



Equilíbrios de Complexação

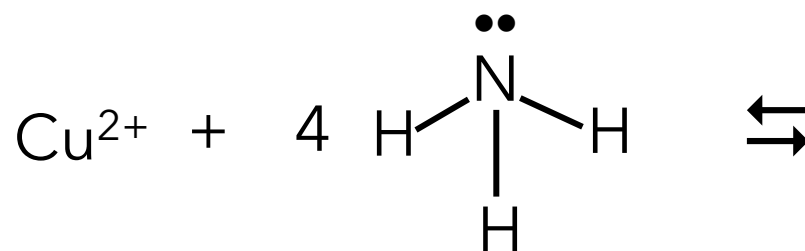
Fundamentos de Química Analítica

DQ-FFCLRP-USP

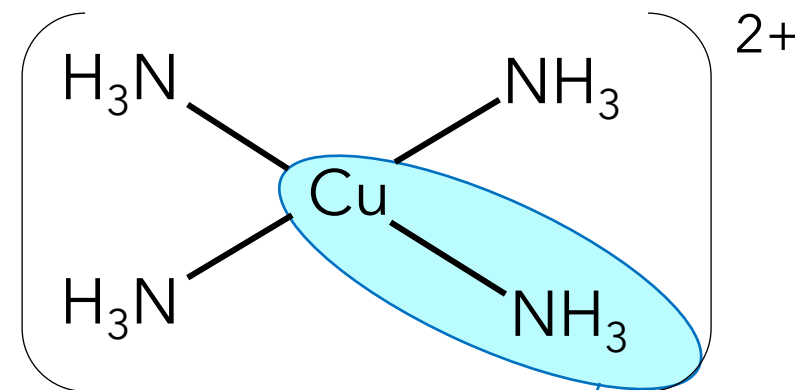
Profa. Márcia Veiga

Compostos de coordenação ou complexos

São espécies químicas (catiônicas, aniônicas ou neutras) formadas através de ligações covalentes entre átomos contendo elétrons livres (ligantes) e um metal central com orbitais não ocupados.



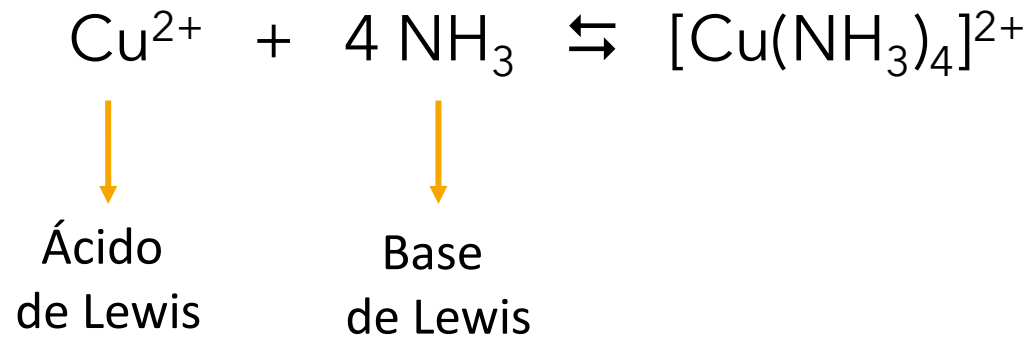
Azul claro



Azul escuro



Ligações dativas ou de coordenação ocorrem quando um **ácido de Lewis** (um receptor de elétrons) recebe um par de elétrons de uma **base de Lewis** (um doador de elétrons), para formar um aduto.



Ligantes são íons ou moléculas capazes de doar pares de elétrons - são bases de Lewis. Por sua vez, o íon metálico central atua como ácido de Lewis.

