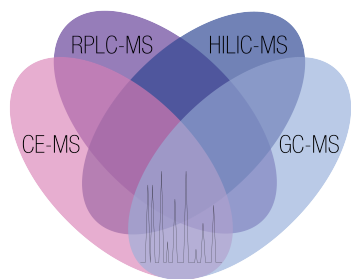

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO

Marina F.M. Tavares

marina.tavares@usp.br



EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

sumário

A. FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

B. EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO

- FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO, α
- FORMAÇÃO DE ESPÉCIES INSOLÚVEIS
- LIGANTES QUE PODEM SER PROTONADOS
- CONSTANTES CONDICIONAIS
- RESOLUÇÃO DO SISTEMA Fe(III) – oxalato
 - via função de distribuição
 - via constante condicional

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

sumário


C. EDTA

- PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA
- FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DO EDTA, α_6
- CONSTANTES CONDICIONAIS
- COMPLEXANTE AUXILIAR

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

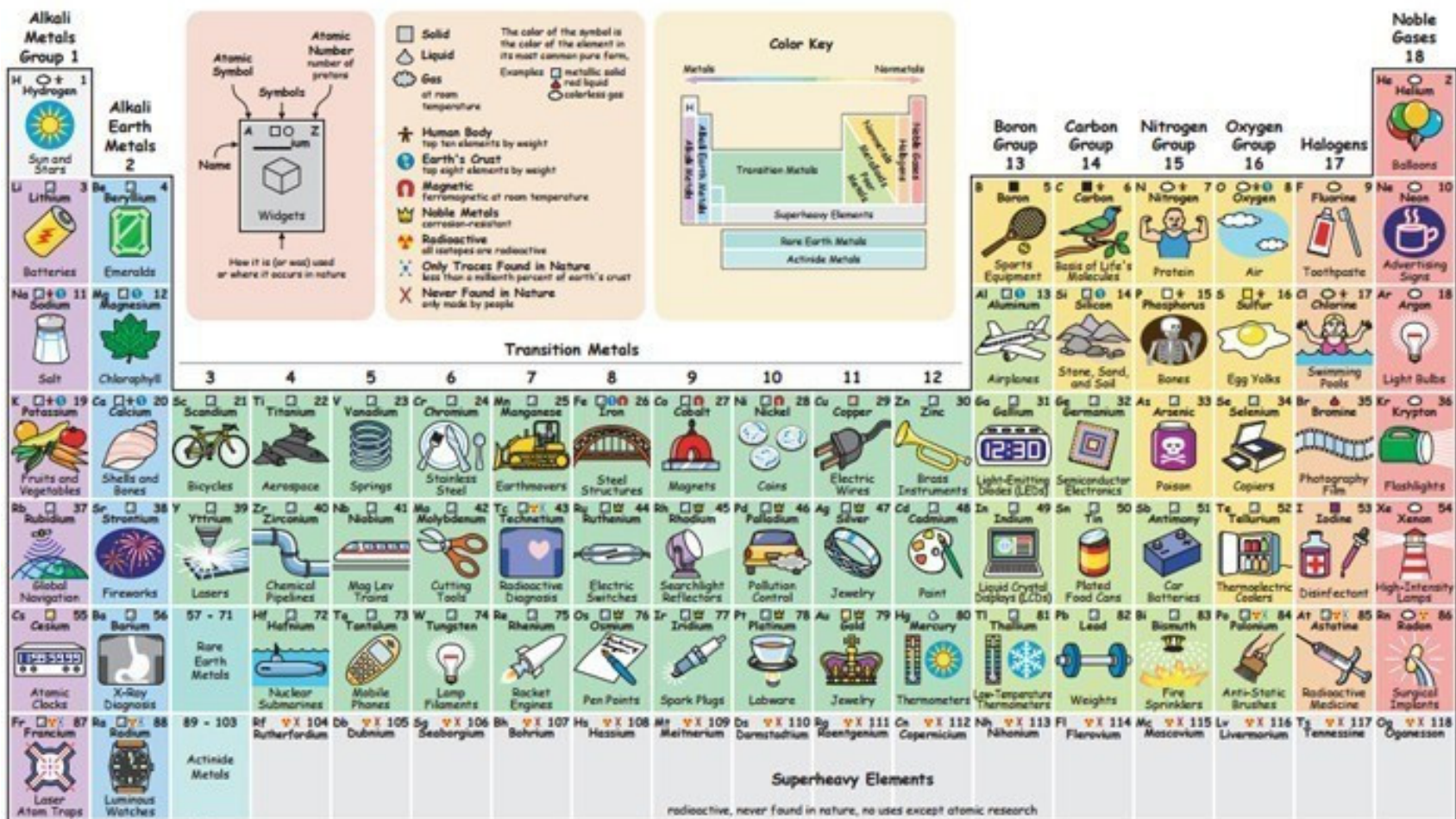
MÓDULO A

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

- MUITOS ÍONS METÁLICOS REAGEM com LIGANTES FORMANDO **COMPOSTOS de COORDENAÇÃO** ou **COMPLEXOS**
 - ÁTOMOS ou CÁTIONS METÁLICOS ATRAEM DENSIDADE ELETRÔNICA, USUALMENTE PAR de ELÉTRONS, de UMA MOLÉCULA ou ÍON; SÃO PORTANTO **ÁCIDOS DE LEWIS** - ACEPTORES de PAR de e^- (**Ti, Cr, Mn, Fe, Co, vários outros metais de transição**)
 - ÁTOMOS ou GRUPO de ÁTOMOS DOADORES SÃO CHAMADOS de **LIGANTES** ou **BASE DE LEWIS** - DOADOR DE PAR DE e^- (**$:OH_2$, $:NH_3$, $:CO$, $:X^-$ (haletos)**)

 - O LIGANTE portanto, DEVE CONTER PELO MENOS 1 PAR de ELÉTRONS DISPONÍVEL para a FORMAÇÃO da LIGAÇÃO
-

METAIS DE TRANSIÇÃO – *bloco d*

- transição entre os orbitais tipo *s* e os tipo *p*



2019: ano internacional da tabela periódica, 150 anos

VITAMINA B12

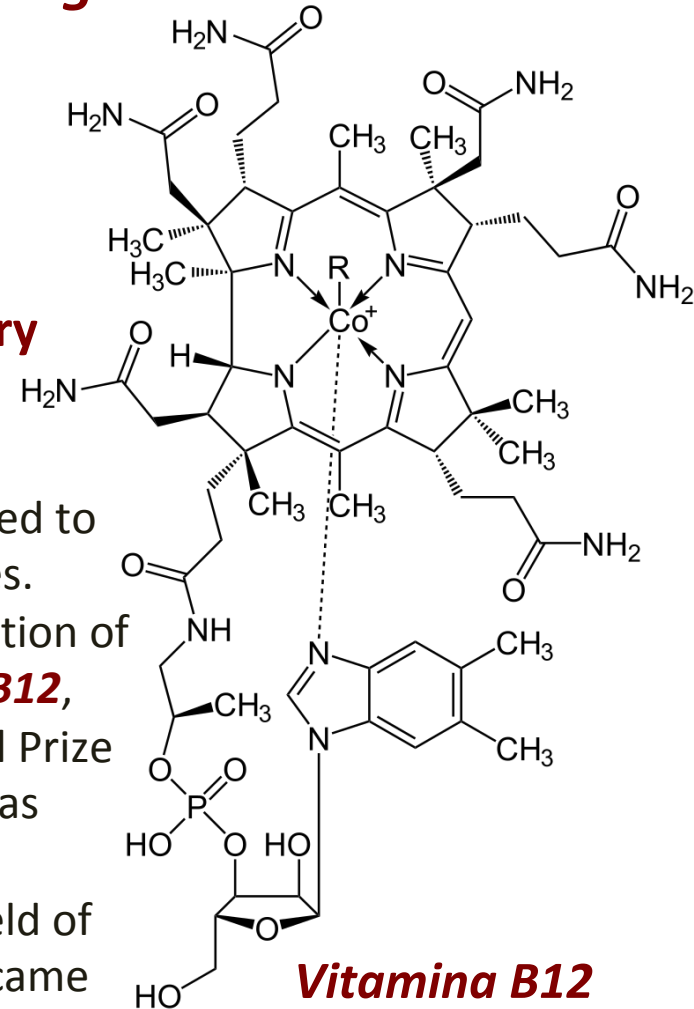


Dorothy Mary Crowfoot Hodgkin

(12 May 1910 – 29 July 1994)

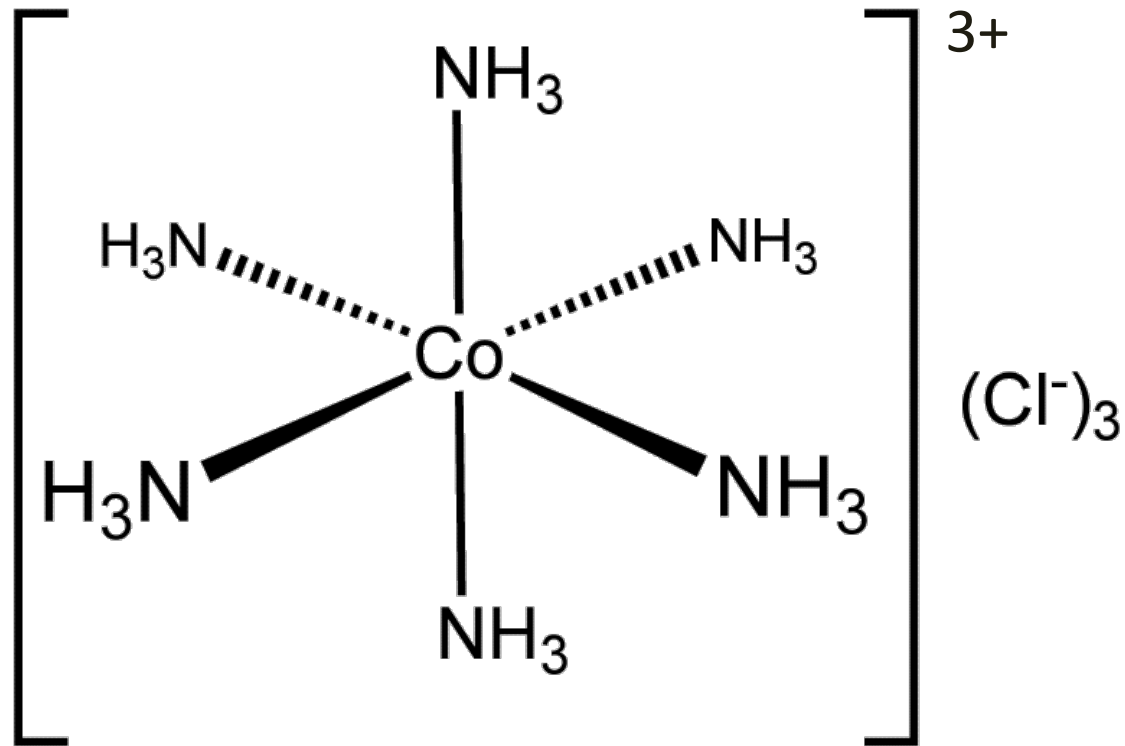
was a British chemist who developed protein crystallography, for which she won the **Nobel Prize in Chemistry in 1964**.

She advanced the technique of X-ray crystallography, used to determine the three-dimensional structures of molecules. Among her most influential discoveries are the confirmation of the structure of **penicillin**, and the structure of **vitamin B12**, for which she became the third woman to win the Nobel Prize in Chemistry. In 1969, after 35 years of work, Hodgkin was able to decipher the structure of **insulin**. She is regarded as one of the pioneer scientists in the field of X-ray crystallography studies of biomolecules, which became an essential tool in the field of structural biology.



FORMAÇÃO DE COMPLEXOS – *notação*

EXEMPLO:



notação: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ ou $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

as NH_3 dentro dos colchetes estão ligadas ao cobalto e os cloretos fora dos colchetes são contra-íons

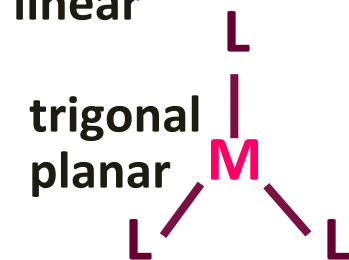
FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

- O NÚMERO de LIGAÇÕES COVALENTES que 1 CÁTION TENDE A FORMAR com DOADORES de ELÉTRONS CORRESPONDE ao seu **NÚMERO DE COORDENAÇÃO**

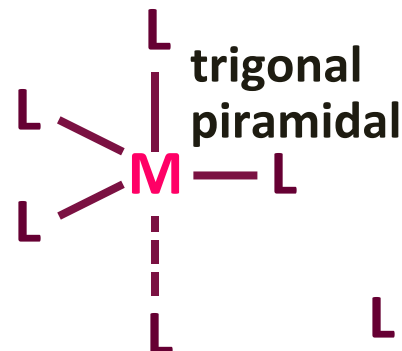
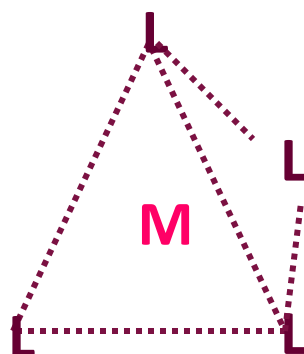
valores típicos: 2, 4 e 6



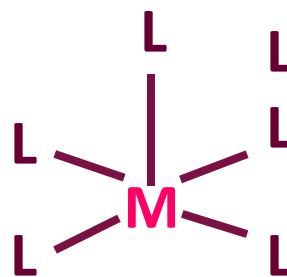
linear



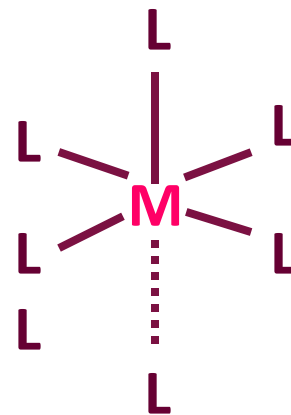
tetraedro



quadrado piramidal



octaedro



- A ESPÉCIE FORMADA como RESULTADO da COORDENAÇÃO PODE SER ELETRICAMENTE NEUTRA, POSITIVA ou NEGATIVA

exemplo: $Cu(II)$ $n=4$



catiônico

glicina



neutro



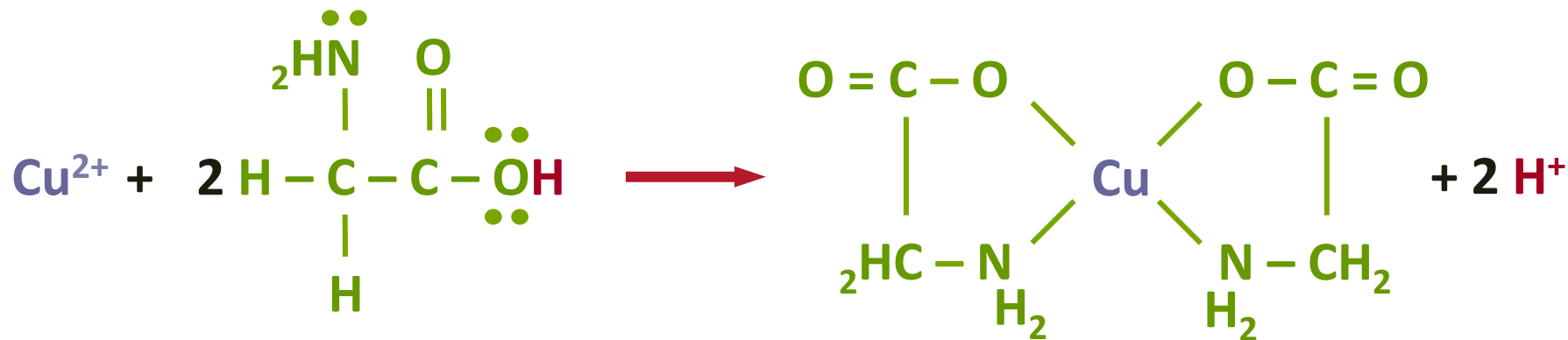
aniônico

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

- **AGENTES QUELANTES ou COMPLEXANTES:** classe especial de compostos de coordenação



