

AULA 9

EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

OBJETIVOS

- ✓ Definir ligantes mono e polidentados.
- ✓ Definir complexo.
- ✓ Definir ácido e base de Lewis.
- ✓ Compreender o equilíbrio envolvido em uma reação de complexação.
- ✓ Determinar as concentrações das espécies em equilíbrio.
- ✓ Definir e determinar fração das espécies e coeficientes de reações paralelas.
- ✓ Definir e determinar constante global e constante condicional.

COMPLEXOS METÁLICOS

Os átomos dos metais apresentam configurações eletrônicas com poucos elétrons de valência e alguns orbitais vazios. Quando o átomo de um metal perde os seus elétrons de valência, transformando-se em um íon, pode ligar-se a outro íon formando ligações de natureza iônica. Porém, seus orbitais vazios podem receber pares de elétrons de uma outra espécie, que os tenha disponíveis, resultando em uma ligação covalente.

Assim, a formação de um **complexo** se dá pelo compartilhamento de pares de elétrons entre um íon metálico e uma espécie capaz de fornecer esses elétrons. Essa reação pode ser tratada segundo a teoria ácido-base de Lewis.

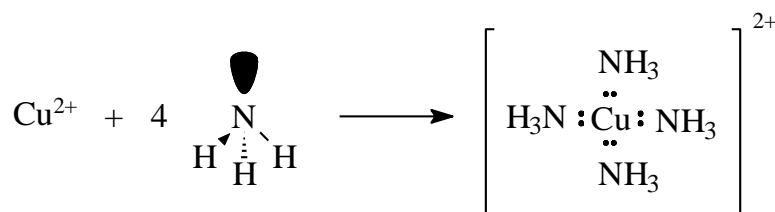
Teoria de Lewis

Ácidos são espécies receptoras de pares de elétrons e bases são espécies doadoras de pares de elétrons. Essa definição inclui as reações de formação de complexos na categoria das reações ácido-base.

Na formação do complexo o íon metálico age como um ácido de Lewis, recebendo o par de elétrons, e a espécie que os fornece, ou seja o ligante, age como uma base de Lewis.

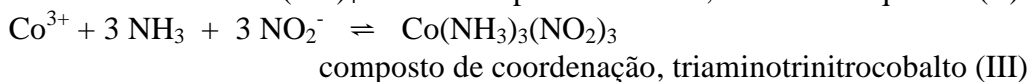
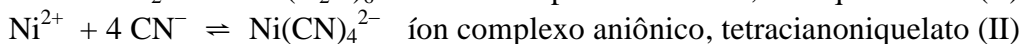
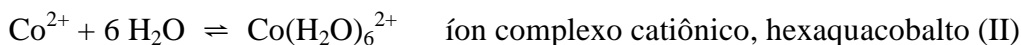
Por exemplo, na reação entre o íon cobre (II), Cu^{2+} , e as moléculas de amônia,

NH₃,



cada NH₃ atua como uma base de Lewis e contribui com o seu par de elétrons isolado para a formação de uma ligação covalente coordenada que une o nitrogênio ao cobre. O complexo resultante consiste, portanto, de 4 moléculas de amônia coordenadas ao íon central cobre (II), Cu²⁺.

Se o produto dessa reação for um composto neutro, ele é denominado **composto de coordenação**, caso contrário é um **íon complexo**, catiônico ou aniônico.



O íon metálico com orbitais disponíveis é denominado **íon central** e a espécie que fornece elétrons é o **ligante**. Para uma espécie agir como ligante deve ter, pelo menos, um par de elétrons livres como por exemplo, a água, a amônia, NH₃, o íon cianeto, CN⁻, o íon tiocianato, SCN⁻.

A maior parte dos complexos de interesse analítico são **mononucleares**, isto é, têm apenas um íon central por fórmula, como nos exemplos anteriores. No entanto, existem também compostos **polinucleares**, como o triiodoargentato (I), Ag₂I₃⁻, di-μ-hidroxo-bis[tetraaqua]ferro (III), [Fe₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺, μ- fosfatoferro (III), Fe₂PO₄³⁺. A formação dos complexos mononucleares é favorecida pela diluição da solução do íon metálico.