Ácido de Lewis: receptor de pares de elétrons

Base de Lewis: doador de pares de elétrons

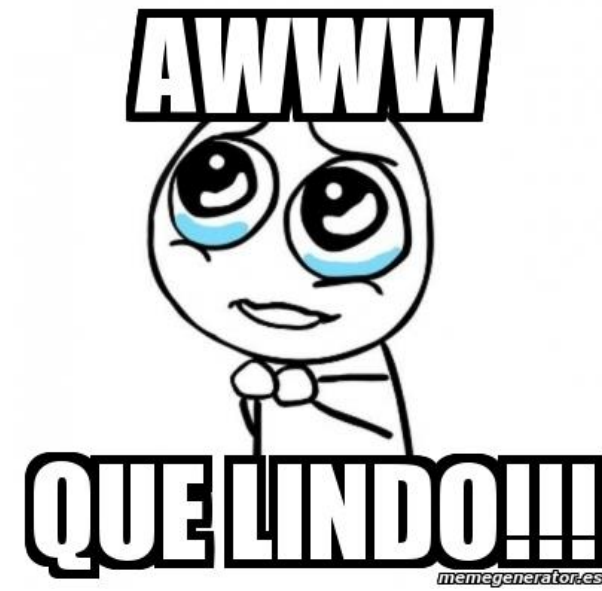
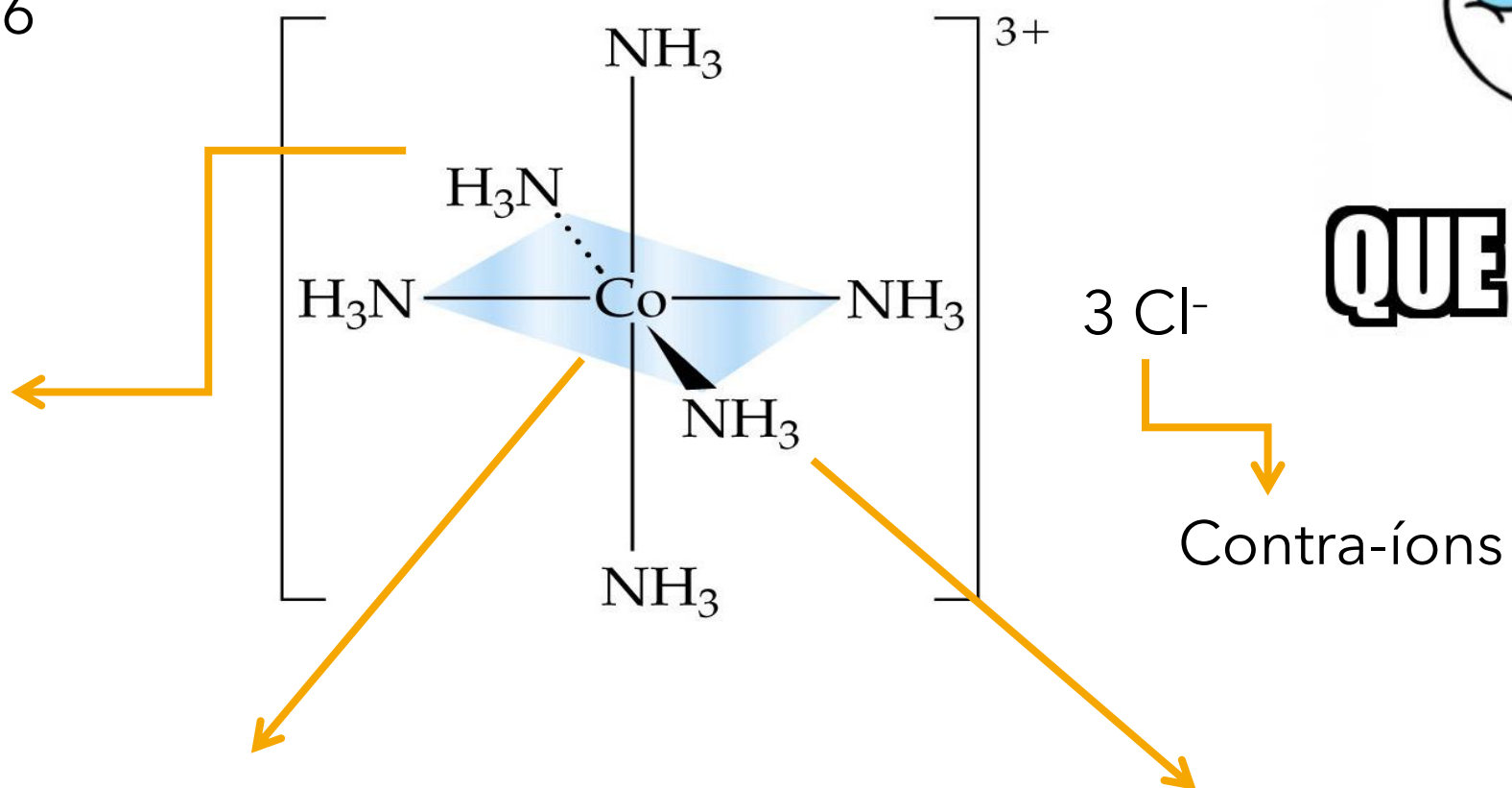