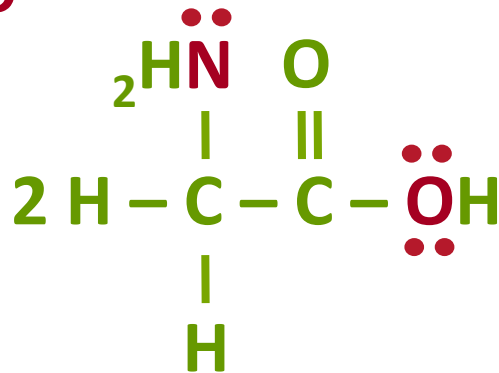
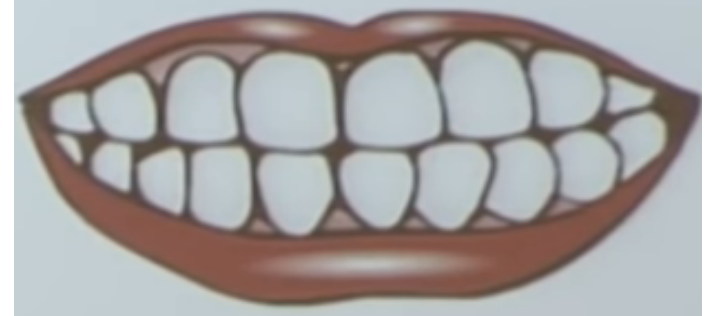
- **QUELATO:** vem do grego – *chele* – que significa pinça ou garra; é um composto produzido quando 1 íon metálico coordena com 2 ou mais grupos doadores de 1 ligante simples, formando um *anel heterocíclico* de 5 ou 6 membros
- **Cu/glicina** é um exemplo de quelato (n=4)



FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

- UM LIGANTE com 1 GRUPO DOADOR ÚNICO É CHAMADO de **MONO** ou **UNIDENTADO**, ex.: NH_3

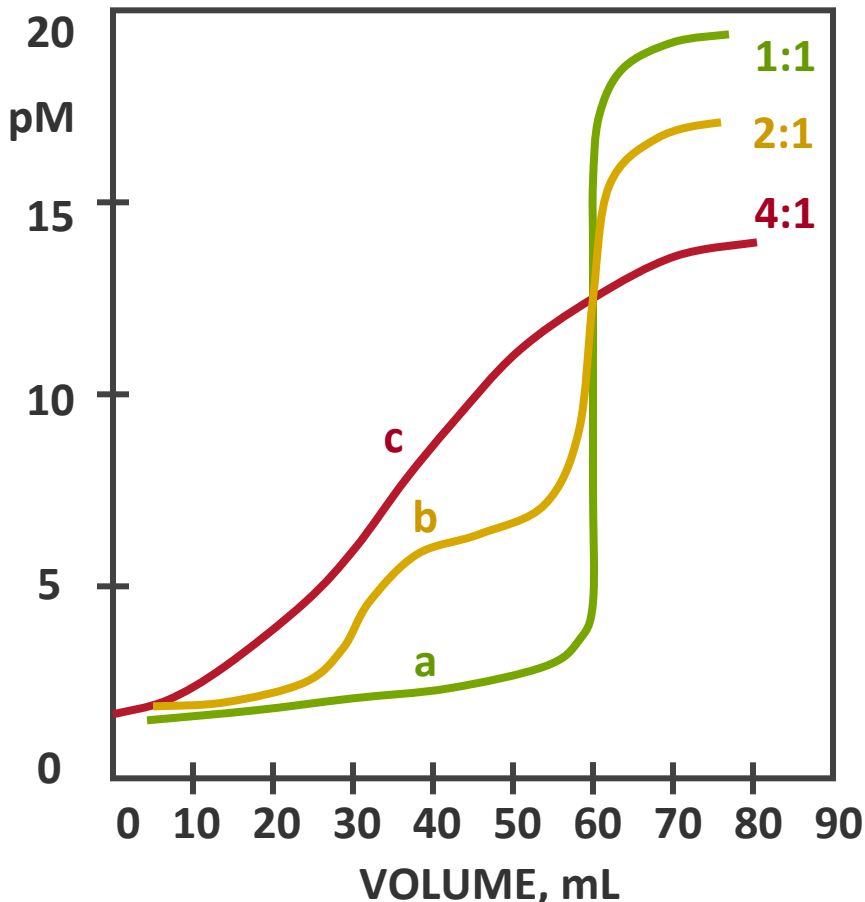
- **GLICINA** POSSUI 2 GRUPOS DISPONÍVEIS PARA COORDENAÇÃO, PORTANTO É UM LIGANTE **BIDENTADO**



- LIGANTES **TRI, TETRA, PENTA E HEXADENTADOS** TAMBÉM SÃO CONHECIDOS

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Ligantes multidentados são bastante úteis em titulações complexométricas:



- fornecem reações mais completas com os íons metálicos
- apresentam uma única etapa
- proporcionam uma variação de pM mais pronunciada no ponto final da titulação

a) MC; C é tetradentado

$$\beta_1 = 10^{20}$$

b) MB₂; B é bidentado

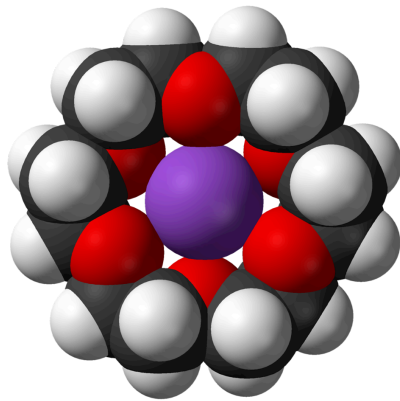
$$K_1 = 10^{12}; K_2 = 10^8$$

c) MA₄; A é monodentado

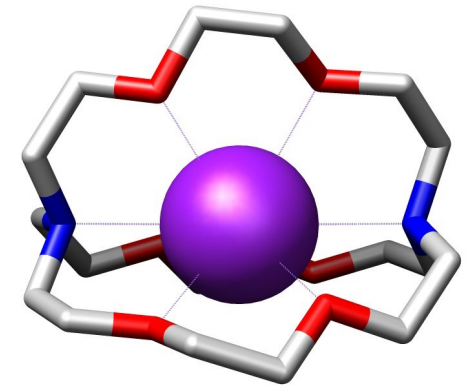
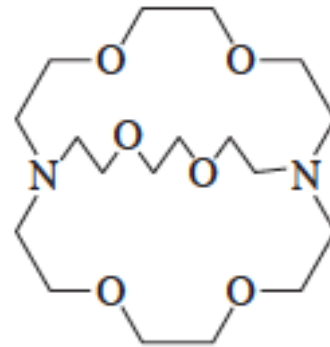
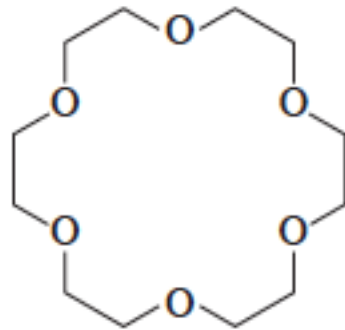
$$K_1 = 10^8; K_2 = 10^6; K_3 = 10^4; K_4 = 10^2$$

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

- OUTRO TIPO IMPORTANTE de COMPLEXOS É FORMADO por ÍONS METÁLICOS e COMPOSTOS ORGÂNICOS CÍCLICOS, **MACROCICLOS**, ex.: **ÉTER COROA e DERIVADOS**



COMPLEXO do 18-COROA-6
com o ÍON POTÁSSIO



COMPLEXO do
CRIPTANDO-2,2,2 com o
ÍON POTÁSSIO

- ALGUNS COMPOSTOS MACROCICLOS FORMAM CAVIDADES TRIDIMENSIONAIS que ACOMODAM ALGUNS ÍONS METÁLICOS de DETERMINADO TAMANHO, ex.: **CRIPRANDOS**

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO

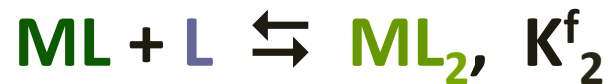
MÓDULO B

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO – K^f

- as reações de complexação envolvem um íon metálico **M** e um ligante **L** (*omitindo cargas por simplicidade*)



- as reações ocorrem em etapas



⋮

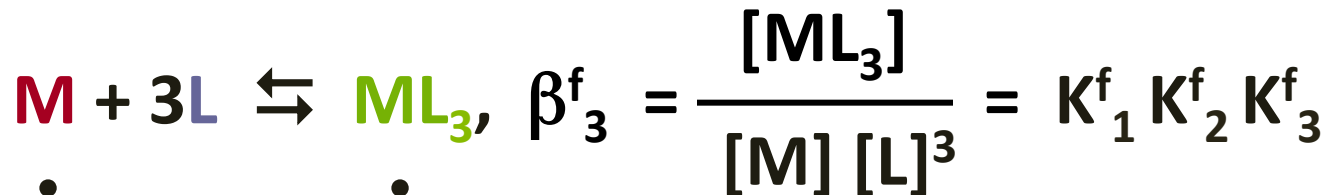
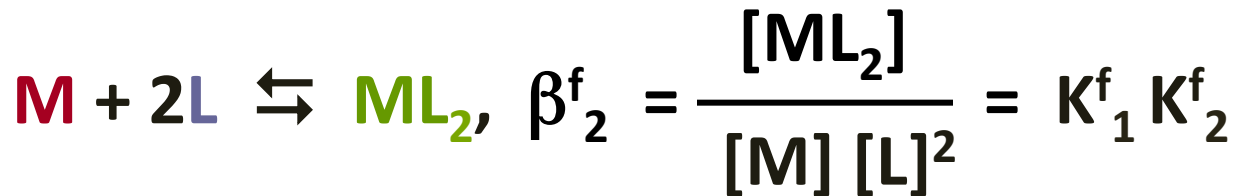
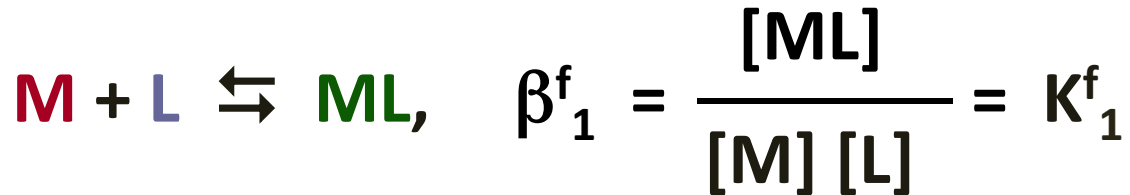
⋮



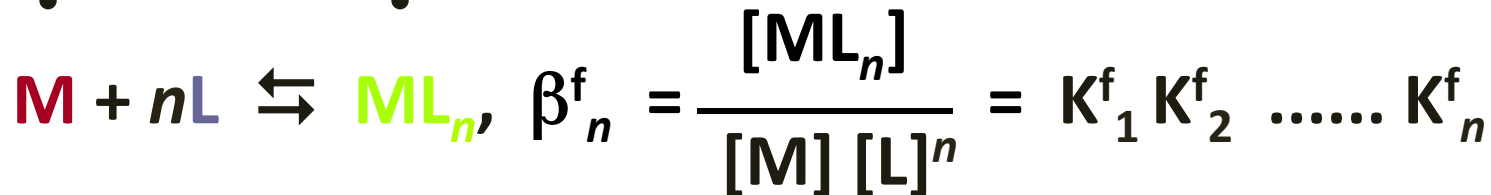
- as constantes de equilíbrio para reações de complexação são escritas como constantes de formação, no caso, ***constantes de formação sucessivas*** ou progressivas, K^f

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO – β^f

- podemos também escrever equilíbrios como a soma das etapas individuais, ou *constantes de formação globais*, β^f

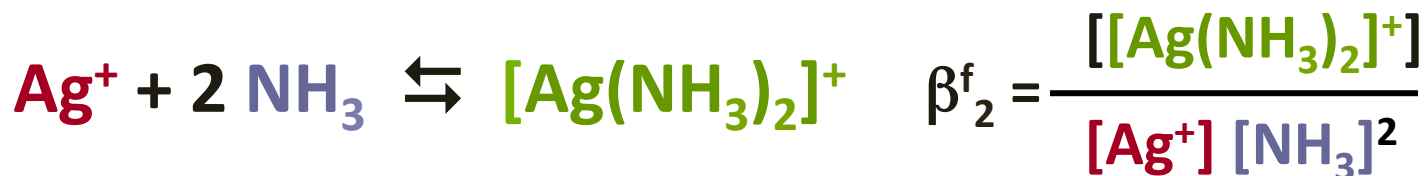
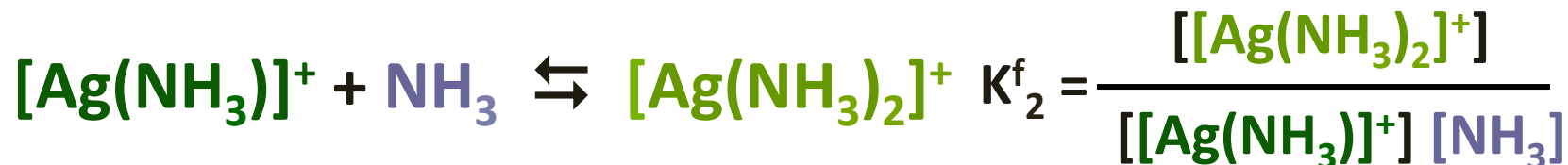
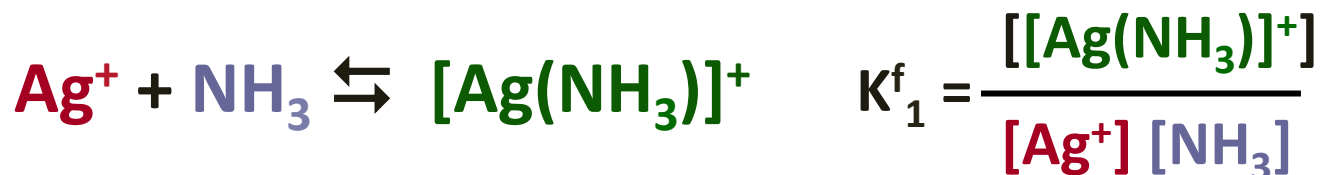


⋮



EXEMPLO 1

As constantes de estabilidade sucessivas K_1^f e K_2^f da Ag^+ com NH_3 são iguais a $2,04 \times 10^3$ e $8,14 \times 10^3$; calcule as constantes globais.



$$\beta_1^f = K_1^f = 2,04 \times 10^3$$

$$\beta_2^f = K_1^f K_2^f = (2,04 \times 10^3) (8,14 \times 10^3) = 1,67 \times 10^7$$

EXEMPLO 2

Calcule as concentrações de Ag^+ , NO_3^- , NH_3 e $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ no equilíbrio quando 0,10 mols de AgNO_3 é adicionado a 1 L de NH_3 2,0 mol/L.