O número de ligantes que pode formar ligações coordenadas com o íon central é denominado **número de coordenação** e, é determinado pela configuração eletrônica do íon central, sua carga, seu tamanho e outros fatores. Os números de coordenação observados variam de 2 a maiores do que 8, sendo que os mais comuns são 2, 4 e 6. O número de coordenação do íon metálico e a geometria do complexo estão interrelacionados. No complexo diaminoprata (I), Ag(NH₃)₂⁺, o número de coordenação da prata é 2 e o íon complexo é linear. No tetraaminozinco (II), Zn(NH₃)₄²⁺, o número de coordenação do zinco é 4 e o complexo é tetraédrico. É possível também uma geometria quadrado planar com um número de coordenação 4, que se encontra por exemplo, no tetraaminocobre (II), Cu(NH₃)₄²⁺. Já no hexaaminocromo (III), Cr(NH₃)₆³⁺, o número de coordenação do cromo é 6 e o complexo é octaédrico. Os complexos octaédricos são os mais comuns entre os metais de transição.

Quadro 1 - Exemplos de alguns íons e seus respectivos números de coordenação

Íon	Nº de coordenação	Íon	Nº de coordenação
Ag ⁺	2	Al ³⁺	6
Zn ²⁺	4	Fe ³⁺	6
Cu ²⁺	4	Cr ³⁺	6
Cd ²⁺	4	La ³⁺	6
Hg ²⁺	4	Sn ²⁺	4
Pt ²⁺	4	Sn ⁴⁺	6
Fe ²⁺	6	Pb ²⁺	4
Co ²⁺	6	Pb ⁴⁺	6
Ni ²⁺	6	Mo ⁴⁺	8

Os ligantes que dispõem de um par de elétrons para formar a ligação são denominados **monodentados**, como amônia, NH₃, íon cloreto, Cl⁻, e água, H₂O. Aqueles que podem ocupar simultaneamente dois locais de coordenação no íon metálico são **bidentados** e assim por diante.

Por exemplo: NH₂-CH₂-CH₂-NH₂ (etilenodiamino) - bidentado;
NH(CH₂-CH₂-NH₂)₂ (dietilenotriamino) - tridentado.

Os ligantes que podem ocupar simultaneamente dois ou mais pontos de coordenação são denominados **agentes quelantes** e o complexo resultante é um **quelato**. Os quelatos possuem sempre um anel em sua estrutura, o que lhes confere grande estabilidade.

Os complexos metálicos são amplamente usados em Química Analítica. Entre as numerosas aplicações podemos citar as envolvidas nos processos de separação, em gravimetria, nas extrações, em determinações espectrofotométricas, como agentes mascarantes.

Exemplos:

- Método de separação: separação do cloreto de prata, AgCl, e do cloreto de mercúrio (I), Hg₂Cl₂, por reação do cloreto de prata com amônia, NH₃, para formar o complexo solúvel diaminoprata (I), Ag(NH₃)₂⁺.

- Gravimetria: determinação de níquel com solução alcoólica de dimetilglioxima em meio amoniacal. O complexo pouco solúvel, dimetilglioximato de níquel, é pesado e a massa convertida em massa de níquel.

- Método de Extração: determinação de cobre usando o dietilditiocarbamato de sódio como agente complexante, em solução amoniacal, e extração do complexo solúvel em clorofórmio.

- Determinação espectrofotométrica: determinação na região do visível do complexo formado pelo ferro (III) e o ligante 1-10- fenantrolina.

- Agente mascarante: eliminação da interferência de manganês (II) na determinação de cálcio e magnésio com EDTA, em calcário, usando a trietanolamina como agente complexante do manganês.