Número de
Coordenação: 6

Esfera de
coordenação

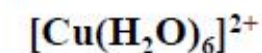
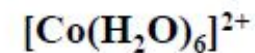
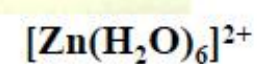
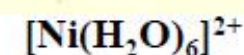
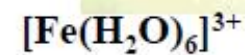
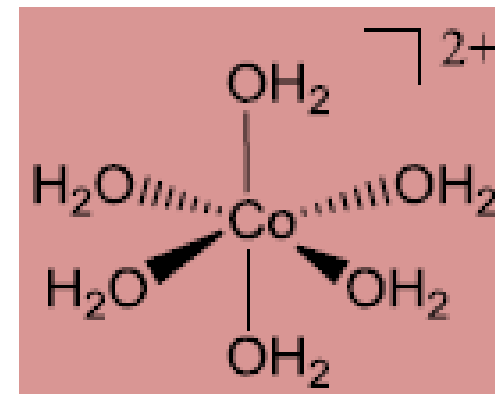
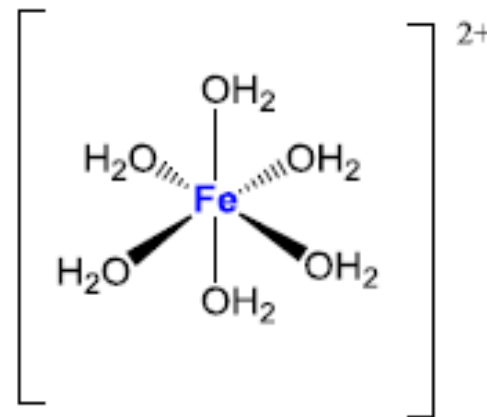
Íon metálico central

Ligantes Amônia



Características

- Complexos com metais de transição em geral apresentam grande diversidade de **cores**, em decorrência de suas estruturas eletrônicas e geométricas.
- Estado de oxidação: orbitais parcialmente preenchidos.
- Absorvem luz visível!!





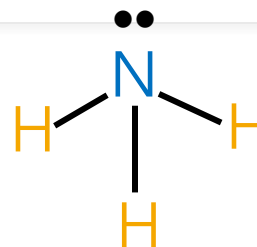
AZUL
TEMPO SECO

ROSA
TEMPO ÚMIDO

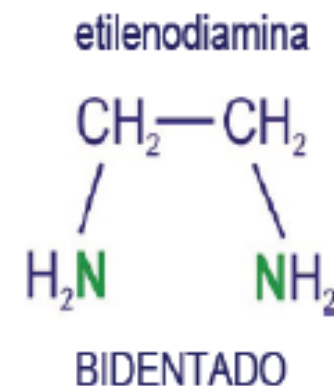
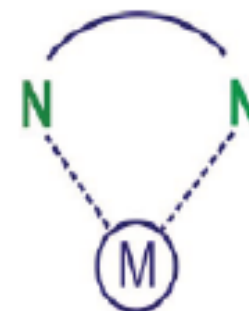
Ligantes



