha_{\text{CN}^-} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]}$$

$$[\text{CN}^-] = \alpha_{\text{CN}^-} C_{\text{CN,t}}$$

$$C_{\text{CN,t}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$$

$$\alpha_{\text{CN}^-} = \frac{[\text{CN}^-]}{\frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_a} + [\text{CN}^-]} \Rightarrow \alpha_{\text{CN}^-} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

9

### Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Conhecendo a constante de ionização do ácido cianídrico e o pH da solução é possível calcular a fração de  $\text{CN}^-$  livre para a complexação

Qual é a  $[\text{CN}^-]$  em uma solução de NaCN 0,10 mol/L em pH 9?

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \times 10^{-10} \quad \alpha_{\text{CN}^-} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{7,2 \times 10^{-10}}{7,2 \times 10^{-10} + 1,0 \times 10^{-9}} = 0,42$$

$$[\text{CN}^-] = \alpha_{\text{CN}^-} C_{\text{CN,t}} = 0,42 \times 0,10 = 0,042 \text{ mol/L}$$

10

### Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Calcular a  $[\text{Cd}^{2+}]$  em uma solução obtida diluindo-se 2,40 mols de KCN e 0,10 mols de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  em 1,0 L de solução cujo pH = 9,0

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

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

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

Concentração total de  $\text{CN}^-$  não complexado = 2,0 mol/L

$$[\text{CN}^-] = \alpha_{\text{CN}^-} C_{\text{CN,t}} = 0,42 \times 2,0 = 0,84 \text{ mol/L} \quad [\text{Cd}^{2+}] = \frac{0,10}{7,1 \times 10^{18} (0,84)^4} = 2,8 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

Se  $[\text{CN}^-] = 2,0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 8,8 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$  (primeira aula)

11

### Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Até agora só vimos ligantes simples que ocupam uma única posição de coordenação do metal:  $\text{:NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{:F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ; etc

Existem também os ligantes polidentados

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$$

Etilenodiamina (en)

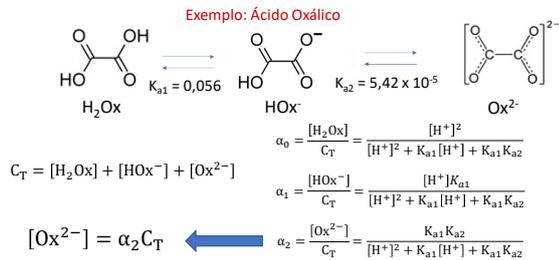
Ácido etilendiamiotetracético (EDTA)

Sempre forma complexos de estequiometria 1:1

12

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

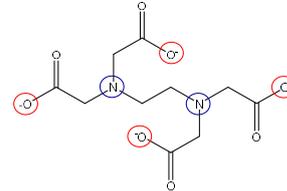
Os ligantes polidentados sendo ácidos ou bases fracos sofrem competição de prótons. A fração do ligante livre é a que efetivamente participa da complexação



13

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

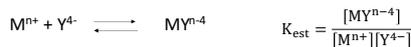
EDTA em sua forma totalmente desprotonada ( $Y^{4-}$ )



14

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Notação comum para a espécie desprotonada do EDTA:  $Y^{4-}$



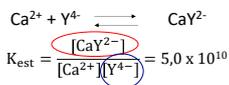
Forma complexos estáveis até com alcalinos terrosos  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$

A uma solução que contém 0,010 mol de  $Ca^{2+}$  se adiciona 1,0 mol de sal sódico de EDTA, 0,10 mol de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e água até completar 1,0 L. Haverá precipitação de  $CaCO_3$ ?

Qual é  $[Ca^{2+}]$  livre nessa solução?

$$C_{Ca} = 0,010 = [Ca^{2+}] + [CaY^{2-}]$$

$[CaY^{2-}] \gg [Ca^{2+}]$ , pois o complexo é estável



$$[CaY^{2-}] \sim 0,010 \text{ mol/L}$$

$$C_{Y,t} = 1,0 = [Y^{4-}] + [CaY^{2-}]$$

$$[Y^{4-}] = 1,0 - 0,01 = 0,99 \text{ mol/L}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{0,010}{(5,0 \times 10^{10}) \cdot 0,99} = 2,0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

15

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Haverá precipitação de  $CaCO_3$ ?



$$K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4,8 \times 10^{-9}$$

$$2,0 \times 10^{-11} \times 0,10 = 2,0 \times 10^{-12} \lll 4,8 \times 10^{-9}$$

Não Precipita  $CaCO_3$

Atenção:  $Y^{4-}$  é o ânion do EDTA ( $H_4Y$ ).  $[Y^{4-}]$  depende do pH da solução e das constantes de ionização do EDTA

$$\text{Assim, } [Y^{4-}] = \alpha_4 C_{EDTA,t}$$

16

## Equilíbrios de Formação de Íons Complexos

Exercício:

- Construa as curvas da fração  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  em função do pH para o ácido oxálico, cujos pKas são 1,25 e 4,27 (Use, por exemplo, o Excel).
- Numa solução que contém 0,010 mol de  $Fe(NO_3)_3$  e 1,0 mol de oxalato de sódio,  $Na_2C_2O_4$  ( $Na_2Ox$ ) em 1,0 L, calcule a  $[Fe^{3+}]$  e  $[Fe(Ox)_3^{3-}]$  em pH 4,0. Desconsidere a formação de hidróxi complexos de  $Fe^{3+}$ .

$$K_{a1} H_2Ox = 5,60 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} HOx^- = 5,42 \times 10^{-5}$$

Log  $K_{est \text{ global}} = 18,09$  (poderia ser dado pelas etapas de complexação sequenciais:

$$\text{Log } K_1 = 7,58; \text{ Log } K_2 = 6,23; \text{ log } K_3 = 4,28)$$

17