EQUILÍBRIO ENVOLVENDO COMPLEXOS

Para compreendermos os princípios da aplicação analítica dos complexos é necessário compreendermos o equilíbrio envolvido e os métodos para calcularmos as concentrações de equilíbrio das espécies participantes da reação.

Como antecipação aos resultados numéricos, podemos dizer que, em geral, os complexos de interesse analítico são suficientemente estáveis de modo que o íon metálico pode ser transformado completamente no complexo, em condições adequadas. Também podemos considerar que quase todas as reações de complexação são praticamente instantâneas.

As reações de complexação com **ligantes monodentados** ocorrem em etapas, havendo tantas etapas quantos forem os ligantes adicionados, o que é determinado pelo número de coordenação do íon metálico.

Quando um ligante monodentado é adicionado a uma solução de um íon metálico de número de coordenação **n**, formando um complexo mononuclear, vários equilíbrios são estabelecidos em solução aquosa.

Por uma questão de simplificação, vamos representar o íon metálico por M e o ligante por L ou X, sem considerarmos as cargas de ambos e conseqüentemente a do produto formado.



...



Onde K_f é a constante de formação ou constante de estabilidade do complexo. O inverso da constante de formação, $\frac{1}{K_f} = \frac{1}{K_{est}}$ é denominado de constante de instabilidade, K_{inst} .

Se considerarmos a constante de instabilidade, podemos escrever, por exemplo, a equação da última reação como:



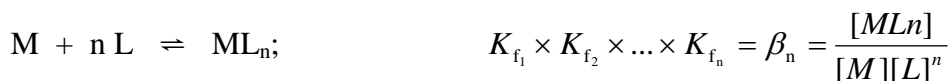
Podemos, então, escrever a equação de qualquer reação de complexação em termos da sua constante de instabilidade.

Pode haver a necessidade de escrevermos a equação total ou equação global da reação ao invés das equações por etapas:



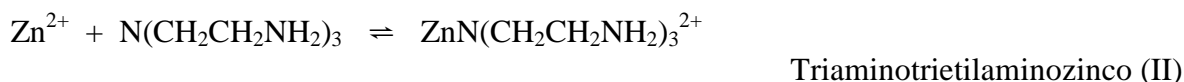
...

...



As constantes $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ são denominadas **constantes globais**. Na grande maioria dos casos $K_{f_1} > K_{f_2} > \dots > K_{f_n}$. Algumas exceções aparecem, como por exemplo, nos complexos de Ag^+ com NH_3 onde $K_{f_2} > K_{f_1}$; nos complexos de Zn^{2+} com NH_3 onde $K_{f_3} > K_{f_2} > K_{f_1}$; nos complexos de Cd^{2+} com CN^- onde $K_{f_4} > K_{f_3}$; nos complexos de Hg^{2+} com Cl^- onde $K_{f_4} > K_{f_3}$, entre outros, sendo que as demais constantes desses complexos estão de acordo com a regra geral.

Com os agentes **quelantes (ligantes polidentados)** as reações ocorrem em uma única etapa, independentemente do número de coordenação do íon metálico.



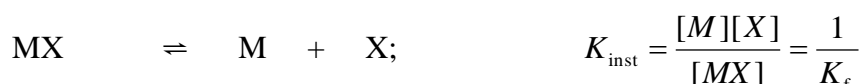
$$K_f = \frac{[ZnN(CH_2CH_2NH_2)_3^{2+}]}{[Zn^{2+}][N(CH_2CH_2NH_2)_3]}$$

1. Cálculos envolvendo o equilíbrio de complexação

Exemplo 1

Qual é a concentração do metal livre, isto é, do metal não complexado, M, em 1 litro de uma solução do complexo MX de concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$? O complexo MX tem uma constante de estabilidade igual a $4,0 \times 10^8$.