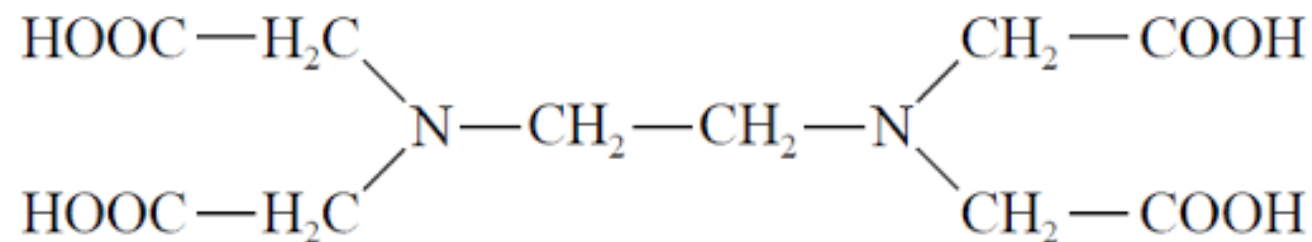
Monodentados: H_2O , OH^- , Cl^- , NH_3



Bidentados: etilenodiamina (en), DMG



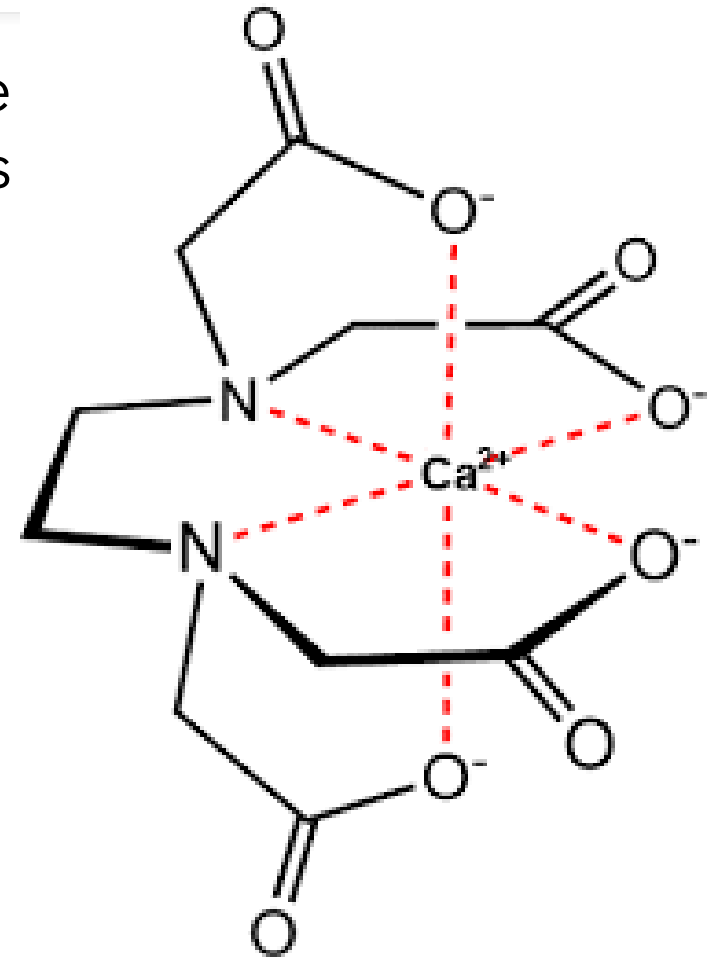
Polidentados: EDTA, DTPA



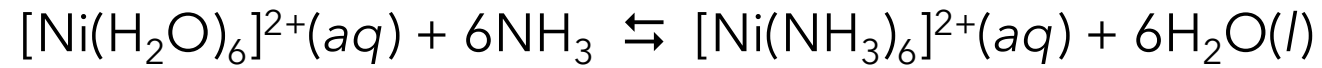
O efeito quelato

São ligantes multidentados e são termodinamicamente mais estáveis do que os complexos formados com os ligantes monodentados