No início: 0,10 2,0 –

No equilíbrio: ≈ 0 $2,0 - (2 \times 0,10)$ 0,10

$$[\text{NO}_3^-] = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 2,0 - (2 \times 0,10) = 1,8 \text{ mol/L}$$

- valor de β_2^f é muito maior que a unidade
- conc. inicial de ligante é 20 vezes maior que a do cátion metálico

$$\beta_2^f = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,67 \times 10^7 = \frac{0,10}{[\text{Ag}^+](1,8)^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,85 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \quad \checkmark \text{ de fato, conc. bem pequena, podemos simplificar os cálculos}$$

FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO – α

- para uma dada espécie, podemos calcular um valor α , que representa a fração da concentração total do *cátion metálico* que existe naquela forma

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M}$$

representa a fração molar do cátion metálico *livre* (não complexado)

equação de balanço de massas

onde $C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$

$$= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n$$

$$= [M] \{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n\}$$

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \beta_3[M][L]^3 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO – α

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

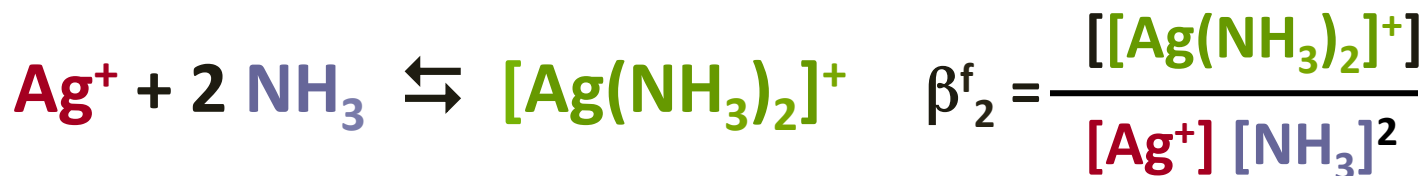
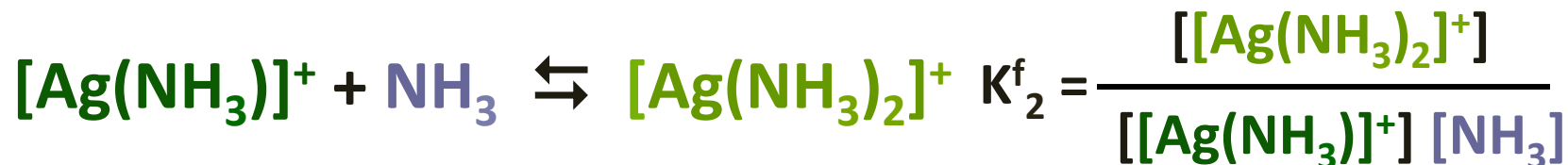
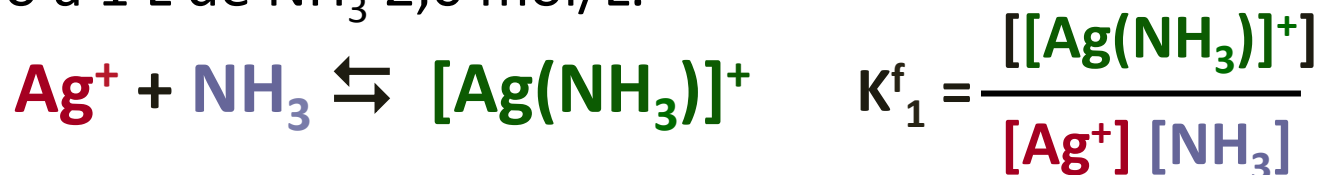
⋮

$$\alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

onde $C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$

EXEMPLO 3

Calcule as concentrações de Ag^+ , NO_3^- , NH_3 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ e $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ no equilíbrio quando 0,10 mols de AgNO_3 é adicionado a 1 L de NH_3 2,0 mol/L.



$[\text{NO}_3^-] = 0,10 \text{ mol/L}$ idêntico ao ex. anterior

$C_{\text{NH}_3} \approx [\text{NH}_3] = 2,0 - (2 \times 0,10) = 1,8 \text{ mol/L}$

$[\text{NH}_3] = 1,8 \text{ mol/L}$ idêntico ao ex. anterior

EXEMPLO 3, *continua*

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + 2,04 \times 10^3 \times 1,8 + 1,67 \times 10^7 \times 1,8^2} = 1,85 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha_{\text{Ag}^+} C_{\text{Ag}} = 1,85 \times 10^{-8} \times 0,10$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,85 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 3, *continua*

$$\alpha_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{C_{\text{Ag}}} = \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} &= \frac{2,04 \times 10^3 \times 1,8}{1 + (2,04 \times 10^3) \times 1,8 + (1,67 \times 10^7) \times 1,8^2} \\ &= 6,79 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = \alpha_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} C_{\text{Ag}} = 6,79 \times 10^{-5} \times 0,10$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 6,79 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 3, *continua*

$$\alpha_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{C_{\text{Ag}}} = \frac{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{1,67 \times 10^7 \times 1,8^2}{1 + (2,04 \times 10^3) \times 1,8 + (1,67 \times 10^7) \times 1,8^2}$$
$$= 1,00$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \alpha_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} C_{\text{Ag}} = 1,00 \times 0,10$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,10 \text{ mol/L}$$

COMPARAÇÃO DOS EXEMPLOS 2&3

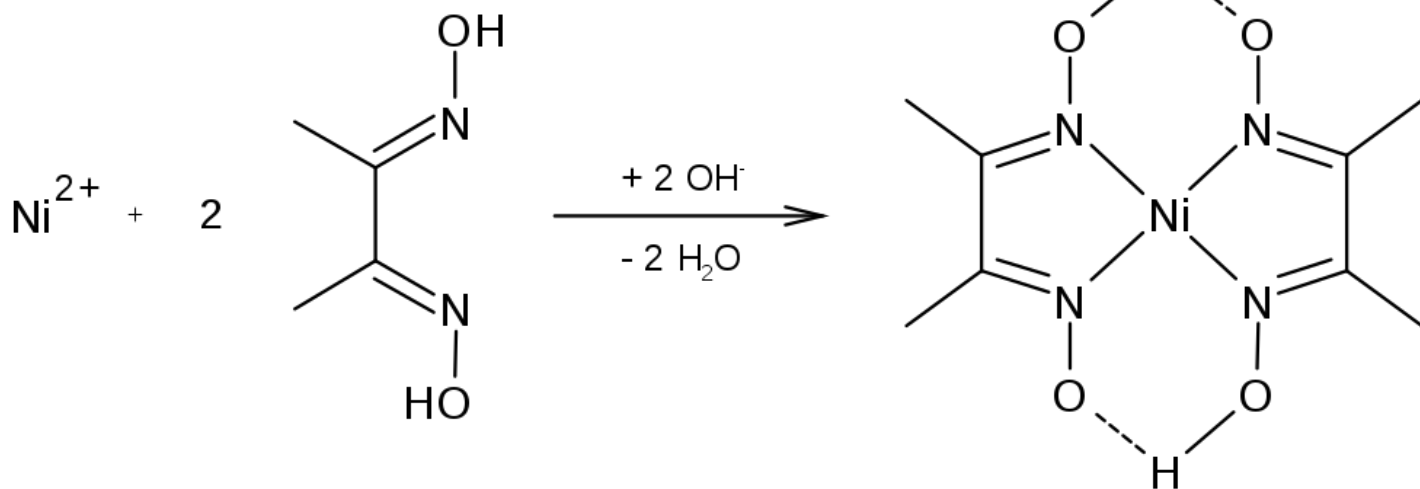
CÁLCULO CONSIDERANDO FORMAÇÃO DA ESPÉCIE COM MAIOR NÚMERO DE LIGANTES	CÁLCULO CONSIDERANDO FORMAÇÃO DE TODAS AS ESPÉCIES
$[\text{NO}_3^-] = 0,10 \text{ mol/L}$ $[\text{NH}_3] = 1,8 \text{ mol/L}$ $[\text{Ag}^+] = 1,85 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ----- $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0,10 \text{ mol/L}$	$[\text{NO}_3^-] = 0,10 \text{ mol/L}$ $[\text{NH}_3] = 1,8 \text{ mol/L}$ $[\text{Ag}^+] = 1,85 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+] = 6,79 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0,10 \text{ mol/L}$

- todas as concentrações são idênticas; complexo $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]$ é desconsiderado no exemplo 2
- quando a constante de estabilidade da espécie com maior número de ligantes, e tb a conc. do ligante é bem maior que a do cátion metálico, a formação da espécie com maior número de ligantes é favorecida

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

formação de espécies insolúveis

- adição de ligante ao íon metálico pode gerar espécies insolúveis, como o ***precipitado*** de ***dimetilgloximato de níquel***



EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

formação de espécies insolúveis

- em outros casos, um *complexo não carregado intermediário* no esquema de formação por etapas pode ser insolúvel, sendo solúvel no excesso de ligante



Obs. $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, $K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$, equilíbrio de solubilidade (reações de dissolução do precipitado)

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO

O equilíbrio de complexação pode se tornar complicado por reações laterais ou paralelas.

- **LIGANTES** podem ser protonados (se ligante é base conjugada de um ácido fraco, por exemplo)
- **CÁTION METÁLICOS** podem formar complexos com outros ligantes



EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

ligantes que podem ser protonados



- **L** é a base conjugada de um ácido poliprótico, que forma HL, H₂L, H₃L,H_nL (*cargas são omitidas por simplificação*)
- a adição de ácido à solução contendo **M** e **L** diminui a concentração de **L** livre disponível para complexar **M**, e diminui a eficácia de **L** como agente complexante

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

ligantes que podem ser protonados

EXEMPLO:

- íons férricos (Fe^{3+}) formam complexos com oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, abreviado para Ox) com fórmulas $[\text{FeOx}]^+$, $[\text{FeOx}_2]^-$ e $[\text{FeOx}_3]^{3-}$, bastante estáveis
- oxalato pode receber próton formando HOx^- e H_2Ox

Em solução básica: oxalato está desprotonado, como Ox^{2-} , e complexa os íons férricos

Em solução ácida: parte do oxalato está protonada, o que pode causar dissociação dos complexos

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

ligantes que podem ser protonados

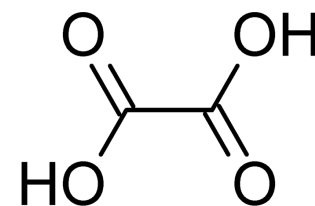
Para ácidos dipróticos, como o ácido oxálico, podemos escrever as frações molares de cada espécie:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{C_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HOx}^-]}{C_T} = \frac{K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{C_T} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

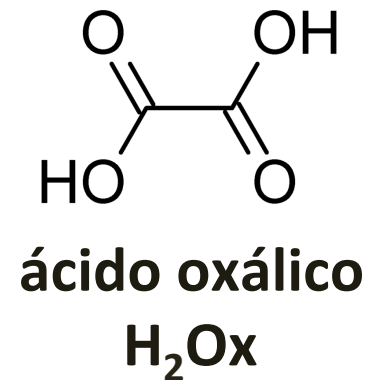
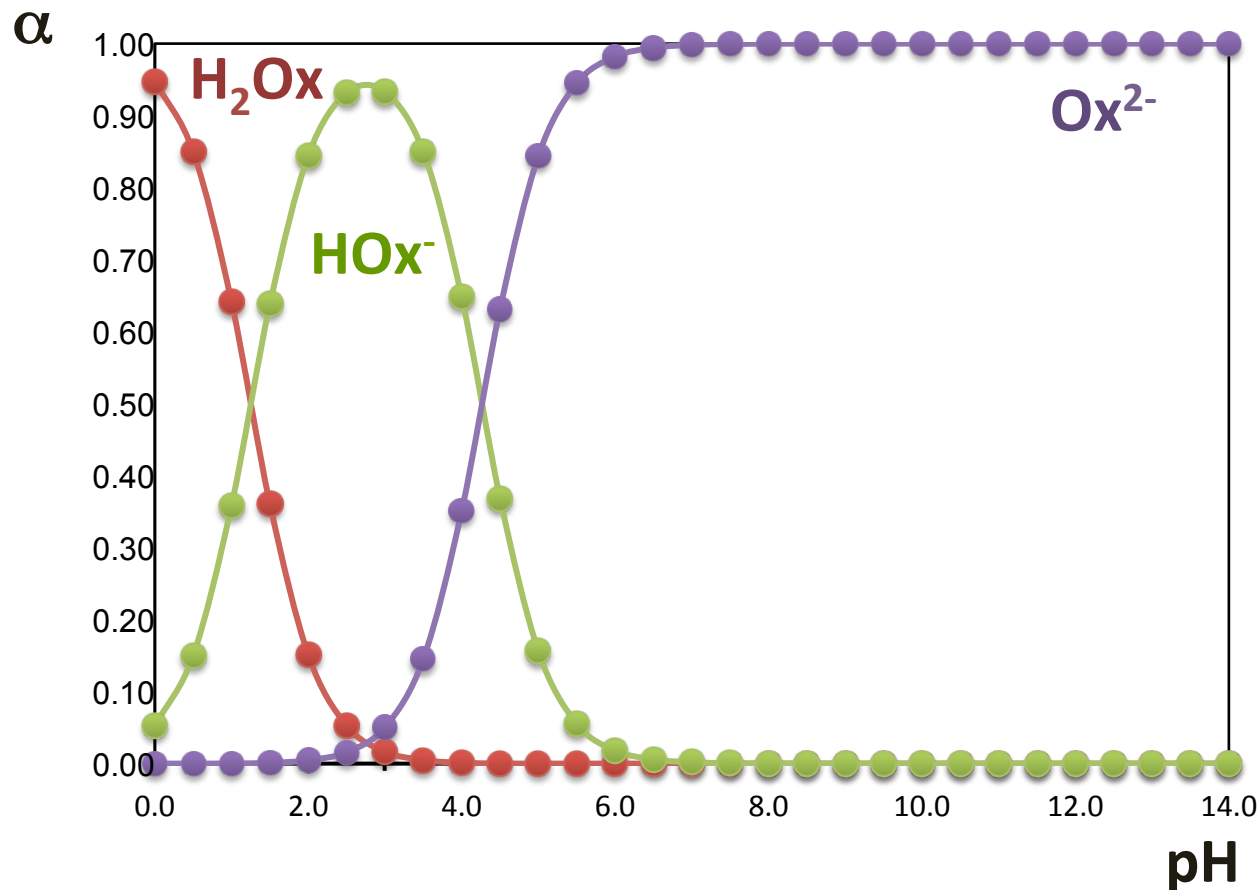
onde $C_T = [\text{H}_2\text{Ox}] + [\text{HOx}^-] + [\text{Ox}^{2-}]$



ácido oxálico



EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO – *ligantes que podem ser protonados*



- em solução alcalina, a forma complexante Ox^{2-} predomina, enquanto que em soluções ácidas, as outras formas são importantes

CONSTANTES CONDICIONAIS

Para levar em consideração o **efeito do pH** na concentração do ligante em uma reação de complexação, a **constante condicional** ou **de formação efetiva** é introduzida:



$$K_1^f = \frac{[[\text{FeOx}]^+]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Ox}^{2-}]} = \frac{[[\text{FeOx}]^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \alpha_2 C_T}$$

A cada valor em particular de pH, α_2 é constante:

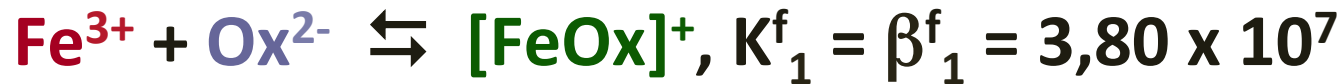
$$K_1'^f = \alpha_2 K_1^f = \frac{[[\text{FeOx}]^+]}{[\text{Fe}^{3+}] C_T}$$

- as constantes de formação globais para os complexos superiores tb podem ser escritas como constantes condicionais

EXEMPLO 4 – escrever reações e ctes

Calcule a concentração de Fe^{3+} livre e seus complexos com oxalato, quando 50,00 mL de solução de **nitrato de ferro** (III) 0,025 mol/L for adicionada a 100,00 mL de solução de **oxalato de sódio** 0,100 mol/L. As soluções estão tamponadas a pH 5,00.