Considerando o equilíbrio do complexo em solução aquosa:



Início: $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ----- -----
Equilíbrio: $(1,0 \times 10^{-2} - x) \text{ mol}$ $x \text{ mol}$ $x \text{ mol}$

Então: $[\text{M}] = x \text{ mol L}^{-1}$
 $[\text{X}] = x \text{ mol L}^{-1}$
 $[\text{MX}] = 1,0 \times 10^{-2} - x \approx 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Essa aproximação é feita levando em consideração que, devido ao alto valor de K_f , a $[\text{M}]$ livre em solução será muito pequena, isto é, muito menor do que $[\text{MX}]$. Assim, substituindo os valores das concentrações na expressão da constante de instabilidade temos:

$$\frac{1}{4,0 \times 10^8} = \frac{x^2}{1,0 \times 10^{-2}} \Rightarrow x^2 = 2,5 \times 10^{-11} \Rightarrow x = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Verificando a aproximação feita na $[\text{MX}]$:

$$\begin{array}{l} 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \% \\ 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow x \end{array}$$

Logo, $x = 5 \times 10^{-2} \%$

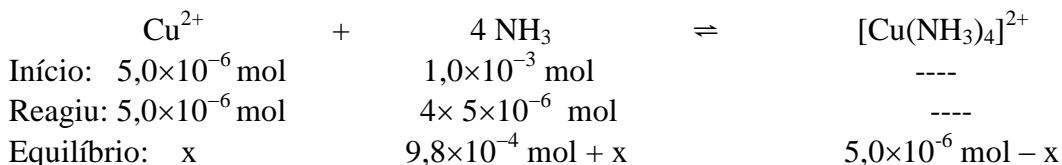
Essa aproximação só é aceitável se o erro que ela introduz for menor que 3%. No exemplo, a aproximação é válida e, portanto, a concentração do metal livre em solução é de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Exemplo 2

A 20,00 mL de uma solução $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de amônia adiciona-se 5,00 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de cobre(II). Calcular a concentração do íon Cu (II) livre.

Dado: $\beta_4 = 2 \times 10^{12}$

Considerando a reação estequiométrica de formação do complexo tetraaminocobre (II):



A solução contém, de fato, os vários complexos do cobre com a amônia e um tratamento exato requer que se faça essa consideração. No entanto, como a concentração de amônia é muito grande em relação à do íon cobre, que é proveniente apenas da dissociação do complexo, podemos considerar que apenas o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ esteja presente em quantidades significativas. Por isso usamos a constante de estabilidade total ($\beta_4 = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} \times K_{f_4}$).

Então: $[\text{Cu}^{2+}] = x \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{NH}_3] = \frac{9,8 \times 10^{-4}}{25,00 \times 10^{-3}} + 4x \approx 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{5,0 \times 10^{-6}}{25,00 \times 10^{-3}} - x \approx 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Como } \beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

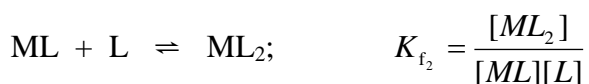
$$\text{Assim: } 2,0 \times 10^{12} = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{x (3,9 \times 10^{-2})^4} \Rightarrow x = 4,3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Como x é um valor muito pequeno, podemos considerar ambas as aproximações válidas. Então, a concentração de cobre livre em solução é de $4,3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$.

2. Distribuição das espécies

As reações de complexação envolvendo diversas etapas têm grande importância do ponto de vista analítico. Dependendo da concentração do ligante monodentado, uma espécie predominará entre os vários complexos formados. O conhecimento da concentração desses complexos possibilitará o uso desses equilíbrios em Química Analítica.

Considerando uma solução de um íon metálico M, de concentração analítica C_M , reagindo com um ligante monodentado L, de concentração analítica C_L , temos os seguintes equilíbrios:



...



O balanço de massa do sistema é dado por:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (1)$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + \dots + n [ML_n] \quad (2)$$

Substituindo as concentrações dos n complexos, tiradas das expressões das respectivas constantes de formação, na expressão (1), temos:

$$C_M = [M] + K_{f_1} [M][L] + K_{f_1} K_{f_2} [M][L]^2 + \dots + K_{f_1} K_{f_2} \dots K_{f_n} [M][L]^n \quad (3)$$

Rearranjando (3) e substituindo as constantes de formação pelas constantes globais, tem-se:

$$C_M = [M] (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n) \quad (4)$$

onde: [M] representa a concentração do íon metálico que não reagiu com o ligante, isto é, a concentração do íon metálico em equilíbrio ou livre; [L] representa a concentração do ligante livre ou em equilíbrio.