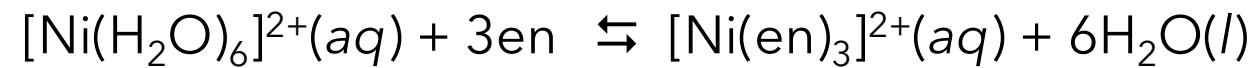
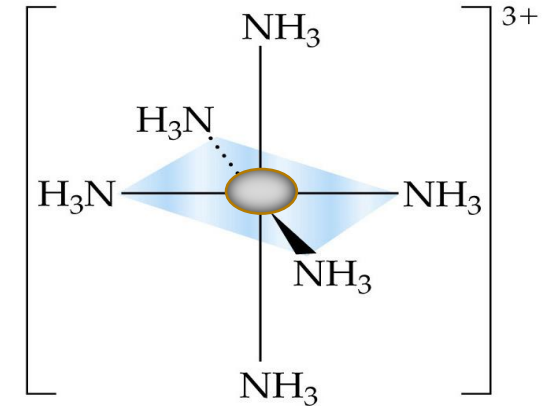
Derivado da palavra grega chele (garra ou pinça)



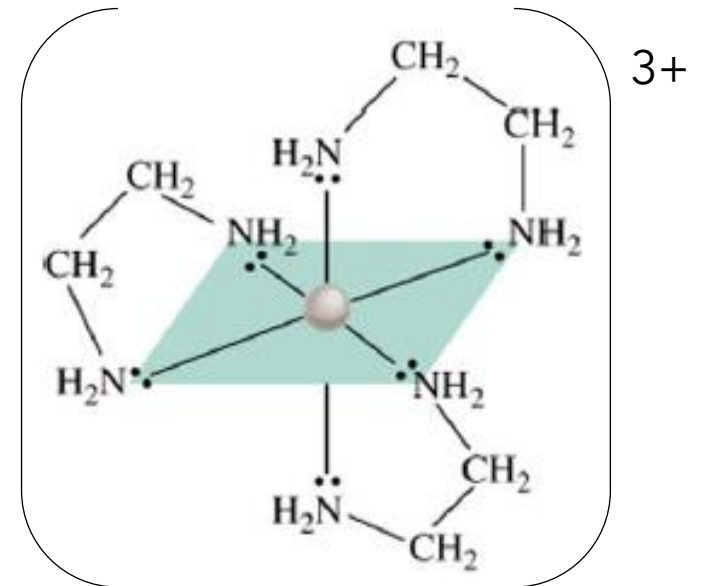
Estabilidade dos quelatos

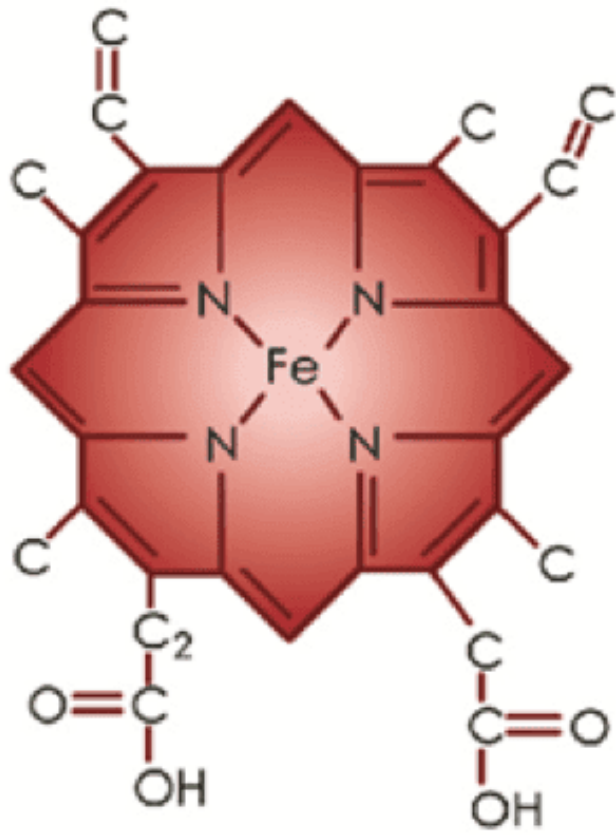


$$K_f = 4 \times 10^8$$