Dados: $\log K_1^f = 7,58$; $\log K_2^f = 6,23$; $\log K_3^f = 4,80$ a força iônica de 1,0 mol/L
 $K_{a1} = 5,60 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5,42 \times 10^{-5}$



EXEMPLO 4 – *calcular conc. analíticas*

$$\left. \begin{array}{l} n \text{Fe}^{3+} = 50,00 \text{ mL} \times 0,025 \text{ mmol/mL} = 1,25 \text{ mmols} \\ n \text{Ox}^{2-} = 100,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} = 10,0 \text{ mmols} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \mathbf{1\text{Fe}^{3+}:3\text{Ox}^{2-}} \\ \text{excesso de} \\ \text{oxalato} \end{array}$$

$$C_{\text{Fe}} \approx \frac{1,25 \text{ mmols}}{(50,00 + 100,00) \text{ mL}} \approx 0,00833 \text{ mol/L}$$

EXCESSO DE OXALATO

$$C_{\text{OXALATO}} \approx \frac{(10,0 - 3 \times 1,25) \text{ mmols}}{(50,00 + 100,00) \text{ mL}} \approx 0,0417 \text{ mol/L}$$

- onde C_{OXALATO} ou C_{T} é a concentração total das espécies de oxalato não complexado
- nos cálculo de C_{Fe} e C_{T} , o Ferro (III) livre e oxalato liberados no equilíbrios de dissociação dos 3 complexos foram desconsiderados

EXEMPLO 4 – *calcular conc. ligante livre*

$$C_T = C_{\text{OXALATO}} = [\text{H}_2\text{Ox}] + [\text{HOx}^-] + [\text{Ox}^{2-}] = 0,0417 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{C_{\text{OXALATO}}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

A pH = 5,00

$$\alpha_2 = \frac{5,60 \times 10^{-2} \times 5,42 \times 10^{-5}}{(1,00 \times 10^{-5})^2 + 5,60 \times 10^{-2} (1,00 \times 10^{-5}) + 5,60 \times 10^{-2} \times 5,42 \times 10^{-5}}$$
$$= 0,844$$

$$[\text{Ox}^{2-}] = \alpha_2 \times C_{\text{OXALATO}} = 0,844 \times 0,0417$$

$$[\text{Ox}^{2-}] = 3,52 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 4 – calcular conc. cátion livre

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [[\text{FeOx}]^+] + [[\text{FeOx}_2]^-] + [[\text{FeOx}_3]^{3-}] = 0,00833 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C_{\text{Fe}}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{Ox}^{2-}] + \beta_2 [\text{Ox}^{2-}]^2 + \beta_3 [\text{Ox}^{2-}]^3}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1}{1 + 3,80 \times 10^7 (0,0352) + 6,46 \times 10^{13} (0,0352)^2 + 4,07 \times 10^{18} (0,0352)^3}$$
$$= 5,64 \times 10^{-15}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \alpha_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Fe}} = 5,64 \times 10^{-15} \times 0,00833$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 4,70 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 4 – *calcula conc. complexos*

A partir desse ponto há duas formas equivalentes de calcular a concentração de equilíbrio dos complexos formados, que produzem resultados idênticos:

- **usando as equações das constantes condicionais globais:***

precisa β'^f (β^f e α_2), C_T e $[\text{Fe}^{3+}]$

- **usando as funções de distribuição dos complexos:***

precisa β^f , C_{Fe} , e $[\text{Ox}^{2-}]$

**solução menos trabalhosa*

**semelhante ao sistema Ag^+/NH_3 já discutido em exemplo anterior*

EX.4, usando constantes condicionais



$$[\text{Fe}^{3+}] = 4,70 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

$$C_T = C_{\text{OXALATO}} = 0,0417 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{Ox}^{2-}} = 0,844 \text{ a pH}=5$$

$$\beta'^f_1 = \alpha_2 \beta_1^f = \frac{[[\text{FeOx}]^+]}{[\text{Fe}^{3+}] C_T} = 0,844 \times 3,80 \times 10^7 = 3,21 \times 10^7$$

$$[[\text{FeOx}]^+] = \beta'^f_1 [\text{Fe}^{3+}] C_T \quad [[\text{FeOx}]^+] = 6,28 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\beta'^f_2 = \alpha_2^2 \beta_2^f = \frac{[[\text{FeOx}_2]^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}] C_T^2} = 0,844^2 \times 6,46 \times 10^{13} = 4,60 \times 10^{13}$$

$$[[\text{FeOx}_2]^{-}] = \beta'^f_2 [\text{Fe}^{3+}] C_T^2 \quad [[\text{FeOx}_2]^{-}] = 3,75 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\beta'^f_3 = \alpha_2^3 \beta_3^f = \frac{[[\text{FeOx}_3]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}] C_T^3} = 0,844^3 \times 4,07 \times 10^{18} = 2,45 \times 10^{18}$$

$$[[\text{FeOx}_3]^{3-}] = \beta'^f_3 [\text{Fe}^{3+}] C_T^3 \quad [[\text{FeOx}_3]^{3-}] = 8,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

EX. 4, usando funções de distribuição



$$[\text{Ox}^{2-}] = 3,52 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Fe}} = 0,00833 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{[\text{FeOx}]^+} = \frac{[\text{FeOx}]^+}{C_{\text{Fe}}} = \frac{\beta_1 [\text{Ox}^{2-}]}{1 + \beta_1 [\text{Ox}^{2-}] + \beta_2 [\text{Ox}^{2-}]^2 + \beta_3 [\text{Ox}^{2-}]^3}$$

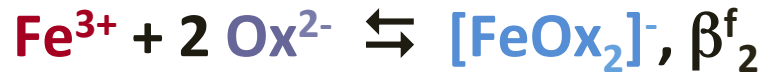
$$\alpha_{[\text{FeOx}]^+} = \frac{3,80 \times 10^7 \times 0,0352}{1 + (3,80 \times 10^7)(0,0352) + (6,46 \times 10^{13})(0,0352)^2 + (4,07 \times 10^{18})(0,0352)^3}$$
$$= 7,54 \times 10^{-9}$$

$$[\text{FeOx}]^+ = \alpha_{[\text{FeOx}]^+} C_{\text{Fe}} = 7,54 \times 10^{-9} \times 0,00833$$

$$[\text{FeOx}]^+ = 6,28 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

☑ valor idêntico ao encontrado usando constantes condicionais

EX. 4, usando funções de distribuição



$$[\text{Ox}^{2-}] = 3,52 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Fe}} = 0,00833 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{[\text{FeOx}_2]^{-}} = \frac{[[\text{FeOx}_2]^{-}]}{C_{\text{Fe}}} = \frac{\beta_2 [\text{Ox}^{2-}]^2}{1 + \beta_1 [\text{Ox}^{2-}] + \beta_2 [\text{Ox}^{2-}]^2 + \beta_3 [\text{Ox}^{2-}]^3}$$

$$\alpha_{[\text{FeOx}_2]^{-}} = \frac{6,46 \times 10^{13} \times 0,0352^2}{1 + (3,80 \times 10^7)(0,0352) + (6,46 \times 10^{13})(0,0352)^2 + (4,07 \times 10^{18})(0,0352)^3}$$
$$= 4,50 \times 10^{-4}$$

$$[[\text{FeOx}_2]^{-}] = \alpha_{[\text{FeOx}_2]^{-}} C_{\text{Fe}} = 4,50 \times 10^{-4} \times 0,00833$$

$$[[\text{FeOx}_2]^{-}] = 3,75 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

☑ valor idêntico ao encontrado usando constantes condicionais

EX. 4, usando funções de distribuição



$$[\text{Ox}^{2-}] = 3,52 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Fe}} = 0,00833 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{[\text{FeOx}_3]^{3-}} = \frac{[\text{FeOx}_3]^{3-}}{C_{\text{Fe}}} = \frac{\beta_3 [\text{Ox}^{2-}]^3}{1 + \beta_1 [\text{Ox}^{2-}] + \beta_2 [\text{Ox}^{2-}]^2 + \beta_3 [\text{Ox}^{2-}]^3}$$

$$\alpha_{[\text{FeOx}_3]^{3-}} = \frac{4,07 \times 10^{18} \times 0,0352^3}{1 + (3,80 \times 10^7)(0,0352) + (6,46 \times 10^{13})(0,0352)^2 + (4,07 \times 10^{18})(0,0352)^3}$$
$$= 0,9996$$

$$[\text{FeOx}_3]^{3-} = \alpha_{[\text{FeOx}_3]^{3-}} C_{\text{Fe}} = 0,9996 \times 0,00833$$

$$[\text{FeOx}_3]^{3-} = 8,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

☑ valor idêntico ao encontrado usando constantes condicionais

EX. 4 – resultados finais

Calcule a concentração de Fe^{3+} livre e seus complexos com oxalato, quando 50,00 mL de solução de **nitrito de ferro** (III) 0,025 mol/L for adicionada a 100,00 mL de solução de **oxalato de sódio** 0,100 mol/L. As soluções estão tamponadas a **pH 5,00**.

ESPÉCIE	K^f ou K_a	α	[], mol/L
---------	----------------	----------	------------

sistema
ácido-base



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

$2,78 \times 10^{-5}$



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

$0,1558$



$0,8442$

$3,52 \times 10^{-2}$



$5,64 \times 10^{-15}$

$4,70 \times 10^{-17}$



$K_1^f = \beta_1^f = 3,80 \times 10^7$

$7,54 \times 10^{-9}$

$6,28 \times 10^{-11}$



$K_2^f = 1,70 \times 10^6;$
 $\beta_2^f = 6,46 \times 10^{13}$

$4,50 \times 10^{-4}$

$3,75 \times 10^{-6}$



$K_3^f = 6,31 \times 10^4;$
 $\beta_3^f = 4,07 \times 10^{18}$

$0,9996$

$8,33 \times 10^{-3}$

sistema
complexação

$C_T = C_{\text{OXALATO}} = 0,04167 \text{ mol/L (conc. total das espécies de oxalato não complexado pelo Fe (III))}$

$C_{\text{Fe}} = 0,008333 \text{ mol/L (conc. total das espécies que contém Fe (III))}$

EX. 4 – resultados finais

ESPÉCIE	K^f ou K_a	α	[], mol/L
---------	----------------	----------	------------

sistema
ácido-base

H_2Ox

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

$$2,78 \times 10^{-5}$$

HOx^-

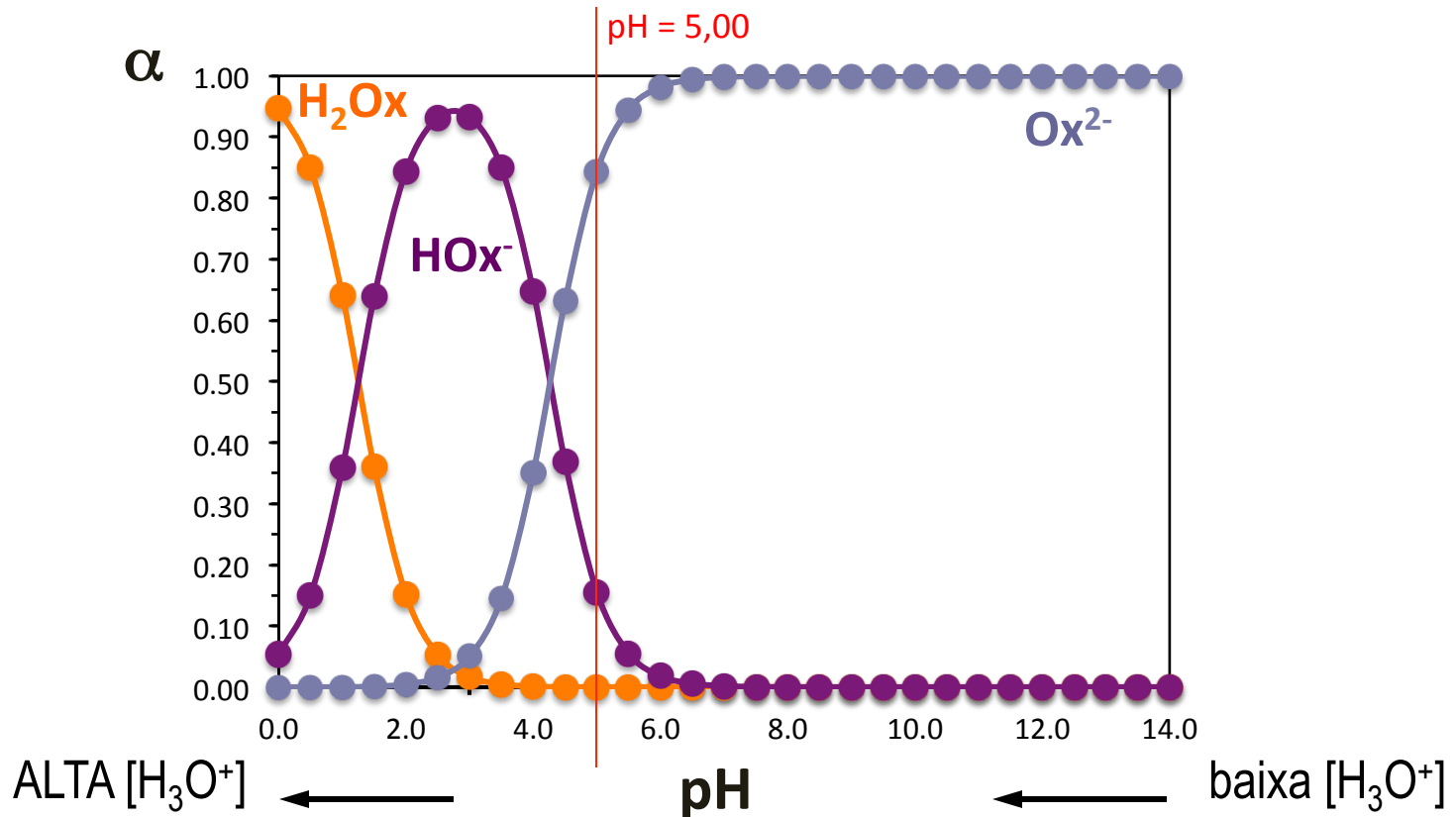
$$K_{a2} = 5,42 \times 10^{-5}$$

$$0,1558$$

Ox^{2-}

$$0,8442$$

$$3,52 \times 10^{-2}$$



EX. 4 – resultados finais

ESPÉCIE	K^f ou K_a	α	[], mol/L
---------	----------------	----------	------------