A partir da expressão (4) e das expressões das constantes de formação é possível calcular a concentração de todas as espécies presentes no equilíbrio, desde que se conheça a concentração analítica do íon metálico e a concentração do ligante livre.

Para isso, torna-se necessário introduzir o conceito de **frações das espécies (f)**, que corresponde a relação entre a concentração de uma dada espécie no equilíbrio e a concentração analítica do íon metálico. Assim:

$$f_0 = \frac{[M]}{C_M}; \quad \text{fração correspondente ao íon metálico livre}$$

$$f_1 = \frac{[ML]}{C_M}; \quad \text{fração correspondente ao complexo ML}$$

$$f_2 = \frac{[ML_2]}{C_M}; \quad \text{fração correspondente ao complexo ML}_2$$

$$\dots$$
$$f_n = \frac{[ML_n]}{C_M}; \quad \text{fração correspondente ao complexo ML}_n$$

As frações das espécies podem ser expressas em função das constantes globais e da concentração do ligante livre. Assim, dividindo a expressão (4) por C_M , tem-se:

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

Então:

$$f_0 = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Substituindo $[M] = f_0 C_M$ e $[ML] = f_1 C_M$ na expressão de K_{f_1} , tem-se:

$$f_1 = f_0 \beta_1 [L]$$

Substituindo $[ML] = f_1 C_M$ na expressão de K_{f_2} , e $f_1 = f_0 \beta_1 [L]$, tem-se:

$$f_2 = f_0 \beta_2 [L]^2$$

Substituições similares levam a:

$$f_3 = f_0 \beta_3 [L]^3$$

$$f_4 = f_0 \beta_4 [L]^4$$

...

...

$$f_n = f_0 \beta_n [L]^n$$

Essas expressões possibilitam o cálculo dos valores das diferentes frações somente em função da concentração do ligante livre e das constantes de formação ou constantes globais.

Exemplo 1

Calcule a fração de cada espécie em uma mistura de íons Hg^{2+} e Cl^- para concentrações de Cl^- livre variando de 1 mol L^{-1} a $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

Dados: $K_{f_1} = 5,50 \times 10^6$; $K_{f_2} = 3,02 \times 10^6$; $K_{f_3} = 7,08$; $K_{f_4} = 10$

Os equilíbrios envolvidos no sistema são:



$$\text{Então: } \beta_1 = K_{f_1} = 5,50 \times 10^6$$

$$\beta_2 = K_{f_1} K_{f_2} = 1,66 \times 10^{13}$$

$$\beta_3 = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} = 1,18 \times 10^{14}$$

$$\beta_4 = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} = 1,18 \times 10^{15}$$

Para $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$

$$f_0 = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \dots + \beta_n[\text{Cl}^-]^n}$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + 5,50 \times 10^6 (1) + 1,66 \times 10^{13} (1)^2 + 1,18 \times 10^{14} (1)^3 + 1,18 \times 10^{15} (1)^4} = 7,61 \times 10^{-16}$$

$$f_1 = f_0 \beta_1 [\text{Cl}^-] = 7,61 \times 10^{-16} \times 5,50 \times 10^6 (1) = 4,18 \times 10^{-9}$$

$$f_2 = f_0 \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 = 7,61 \times 10^{-16} \times 1,66 \times 10^{13} (1)^2 = 1,27 \times 10^{-2}$$

$$f_3 = f_0 \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 = 7,61 \times 10^{-16} \times 1,18 \times 10^{14} (1)^3 = 9,01 \times 10^{-2}$$

$$f_4 = f_0 \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 = 7,61 \times 10^{-16} \times 1,18 \times 10^{15} (1)^4 = 9,01 \times 10^{-1}$$

Os valores de f para as outras concentrações do íon Cl^- são calculadas de modo análogo.