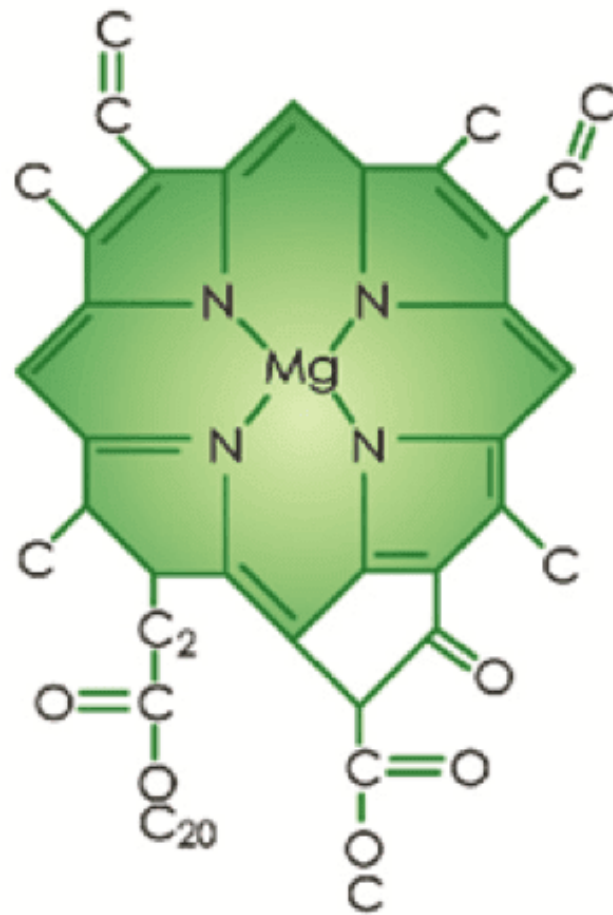


$$K_f = 2 \times 10^{18}$$





HEMOGLOBINA



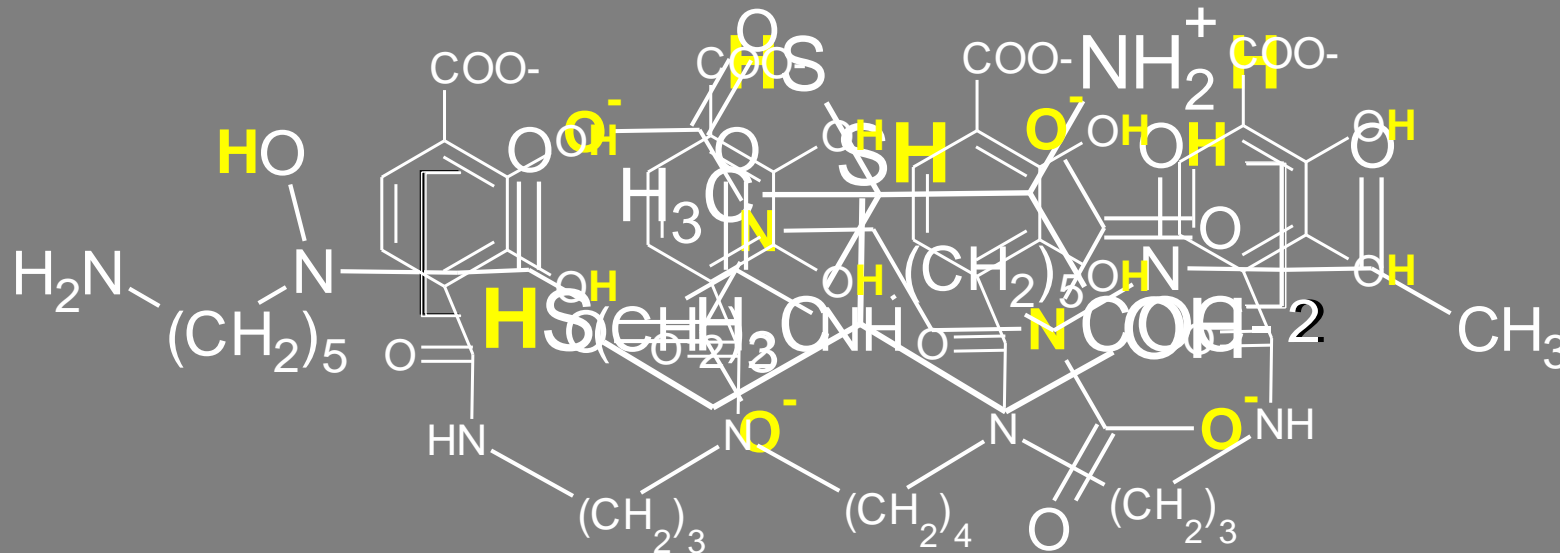
CLOROFILA

Efeito
quelato nos
sistemas
biológicos



Agentes sequestradores: são agentes quelantes que são usados para a remoção de íons metálicos não necessários