Fe^{3+}

$5,64 \times 10^{-15}$

$4,70 \times 10^{-17}$

$[FeOx]^+$ $K^f_1 = \beta^f_1 = 3,80 \times 10^7$

$7,54 \times 10^{-9}$

$6,28 \times 10^{-11}$

$[FeOx_2]^-$ $K^f_2 = 1,70 \times 10^6$;
 $\beta^f_2 = 6,46 \times 10^{13}$

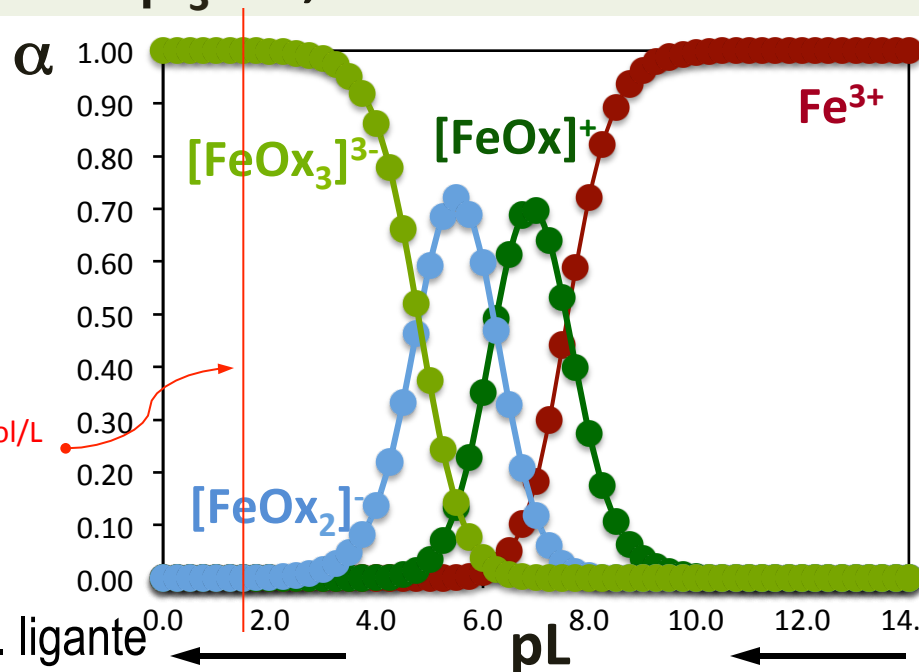
$4,50 \times 10^{-4}$

$3,75 \times 10^{-6}$

$[FeOx_3]^{3-}$ $K^f_3 = 6,31 \times 10^4$;
 $\beta^f_3 = 4,07 \times 10^{18}$

0,9996

$8,33 \times 10^{-3}$



$[Ox^{2-}] = L = 3,52 \times 10^{-2}$ mol/L
 $pL = -\log(L) = 1,45$

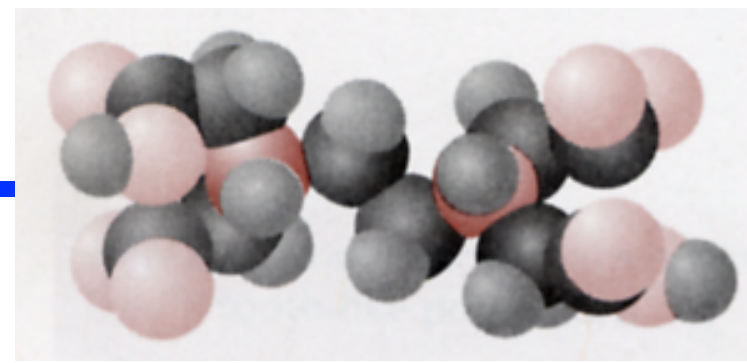
EDTA

MÓDULO C

Marina F.M.Tavares

2023

EDTA

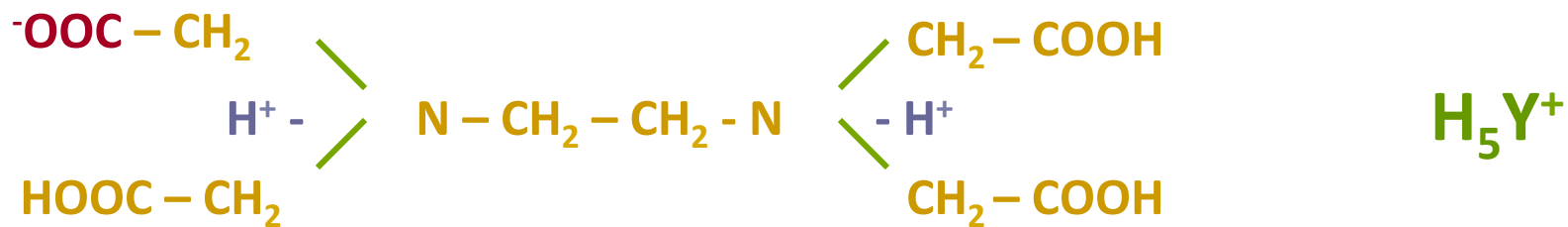
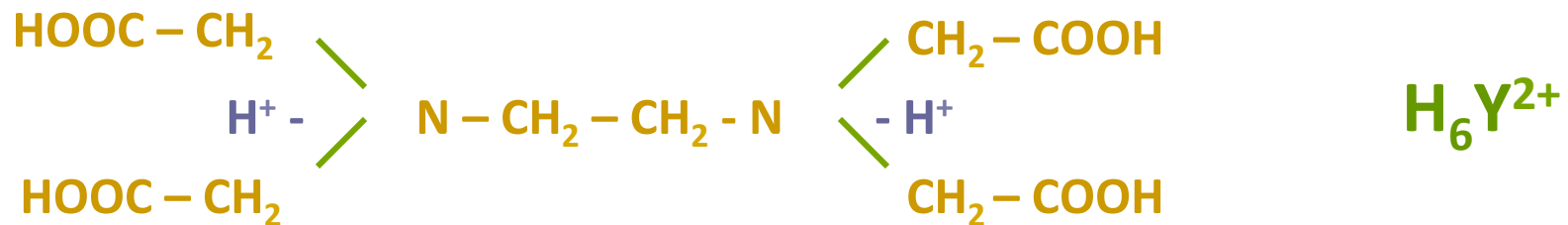


USOS:

- medicina: envenenamento por Pb(II)
- aditivo de alimentos: conservante
- encanamentos (retira Ca^{2+})
- aditivo de medicamentos
- etc.

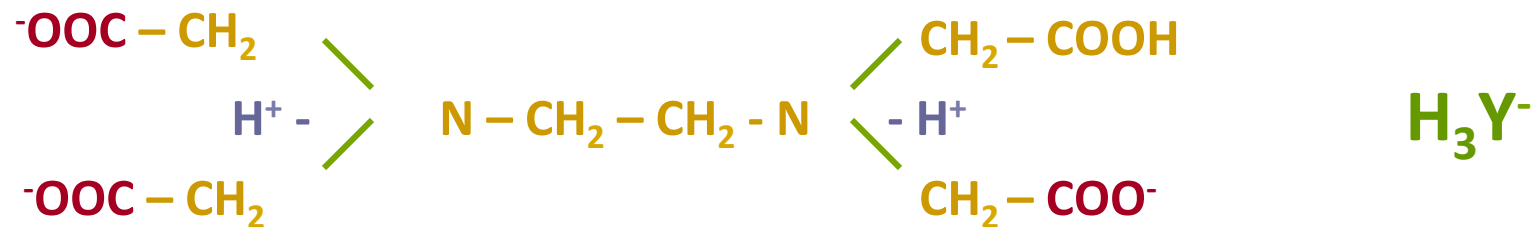
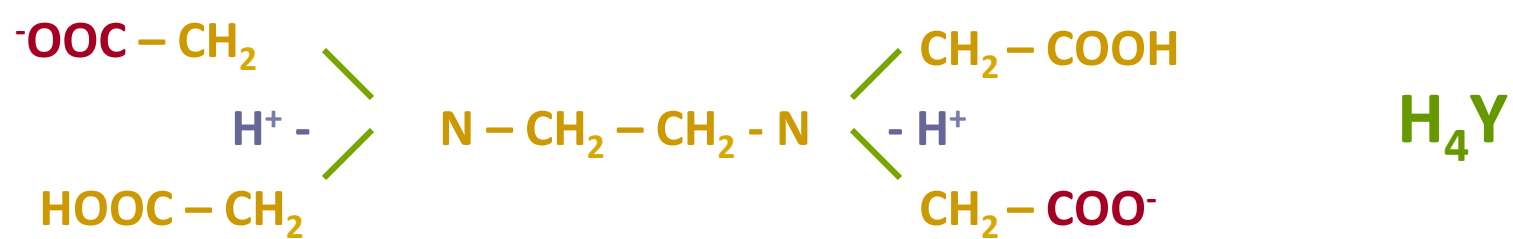
PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA

EDTA É UM SISTEMA HEXAPRÓTICO: primeiros 4 pK_a correspondem à perda dos prótons da carboxila e os 2 últimos correspondem à perda de próton do grupo amônio

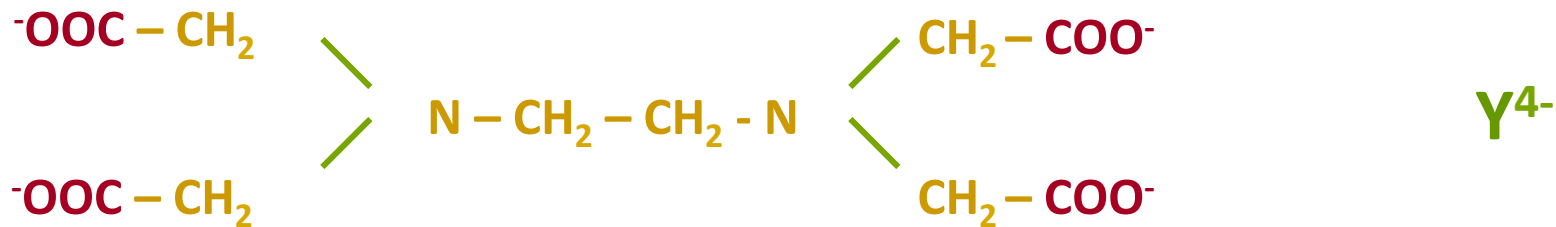
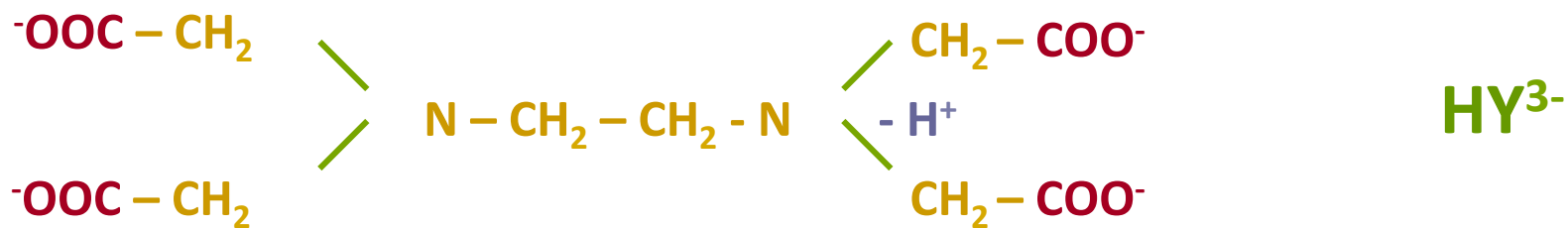
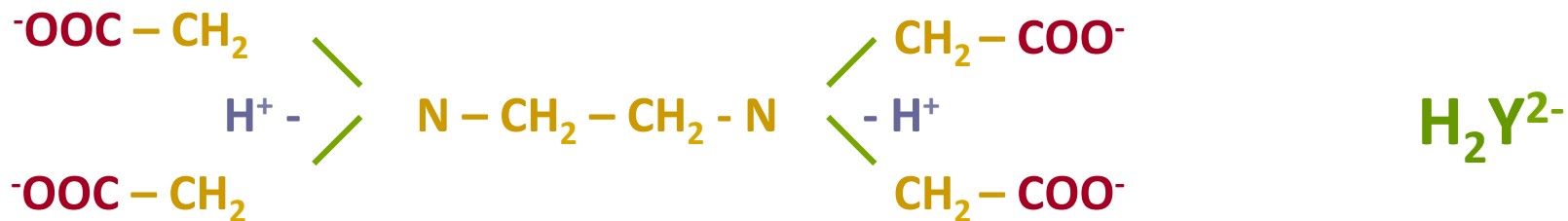


PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA

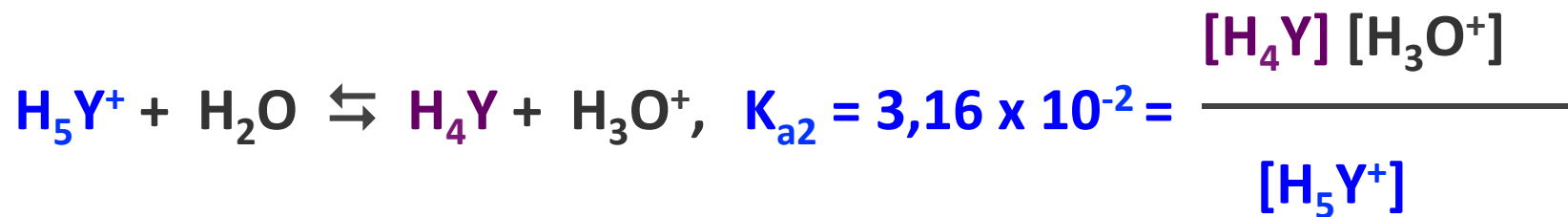
EM SOLUÇÃO AQUOSA, EDTA EXISTE NA FORMA ANFIPRÓTICA



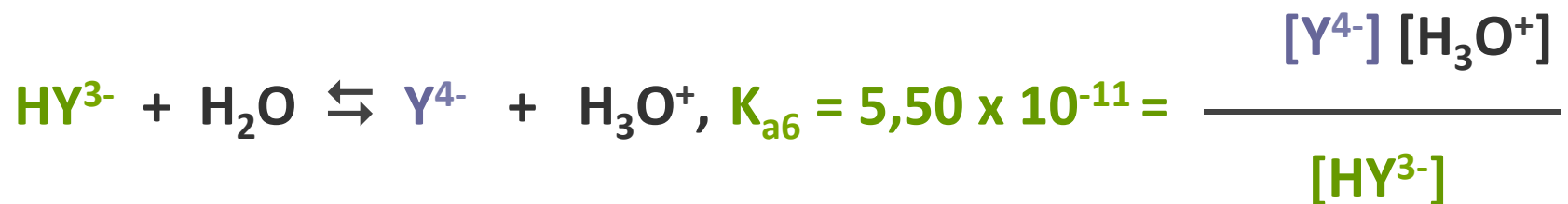
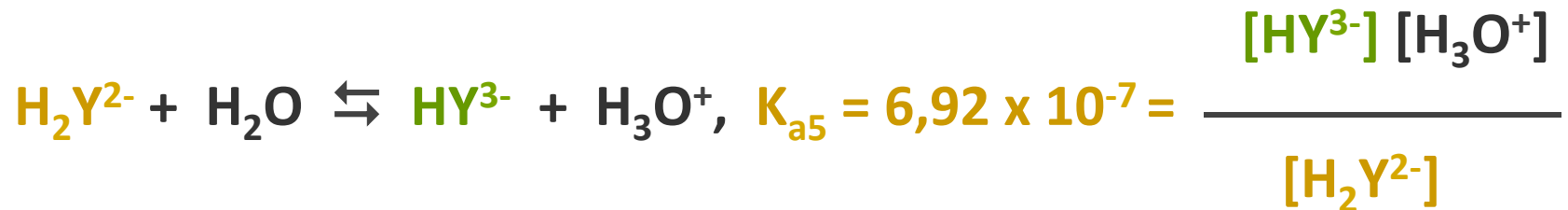
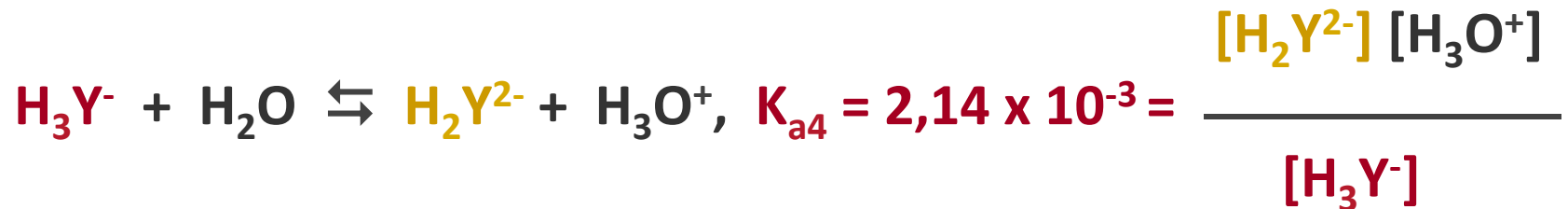
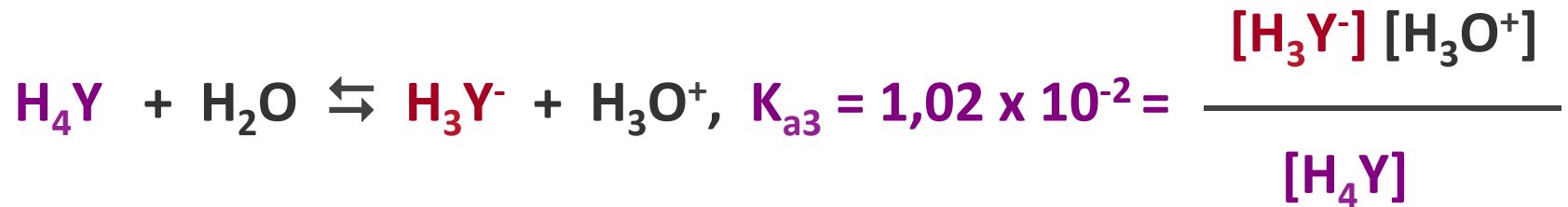
PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA



PROPRIEDADES ÁCIDO BASE DO EDTA



PROPRIEDADES ÁCIDO BASE DO EDTA



FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO, α

DISPONIBILIDADE DE UMA DADA ESPÉCIE EM FUNÇÃO DO pH

Concentração molar total das espécies de EDTA:

$$C_T = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_6Y^{2+}]}{C_T} \quad \alpha_1 = \frac{[H_5Y^+]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_4Y]}{C_T} \quad \alpha_3 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T} \quad \alpha_4 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T} \quad \alpha_5 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T} \quad \alpha_6 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO, α

Combinando as expressões de K_a e α :

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 = 1$$

$$\alpha = f(K_a, H^+)$$



$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^6}{D}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+]^3}{D}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1} [H^+]^5}{D}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H^+]^2}{D}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2} [H^+]^4}{D}$$

$$\alpha_5 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} [H^+]}{D}$$

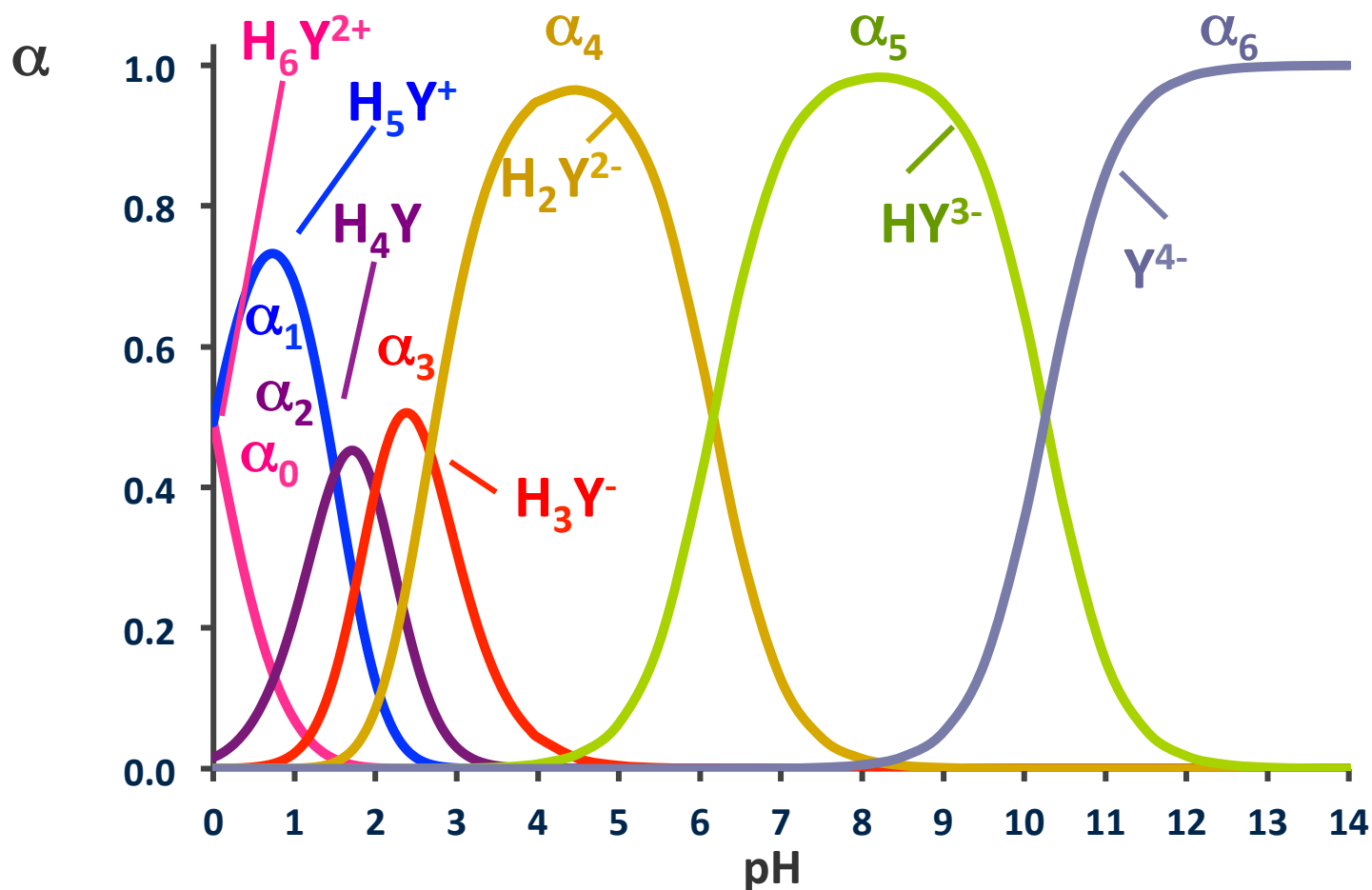
$$\alpha_6 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{D}$$

$$D = [H^+]^6 + K_{a1} [H^+]^5 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^4 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+]^3 + \\ + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}$$

FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO, α

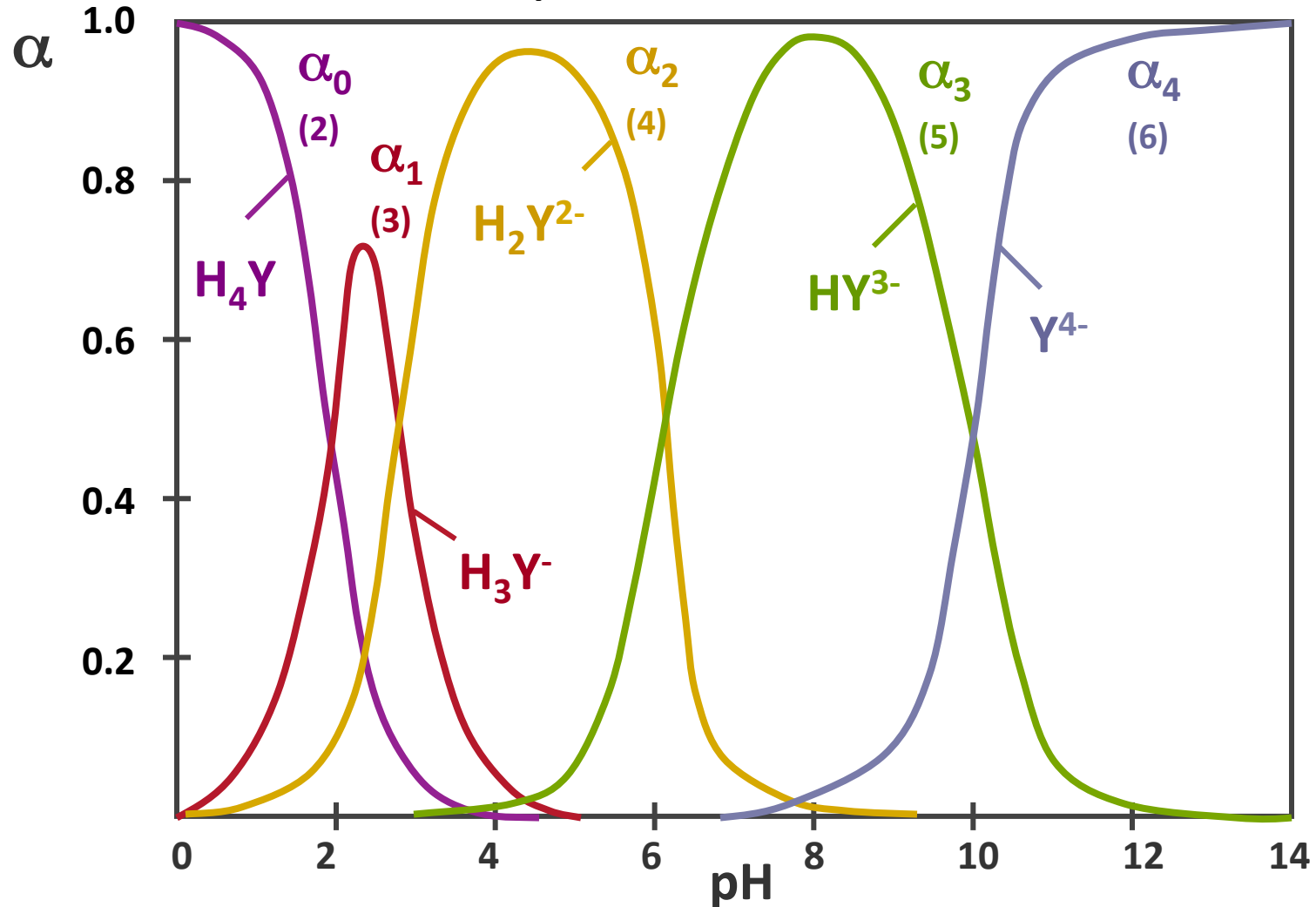
H_2Y^{2-} predomina em meio moderadamente ácido, pH 3-6;
reagente mais comum nas tit. complex.: $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$

Y^{4-} predomina acima de pH 10

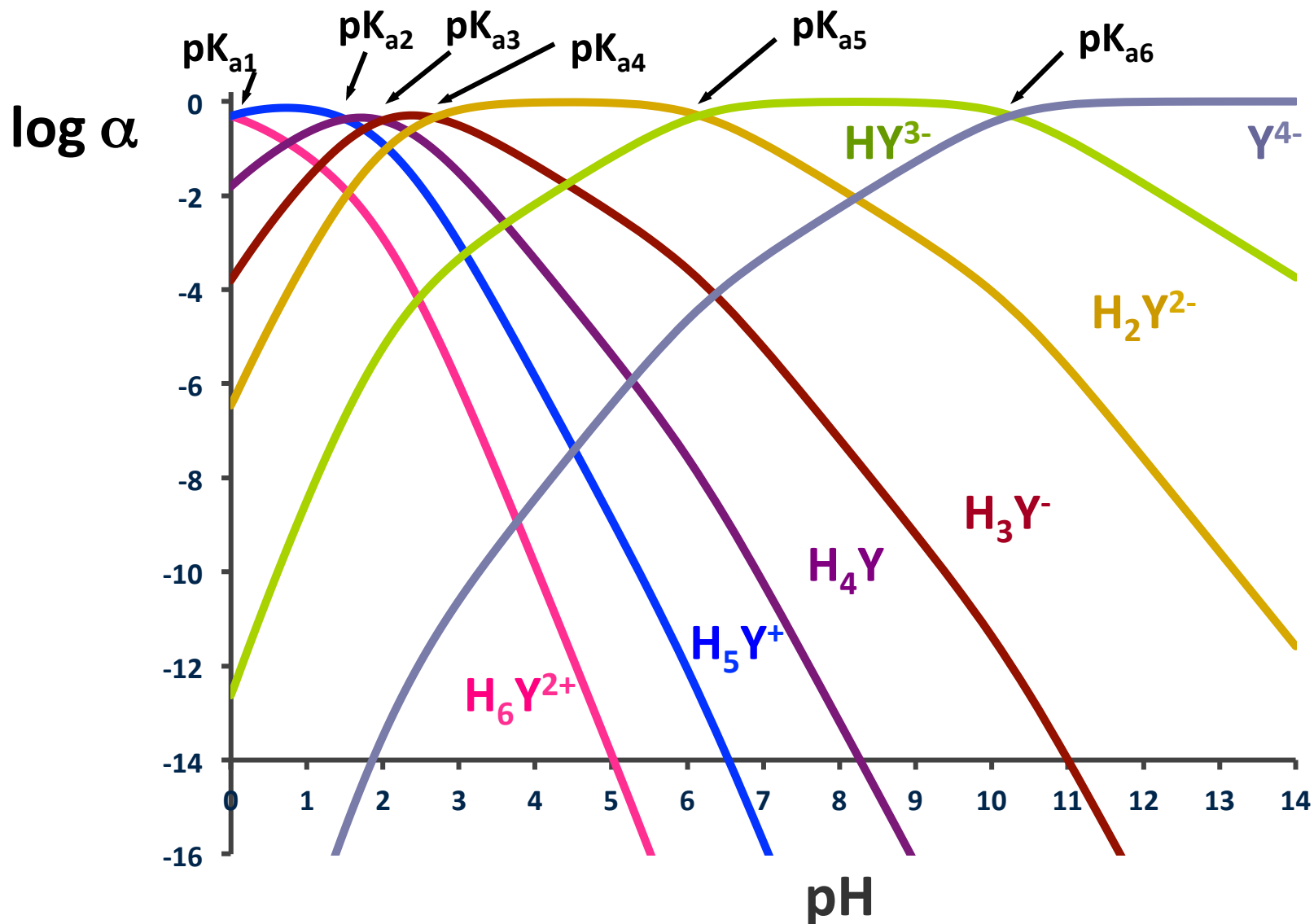


FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO, α

Alguns livros consideram dissociação a partir da espécie anfiprótica H_4Y :



