

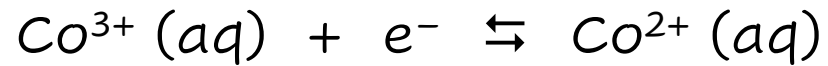
EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO

Química Analítica Avançada

Profa. Márcia Veiga

Considerações:

1. Valências anômalas são estabilizadas na formação do complexo



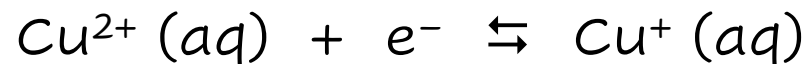
+



2. Aumenta-se a força de certos ácidos:

H_3BO_3 em água é extremamente fraco; com a adição de álcool hexaidro $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6 \rightarrow$ aumenta a acidez do ácido bórico, pode-se, inclusive titulá-lo com NaOH .

3. Certos íons tornam-se fortes oxidantes:



+



-Um complexo é o resultado da associação de duas ou mais espécies, uma das quais (ligante) cede pares de elétrons (**base de Lewis**) e a outra, geralmente um íon metálico, os aceita para completar sua configuração eletrônica (**ácido de Lewis**).

-Ligantes monodentados (NH_3 , I^- , CN^-) ocupam somente uma posição de coordenação e dão origem a **complexos de adição**.

-Quando o ligante ocupa duas ou mais posições de coordenação (etilenodiamina, oxina, dimetilglioxima, etc) o complexo resultante é um **quelato**.

-Os quelatos neutros se caracterizam por sua baixa solubilidade e alta solubilidade em solventes orgânicos. Os quelatos carregados positivamente ou negativamente são solúveis em água e são empregados em processo de mascaramento.

Equilíbrio



$$K_f = \frac{a_{ML}}{a_M \times a_L}$$

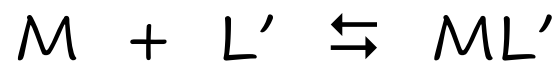
$$K_{diss} = \frac{a_M \times a_L}{a_{ML}} = \frac{1}{K_f}$$

Estabilidade dos quelatos



↑
monodentado

$$K_f = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4} = 10^{11}$$



↑
polidentado

$$K_f = \frac{[ML']}{[M][L']} = 10^{11}$$

$$\frac{[M]}{[ML]}$$

Se K_f de ambos complexos são iguais e a concentração do ligante é 10^{-2} M nos dois casos, a relação entre o metal livre e o complexo é a mais importante!

A concentração do metal livre é muito menor no caso do complexo com ligante polidentado.


$$K_f = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$$

$$\frac{[M]}{[ML_4]} = \frac{1}{K_f [L]^4}$$

$$\frac{[M]}{[ML_4]} = \frac{1}{10^{11} (10^{-2})^4} = 10^{-3}$$

$$K_f = \frac{[ML']}{[M][L']}$$

$$\frac{[M]}{[ML']} = \frac{1}{K_f [L']}$$

$$\frac{[M]}{[ML']} = \frac{1}{10^{11} \times 10^{-2}} = 10^{-9}$$


Distribuição das espécies

$$\beta_0 = \frac{[M]}{C_M} \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{C_M} \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{C_M}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2} \quad \beta_1 = \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2}$$

$$\beta_2 = \frac{K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2}$$

$$D = 1 = K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + K_1K_2K_3[L]^3 + \dots + K_1K_2K_3\dots K_n[L]^n$$

Aplicações

A partir da concentração do ligante em equilíbrio (L), e da concentração total do íon metálico presente, C_M , podemos calcular a concentração de todas as espécies presentes.

$$[M] = \beta_0 C_M;$$

$$[ML] = \beta_1 C_M;$$

$$[ML_5] = \beta_5 C_M;$$

Distribuição das espécies no equilíbrio em função da concentração do ligante.

$\uparrow [L]$

\uparrow número de coordenação

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

$$\beta_M = \frac{\frac{[ML]}{K_f[L]}}{[ML] \left\{ \frac{K_f[L] + 1}{K_f[L]} \right\}}$$

$$\beta_M = \frac{1}{K_f[L] + 1}$$

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{C_M}$$

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[ML] \left\{ \frac{K_f[L] + 1}{K_f[L]} \right\}}$$

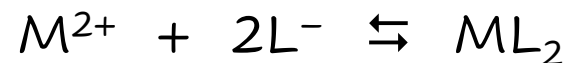
$$\beta_{ML} = \frac{K_f[L]}{K_f[L] + 1}$$

Influência do pH na formação de complexos

A maioria dos agentes formadores de complexos (bases de Lewis), são ligantes provenientes de sais de ácidos fracos, ou seja, são bases de Brønsted e, portanto, são afetados pelo pH da dissolução.

Ex.: NH_3 , CN^- e EDTA

Para ligantes com Cl^- , SCN^- o pH não tem influência na dissolução dos complexos que formam.



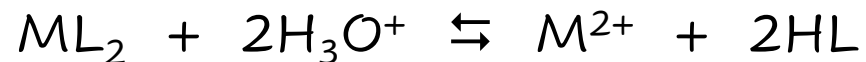
$$K_f = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]^2}$$

Onde L^- é um ânion procedente de um ácido fraco cuja constante de dissociação é



$$K_a = \frac{[L^-][H_3O^+]}{[HL]}$$

Na prática, a reação efetiva de dissociação do complexo é



Quanto maior for a $[H_3O^+]$ a dissolução do complexo é favorecida

Balanço de massa: $2[M^{2+}] = [L^-] + [HL]$

Do equilíbrio de dissociação ácida temos

$$[HL] = \frac{[L^-][H_3O^+]}{K_a}$$

Substituindo no balanço de massa:

$$2[M^{2+}] = [L^-] + \frac{[L^-][H_3O^+]}{K_a}$$

$$2[M^{2+}] = [L^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)$$

Elevando todos os membros ao quadrado:

$$2[M^{2+}]^2 = [L^-]^2 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2$$

Do equilíbrio de formação de complexos:

$$[L^-]^2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}]K_f}$$

$$4[M^{2+}]^2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}]K_f} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2$$

$$[M^{2+}]^3 = \frac{[ML_2]}{4K_f} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2$$

Se $[ML_2] = C_{ML_2}$ $C =$ concentração analítica

$$[M^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{C_{ML_2}}{4K_f} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2}$$

Se o complexo for 1:1

$$[M^{2+}] = \sqrt{\frac{C_{ML2}}{4K_f} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)}$$

Equação genérica:

$$[M^{2+}] = \sqrt{x+1} \sqrt{\frac{C_{ML2}}{x^2 K_f} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^x}$$

Se $pH > pK_a \therefore \frac{[H_3O^+]}{K_a}$ é desprezível

Se $pH < pK_a$ a influência pH é significativa