Ligante	Nome usual	Íons metálicos coordenantes
2,3-dimercapto-1-propanol	Demercaprol, BAL	Hg ²⁺ , As ³⁺ , Sb ³⁺ , Ni ²⁺
Ácido D-2-amino-3-mercaptopropanoico	D-penicilamina	Cu ²⁺ , Hg ²⁺
etilenodiaminotetraacetato	EDTA	Ca ²⁺ , Pb ²⁺
Deferrioxamino B	DFO, desferal	Fe ³⁺ , Al ³⁺
3,4,3-LICAMC		Pu ⁴⁺



Nomenclatura básica

Complexos catiônicos e neutros:

(Número+Nome dos Ligantes)Nome do metal(número de oxidação)

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - hexaaquaníquel(II)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - diamimprata(I)

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ - *tris*(etilenodiamina)cobalto(III)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - pentacarbonilferro(0)

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ - *cis ou trans*-diamimdicloroplatina(II)

$[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ - *bis*(dimetilgloximato)níquel(II)

Complexos aniônicos:

(Número+Nome dos Ligantes)Prefixo do metal+ATO(número de oxidação)

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ - hexanitrocobaltato(III)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - hexacianoferrato(III)

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ - tetra-hidroxizincato(II)

$[\text{Eu}(\text{acac})_4]^-$ - *tetrakis*(acetilacetonato)europato(III)

$[\text{NbO}(\text{ox})_2]^-$ - *bis*(oxalato)oxoniobato(V)

$[\text{AuCl}_4]^-$ - tetracloroaurato(III)

Aplicações em Química Analítica



Separações/Identificações

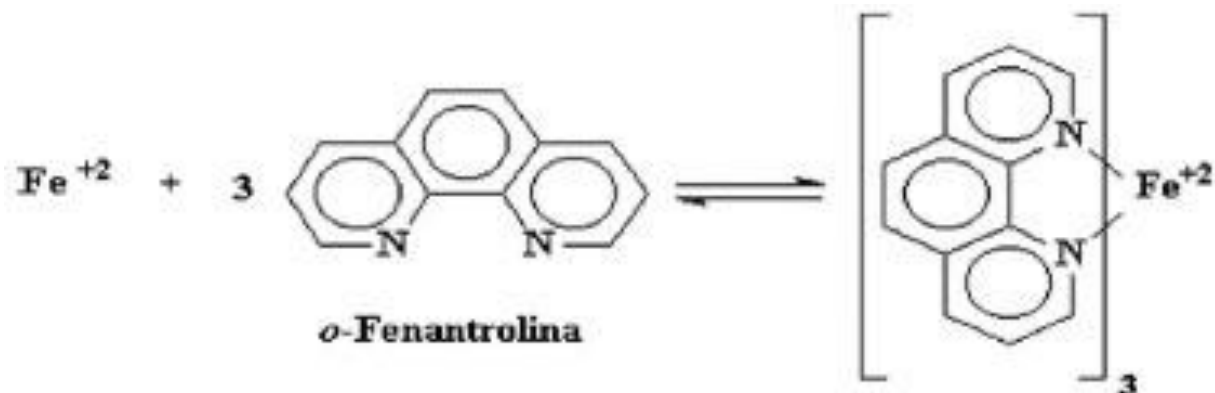
Bi^{3+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} por adição de NH_3 : $\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ irá pptar enquanto Cd e Cu formarão amin complexos $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Fe^{3+} com SCN^- : $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$