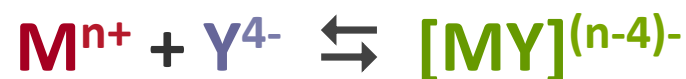
COMPOSIÇÃO FRACIONÁRIA DO EDTA



COMPLEXOS DE EDTA COM CÁTIONS

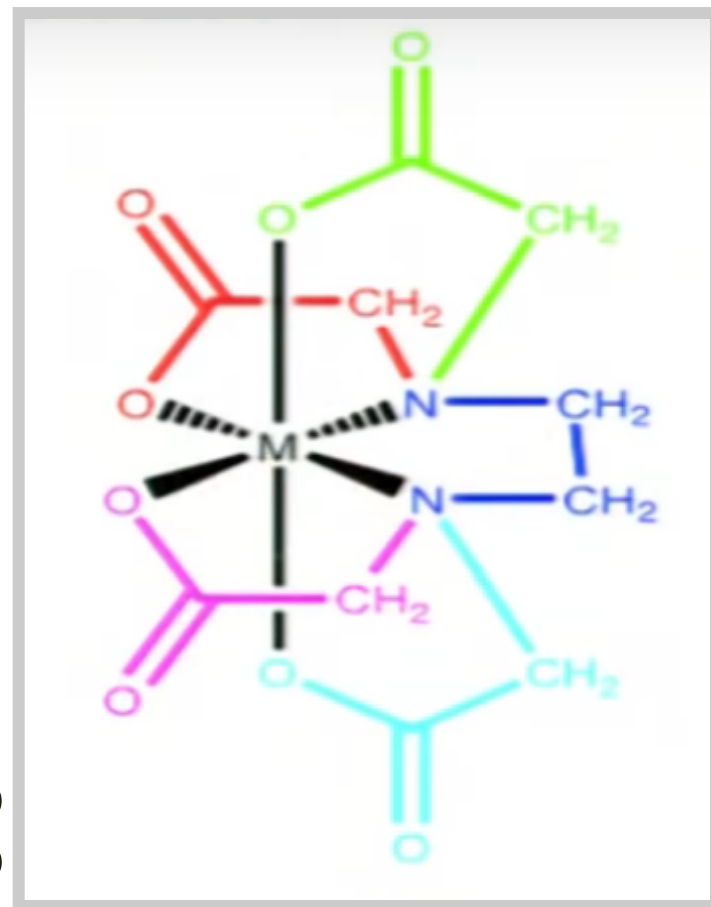
METÁLICOS

- COMPLEXO É SEMPRE **1:1**, independente da carga do cátion



$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]^{(n-4)-}}{[\text{M}^{n+}] [\text{Y}^{4-}]}$$

estrutura do quelato



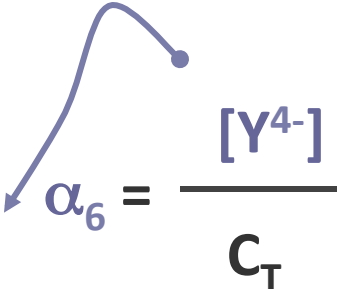
CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS COM EDTA

CÁTION	K_{MY}	$\log K_{MY}$	CÁTION	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \times 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1,6 \times 10^{23}$	23,2


CONSTANTES CONDICIONAIS, K'_{MY}

CONSTANTES DE FORMAÇÃO CONDICIONAIS OU EFETIVAS SÃO DEPENDENTES DO pH E VÁLIDAS NO pH ESTIPULADO



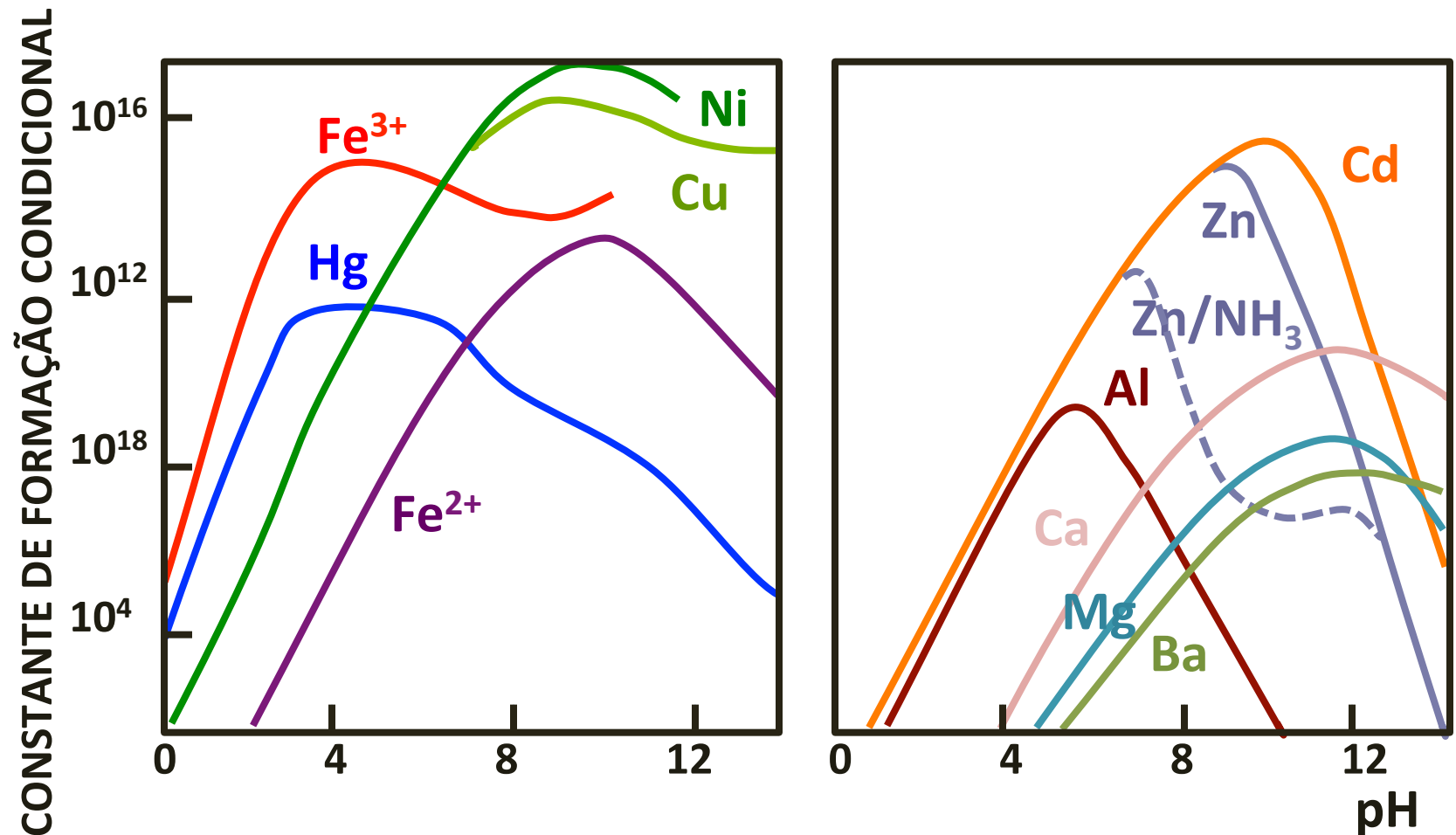
$$K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)-}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

$$\alpha_6 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)-}]}{[M^{n+}]\alpha_6 C_T}$$


$$K'_{MY} = \alpha_6 K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)-}]}{[M^{n+}] C_T}$$

dependente do pH

CONSTANTES CONDICIONAIS, K'_{MY}



- efeitos do pH no α_6 do EDTA e dos complexos com hidróxido no α_M
- existe um pH ótimo para cada cátion metálico

EXEMPLO 5

Calcular α_6 e a porcentagem molar de Y^{4-} numa solução de EDTA tamponada a pH 10,20.

$$\text{pH} = 10,20$$

$$[H^+] = 6,31 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_6 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$C_T = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\alpha_6 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{D}$$

$$D = [H^+]^6 + K_{a1} [H^+]^5 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^4 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}$$

$$K_{a1} = 1,00$$

$$K_{a1} K_{a2} = 3,16 \times 10^{-2}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} = 3,22 \times 10^{-4}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} = 6,90 \times 10^{-7}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} = 4,77 \times 10^{-13}$$

contribuição desses 2 termos é maior; em pH baixo seria ao contrário, os primeiros termos seriam mais significativos

$$[H^+]^6 = (6,31 \times 10^{-11})^6 = 6,31 \times 10^{-62}$$

$$K_{a1} [H^+]^5 = (1,00) (6,31 \times 10^{-11})^5 = 1,00 \times 10^{-51}$$

$$K_{a1} K_{a2} [H^+]^4 = (3,16 \times 10^{-2}) (6,31 \times 10^{-11})^4 = 5,01 \times 10^{-43}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+]^3 = (3,22 \times 10^{-4}) (6,31 \times 10^{-11})^3 = 8,10 \times 10^{-35}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H^+]^2 = (6,90 \times 10^{-7}) (6,31 \times 10^{-11})^2 = 2,75 \times 10^{-27}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} [H^+] = (4,77 \times 10^{-13}) (6,31 \times 10^{-11}) = 3,01 \times 10^{-23}$$

$$K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6} = 2,63 \times 10^{-23}$$

$$\Sigma = D = 5,64 \times 10^{-23}$$

EXEMPLO 5, *continua*

A pH = 10,20:

$$\alpha_6 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{D} = \frac{2,63 \times 10^{-23}}{5,64 \times 10^{-23}} = 0,466$$

% Y^{4-} = 46,6 %

VALORES DE α_6 EM

FUNÇÃO DO pH

$$\alpha_6 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

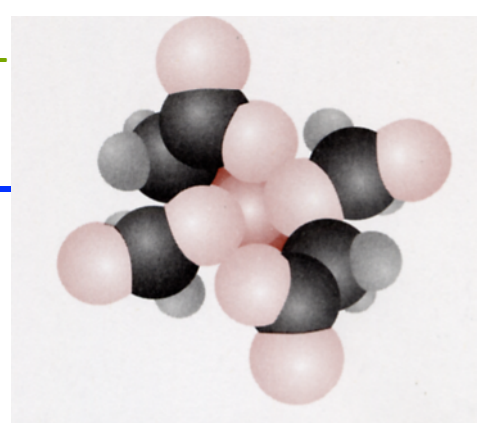
$$\alpha_6 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{D}$$

$$D = [H^+]^6 + K_{a1} [H^+]^5 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^4 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}$$

pH	α_6
0,0	$1,29 \times 10^{-23}$
1,0	$1,81 \times 10^{-18}$
2,0	$3,25 \times 10^{-14}$
3,0	$2,51 \times 10^{-11}$
4,0	$3,61 \times 10^{-9}$
5,0	$3,54 \times 10^{-7}$
6,0	$2,25 \times 10^{-5}$
7,0	$4,80 \times 10^{-4}$
8,0	$5,39 \times 10^{-3}$
9,0	$5,21 \times 10^{-2}$
10,0	0,355
11,0	0,846
12,0	0,982
13,0	0,988
14,0	1,000

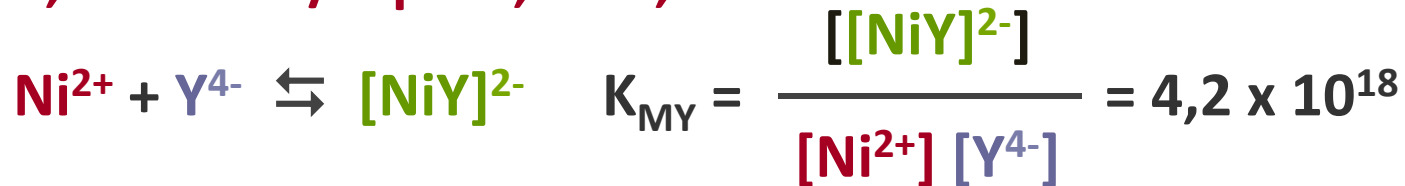


EXERCÍCIO: calcule α_6 para outro pH.



EXEMPLO 6

CALCULE A CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO Ni^{2+} NUMA SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DO COMPLEXO $[NiY]^{2-}$ IGUAL A 0,0150 mol/L pH 3,0 E 8,0.



a concentração de equilíbrio do complexo é igual a concentração analítica do complexo menos o que é perdido por dissociação

$$[[NiY]^{2-}] = 0,0150 - [Ni^{2+}] \cong 0,0150 \text{ mol/L}$$

$$[Ni^{2+}] \ll 0,0150; \text{ complexo é bastante estável, } K_{MY} \cong 10^{18}$$

o complexo é a única fonte de Ni^{2+} e EDTA:

$$[Ni^{2+}] = C_T = \underbrace{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}_{\text{EDTA não complexado}}$$

EXEMPLO 6, continua

$$K'_{\text{NiY}} = \alpha_6 K_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] C_T}$$

→ A pH = 3,0; $\alpha_6 = 2,51 \times 10^{-11}$ (exercício anterior)

$$K'_{\text{MY}} = (2,51 \times 10^{-11}) (4,2 \times 10^{18}) = \frac{0,0150}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 1,05 \times 10^8$$

$[\text{Ni}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($\ll 0,0150 \text{ mol/L}$, aproximação válida!!!)

→ A pH = 8,0; $\alpha_6 = 5,39 \times 10^{-3}$

$K'_{\text{MY}} = 2,26 \times 10^{16}$; a constante condicional é bem maior; complexo é mais estável; deve haver menos Ni^{2+} livre no equilíbrio

$[\text{Ni}^{2+}] = 8,1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

EXEMPLO 7



CALCULE A CONCENTRAÇÃO DE Ni^{2+} EM UMA SOLUÇÃO PREPARADA PELA MISTURA DE 50,00 mL DE SOL. DE Ni^{2+} 0,0300 mol/L COM 50,00 mL DE SOL. DE EDTA 0,0500 mol/L. A SOLUÇÃO FOI TAMPONADA A pH 3,00.

$$C_{[\text{NiY}]^{2-}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0300 \text{ mmol/mL}}{100,00 \text{ mL}} = 0,0150 \text{ mol/L}$$

$$[[\text{NiY}]^{2-}] = C_{[\text{NiY}]^{2-}} - [\text{Ni}^{2+}] = 0,0150 - [\text{Ni}^{2+}] \cong 0,0150 \text{ mol/L}$$

excesso de EDTA!!

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0300 \text{ mmol/mL}}{100,00 \text{ mL}}$$
$$= 0,010 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{T}} = C_{\text{EDTA}} = 0,0100 \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 7, *continua*



$$K'_{\text{NiY}} = \alpha_6 K_{\text{NiY}} = \frac{[[\text{NiY}]^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] C_T}$$

a pH = 3,00; $\alpha_6 = 2,51 \times 10^{-11}$

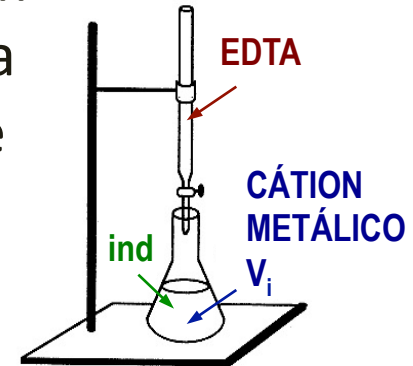
$$K'_{\text{NiY}} = \alpha_6 K_{\text{NiY}} = \frac{0,0150}{[\text{Ni}^{2+}] 0,0100} = 2,51 \times 10^{-11} \times 4,2 \times 10^{18}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

cátion metálico complexa outros ligantes

- nas **titulações** de cátions metálicos com **EDTA**, em geral mantem-se um pH elevado para liberar uma quantidade apreciável de Y^{4-} (forma complexante do EDTA)
- muitos cátions formam precipitados (óxidos hidratados) quando o pH aumenta
- um **complexante auxiliar** é então usado para manter o cátion em solução
- o agente auxiliar deve ser forte o suficiente para evitar que o cátion precipite como hidróxido ou óxido hidratado, mas fraco o suficiente para liberar o cátion metálico, quando o EDTA é adicionado



EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO –

cátion metálico complexa outros ligantes

POR EXEMPLO: Zn^{2+} é titulado com EDTA em meio NH_3/NH_4^+

- efeito tampão: assegurar o pH apropriado para a titulação com EDTA
- amônia complexa Zn^{2+} evitando a formação do hidróxido de zinco, pouco solúvel



- a solução também contém outras espécies que devem ser levadas em consideração no cálculo de pZn:



- **inconveniente:** diminuição da variação de pM na região do p.e. com o aumento da concentração do complexante auxiliar