A tabela 2 mostra as frações das espécies em função da concentração de Cl^- . Os valores de f menores do que 1×10^{-3} serão omitidos por não terem significado químico.

Quadro 2- Frações das espécies de mercúrio em função da concentração do íon Cl^-

$[\text{Cl}^-]$ (mol L^{-1})	pCl	f_0 (Hg^{2+})	f_1 (HgCl^+)	f_2 (HgCl_2)	f_3 (HgCl_3^-)	f_4 (HgCl_4^{2-})
1	0	-	-	0,012	0,09	0,901
10^{-1}	1	-	-	0,413	0,294	0,294
10^{-2}	2	-	-	0,928	0,066	0,007
10^{-3}	3	-	-	0,993	0,007	-
10^{-4}	4	-	0,003	0,996	-	-
10^{-5}	5	-	0,032	0,961	-	-
10^{-6}	6	0,043	0,238	0,719	-	-
10^{-7}	7	0,583	0,321	0,097	-	-
10^{-8}	8	0,946	0,052	0,002	-	-
10^{-9}	9	0,995	0,005	-	-	-
10^{-10}	10	0,999	0,001	-	-	-

O gráfico das frações das espécies em função do $-\log[\text{Cl}^-]$ mostra a faixa de pCl onde uma dada espécie complexa existe e/ou predomina.

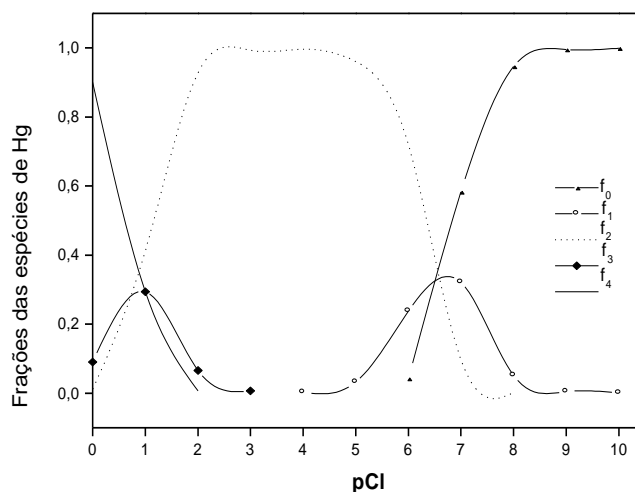


Figura 1 - Curva da distribuição das espécies de mercúrio em função do pCl

A análise do gráfico permite concluir que existe um largo intervalo de concentração de Cl^- ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) onde predomina a espécie HgCl_2 . Esse intervalo é de grande interesse analítico, pois é possível se fazer a determinação quantitativa de Cl^- com uma solução padrão de nitrato de mercúrio (II), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Esse é

um dos poucos métodos volumétricos envolvendo complexos com ligantes monodentados.

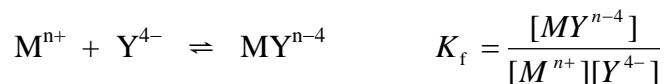
Podemos observar ainda que, em baixas concentrações do ligante há predominância da espécie não complexada, Hg^{2+} , enquanto que, em altas concentrações predomina o complexo com maior número de ligantes, HgCl_4^{2-} .

Ligantes polidentados

As reações de complexação envolvendo quelantes são as que têm maior interesse analítico. Nessas reações o íon metálico reage com o ligante, em uma única etapa, na proporção de 1:1, qualquer que seja a carga do íon, formando quelatos de grande estabilidade e solúveis em água.