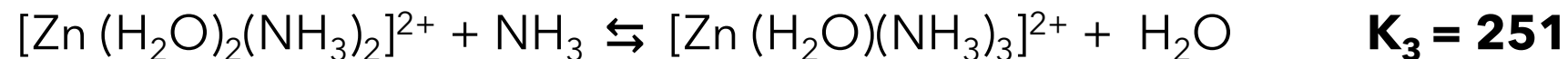
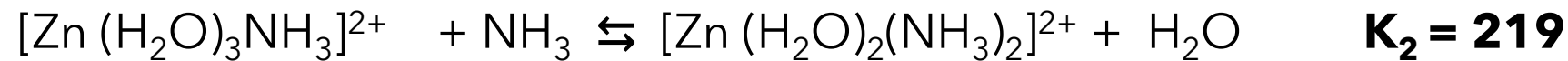
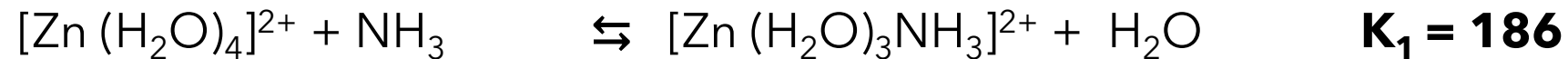
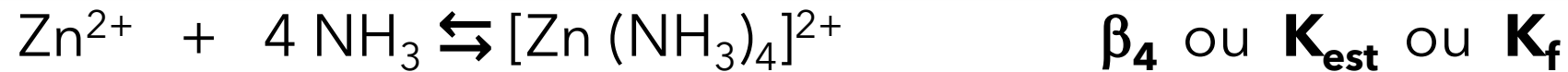
Titulações complexométricas

Determinação da dureza de água por titulação com EDTA: Cálcio e Magnésio

Titulações espectrofotométricas



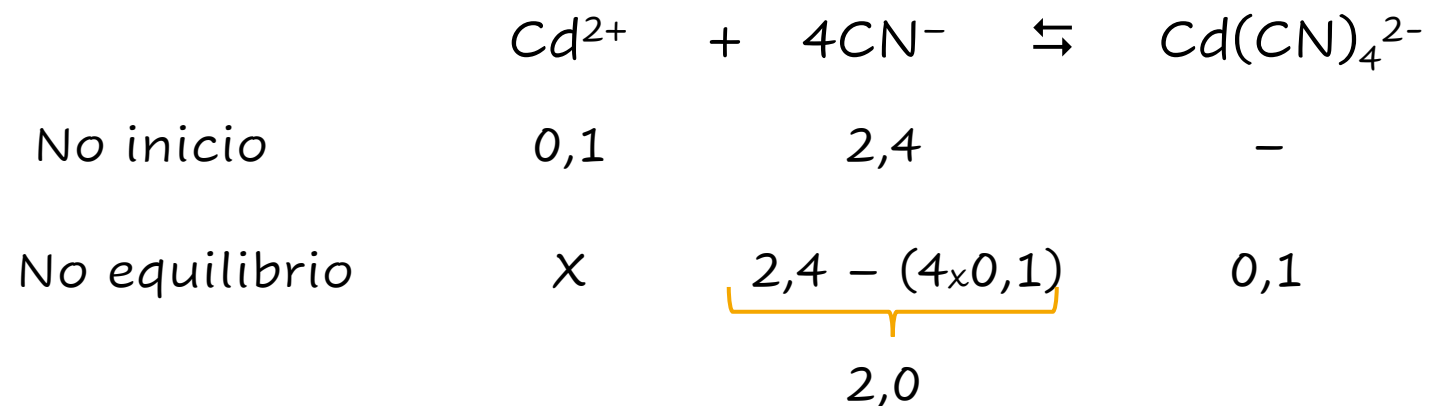
Equilíbrios envolvendo íons complexos



$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,1 \times 10^9 = \beta_4 = K_{\text{est}} = K_f$$

Calcular a concentração de Cd^{2+} em uma solução obtida ao se dissolver 2,4 moles de KCN e 0,1 mol de $Cd(NO_3)_2$ em água pura para se obter 1 L de solução.

$$K_f = 7,1 \times 10^{18}$$



$$K_f = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][CN^-]^4} \quad 7,1 \times 10^{18} = \frac{[0,1]}{[Cd^{2+}][2,0]^4}$$

$$[Cd^{2+}] = 8,8 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$$