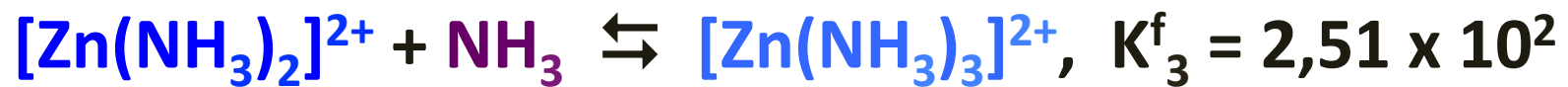
EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

Discutir cálculo de $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$, $[\text{Zn}^{2+}]$, ou pZn em 3 sistemas:

- **Ex.8:** $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_3$ (C_{NH_3} fixa e conhecida): *amonía é o ligante*
- **Ex.9:** $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (com tampões a diferentes pHs): *ligante hidrolisa; considerar equilíbrio ácido-base da amonía*
- **Ex.10:** $\text{Zn}^{2+}/\text{EDTA}/\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (pH fixo/ C_{EDTA} variável): *metal complexa outro ligante; considerar equilíbrios ácido-base da amonía e do EDTA*

EXEMPLO 8 – sistema Zn^{2+}/NH_3

Calcule a **fração molar** de Zn^{2+} não complexado em soluções contendo concentrações livres de NH_3 0,01; 0,1 e 1 mol/L . Os valores de $\log K^f$ para as espécies $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ contendo de 1 a 4 ligantes são: 2,27; 2,34; 2,40 e 2,05.



$$\beta^f_1 = K^f_1 = 1,86 \times 10^2$$

$$\beta^f_2 = K^f_1 K^f_2 = (1,86 \times 10^2)(2,19 \times 10^2) = 4,07 \times 10^4$$

$$\beta^f_3 = K^f_1 K^f_2 K^f_3 = (1,86 \times 10^2)(2,19 \times 10^2)(2,51 \times 10^2) = 1,02 \times 10^7$$

$$\beta^f_4 = K^f_1 K^f_2 K^f_3 K^f_4 = (1,86 \times 10^2)(2,19 \times 10^2)(2,51 \times 10^2)(1,12 \times 10^2) = 1,15 \times 10^9$$

EXEMPLO 8 – *calc. fração molar*

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{\text{Zn}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4}$$

- para $[\text{NH}_3] = 0,01$ mol/L:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + (1,86 \times 10^2)0,01 + (4,07 \times 10^4)0,01^2 + (1,02 \times 10^7)0,01^3 + (1,15 \times 10^9)0,01^4}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 0,0349$$

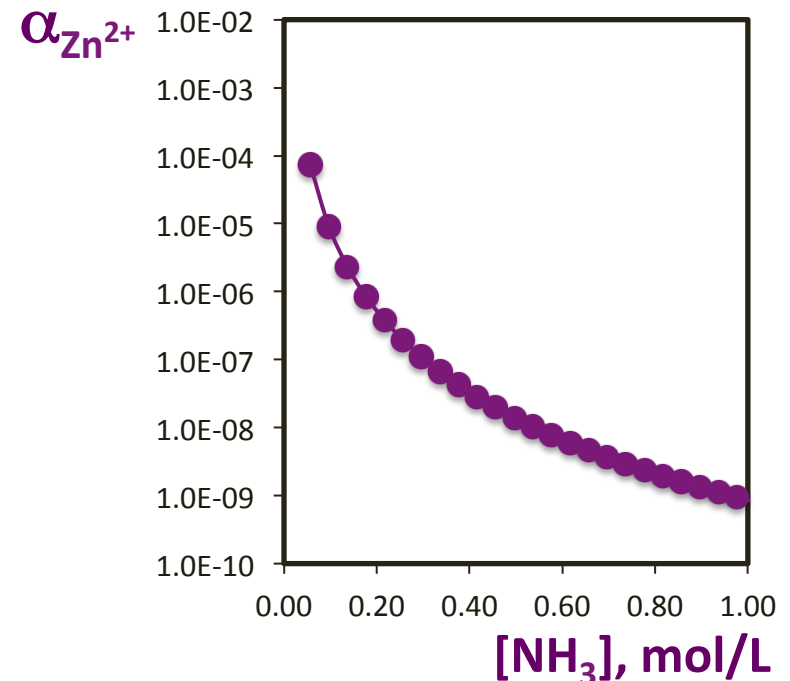
De forma semelhante:

- para $[\text{NH}_3] = 0,1$ mol/L:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 7,97 \times 10^{-6}$$

- para $[\text{NH}_3] = 1$ mol/L:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 8,63 \times 10^{-10}$$



EXEMPLO 9 - *sistema* $Zn^{2+}/NH_3/NH_4^+$

Para uma série de tampões contendo NH_3 ($pK_b = 4,75$) e NH_4^+ na concentração total de $0,10 \text{ mol/L}$ e $ZnSO_4$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, calcule a **concentração de equilíbrio de Zn^{2+}** nos **pHs 8, 9, 10 e 11**.



equação de balanço de massas

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$C_T = [NH_3] + [NH_4^+] = 0,10 \text{ mol/L}$$

A **pH = 8**, $pOH = 14 - 8 = 6$; portanto, **$[OH^-] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$**

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{K_b}{[OH^-]} = 1,78 \times 10^{-5} / 1 \times 10^{-6} = 17,8$$

$$[NH_3] + ([NH_3] \times 17,8) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = 0,00532 \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 9 – *calc. fração molar*

A pH = 8, [NH₃] = 0,00532 mol/L

- calcular α como no exemplo anterior

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + (1,86 \times 10^2)0,00532 + (4,07 \times 10^4)0,00532^2 + (1,02 \times 10^7)0,00532^3 + (1,15 \times 10^9)0,00532^4}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \mathbf{0,178}$$

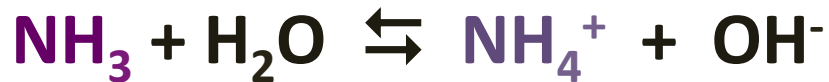
$C_{\text{Zn}} = 1,00 \times 10^{-3}$ mol/L, enunciado do problema

$$\mathbf{[Zn^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}} = 0,178 \times 1,00 \times 10^{-3}}$$

$$\mathbf{[Zn^{2+}] = 1,78 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

EXEMPLO 9, *continua*

- demais pHs são calculados de forma semelhante



	pH 9	pH 10	pH 11
↑ [NH ₃]	0,0360 mol/L	0,0849 mol/L	0,0983 mol/L
↓ α _{Zn²⁺}	4,06 x 10 ⁻⁴	1,51 x 10 ⁻⁵	8,54 x 10 ⁻⁶
↓ [Zn ²⁺]	4,06 x 10 ⁻⁷ mol/L	1,51 x 10 ⁻⁸ mol/L	8,54 x 10 ⁻⁹ mol/L

EXERCÍCIO: calcule a [Zn²⁺] para os demais pHs e verifique se estão de acordo com os valores tabelados.

EXEMPLO 10 – *sistema $Zn^{2+}/NH_3/NH_4^+/EDTA$*

Calcule o **pZn** para a adição de 49,90; 50,00 e 50,10 mL de EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L a 50,00 mL de solução de $ZnSO_4$ a $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L, tamponada a pH 10 (*tampão do exemplo anterior*).

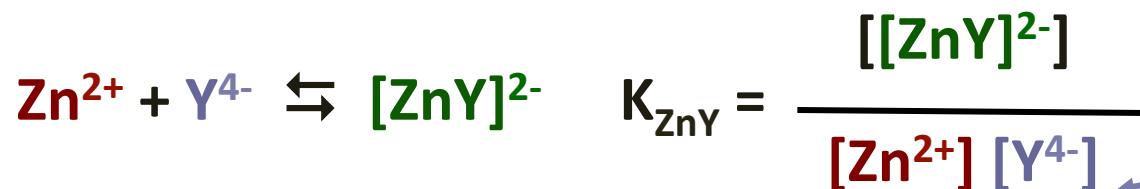
Tampão:

$$pH = 10$$

$$C_T (\text{tampão } NH_3/NH_4^+) = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3] = 0,0849 \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 10 – *calc. cte condicional*



$$K'_{\text{ZnY}} = \alpha_6 K_{\text{ZnY}} = \frac{[[\text{ZnY}]^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] C_{\text{EDTA}}} \quad \text{onde } \alpha_6 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_{\text{EDTA}}}$$

E na presença do complexante auxiliar (NH_3):

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_6 \alpha_{\text{Zn}^{2+}} K_{\text{ZnY}} = \frac{[[\text{ZnY}]^{2-}]}{C_{\text{Zn}} C_{\text{EDTA}}} \quad \text{onde } \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{\text{Zn}}}$$

K''_{ZnY} é a **CONSTANTE CONDICIONAL** válida num determinado pH e para uma determinada concentração do ligante auxiliar

EXEMPLO 10 – *calc. cte condicional*

A pH 10:

$$\alpha_6 = 0,355 \text{ (fixo nesse pH)}$$

Para $[\text{NH}_3] = 0,0849 \text{ mol/L}$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,51 \times 10^{-5} \text{ (fixo nessa concentração de ligante)}$$

$$\log K_{\text{ZnY}} = 16,5$$

$$K_{\text{ZnY}} = 3,16 \times 10^{16}$$

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_6 \alpha_{\text{Zn}^{2+}} K_{\text{ZnY}} = \frac{[[\text{ZnY}]^{2-}]}{C_{\text{Zn}} C_{\text{EDTA}}}$$

$$K''_{\text{ZnY}} = 0,355 \times 1,51 \times 10^{-5} \times 3,16 \times 10^{16}$$

$$= 1,70 \times 10^{11} \text{ (válida a pH 10 e em } [\text{NH}_3] \text{ igual a } 0,0849 \text{ mol/L)}$$

EXEMPLO 10 – *calc. conc. analítica*

50,00 mL Zn^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L
Adição de 49,90 mL EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L } *excesso de Zn^{2+}*

$$C_{Zn} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL} - 49,90 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}}{(50,00 + 49,90) \text{ mL}}$$
$$= 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 1,51 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn}}$$

$$[Zn^{2+}] = 1,51 \times 10^{-5} \times 1,00 \times 10^{-6} = 1,51 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$pZn = 10,82$$

EXEMPLO 10 – *calc. conc. analítica*

50,00 mL Zn^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L

Adição de 50,00 mL EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L

quantidade estequiométrica do complexo é formada

$$[[\text{ZnY}]^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}}{(50,00 + 50,00) \text{ mL}}$$

$$= 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Zn}} = C_{\text{EDTA}}$$

$$C_{\text{Zn}}^2 = 5,00 \times 10^{-4} / 1,70 \times 10^{11}$$

$$C_{\text{Zn}} = 5,43 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_6 \alpha_{\text{Zn}^{2+}} K_{\text{ZnY}} = \frac{[[\text{ZnY}]^{2-}]}{C_{\text{Zn}} C_{\text{EDTA}}}$$

$$K''_{\text{ZnY}} = 1,70 \times 10^{11}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,51 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{\text{Zn}}}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,51 \times 10^{-5} \times 5,43 \times 10^{-8} = 8,20 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pZn} = 12,09$$

EXEMPLO 10 – *calc. conc. analítica*

50,00 mL Zn^{2+} $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L

Adição de 50,10 mL EDTA $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L

excesso de EDTA

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{50,10 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}}{(50,00 + 50,10) \text{ mL}} = 9,99 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[[\text{ZnY}]^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}}{(50,00 + 50,10) \text{ mL}} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_6 \alpha_{\text{Zn}^{2+}} K_{\text{ZnY}} = \frac{[[\text{ZnY}]^{2-}]}{C_{\text{Zn}} C_{\text{EDTA}}}$$

$$C_{\text{Zn}} = \frac{5,00 \times 10^{-4}}{1,70 \times 10^{11} / 9,99 \times 10^{-7}} = 2,95 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$K''_{\text{ZnY}} = 1,70 \times 10^{11}$$

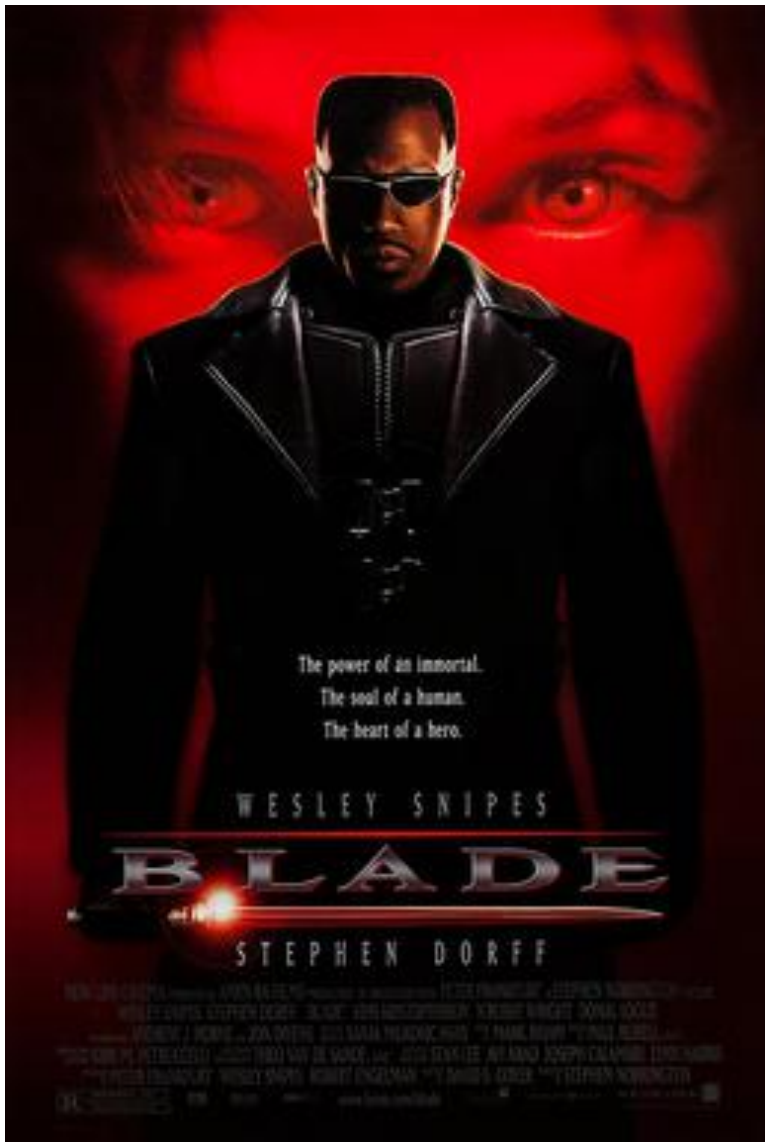
$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,51 \times 10^{-5} \times 2,95 \times 10^{-9} = 4,45 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,51 \times 10^{-5}$$

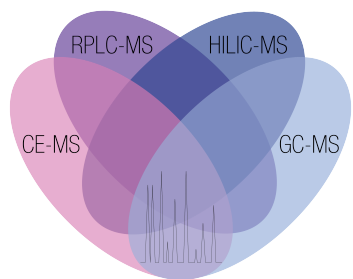
$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{\text{Zn}}}$$

pZn = 13,35

EDTA & VAMPIROS



BLADE is a 1998 American superhero film directed by Stephen Norrington and written by David S. Goyer based on the **Marvel Comics** superhero of the same name. It is the first part of the Blade film series. The film stars **Wesley Snipes** in the title role with Stephen Dorff, Kris Kristofferson and N'Bushe Wright in supporting roles. In the film, **Blade** is a **Dhampir**, a human with vampire strengths, but not their weaknesses, who protects humans from vampires.



Centro de Estudos de
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química
Universidade de São Paulo