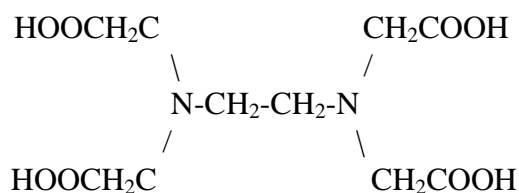
Os agentes quelantes EDTA, ácido etilenodiaminotetracético, DCTA, ácido trans-1,2-diaminocicloexanotetracético, DTPA, ácido dietilenotriaminopentacético, EGTA, ácido bis-(2-aminoetil)etilenoglicol-NNN'N'-tetracético e NTA, ácido nitrilotriacético são ácidos aminocarboxílicos que formam complexos estáveis com a maioria dos íons metálicos. Sem dúvida, o de maior uso analítico é o EDTA, que é representado por H_4Y .

A equação genérica para a reação de complexação entre o EDTA e um íon metálico é:

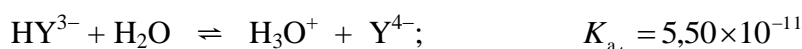
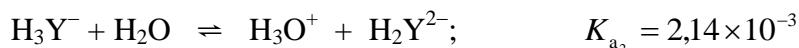
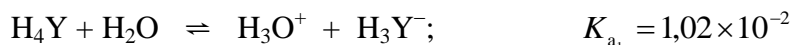


De um modo geral, a estabilidade do quelato é maior para os íons tri e tetravalentes do que para os demais.

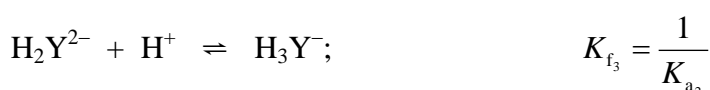
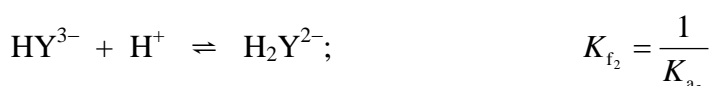
O H_4Y é um ácido poliprótico fraco, que age como ligante hexadentado e coordena íons metálicos por meio de seus dois átomos de nitrogênio e dos átomos de oxigênio das suas quatro carboxilas.



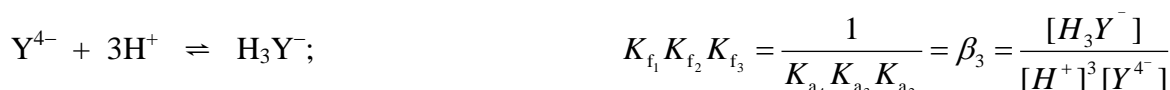
As suas constantes de dissociação são:

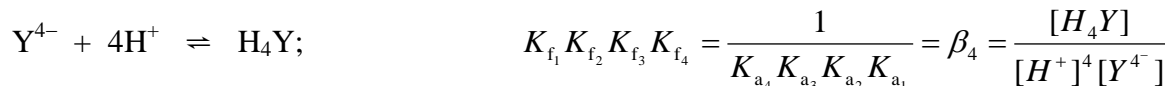


As reações entre as espécies desprotonadas do EDTA e íons H_3O^+ ou H^+ podem ser tratadas como reações de complexação, cujas constantes de formação são inversas às constantes de dissociação.



Podemos escrever a equação total no lugar das equações por etapas:





Analogamente ao desenvolvimento das expressões para a construção da curva de distribuição das espécies envolvendo ligantes monodentados, podemos fazer a curva para a distribuição das várias espécies derivadas do EDTA em função do pH.

Assim, as expressões para as frações das espécies são:

$$f_0 = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{1}{1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \beta_4[H^+]^4}$$

$$f_1 = \frac{[HY^{3-}]}{C_Y} = f_0 \beta_1 [H^+]$$

$$f_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_Y} = f_0 \beta_2 [H^+]^2$$

$$f_3 = \frac{[H_3Y^-]}{C_Y} = f_0 \beta_3 [H^+]^3$$

$$f_4 = \frac{[H_4Y]}{C_Y} = f_0 \beta_4 [H^+]^4$$

e a curva se apresenta como na figura:

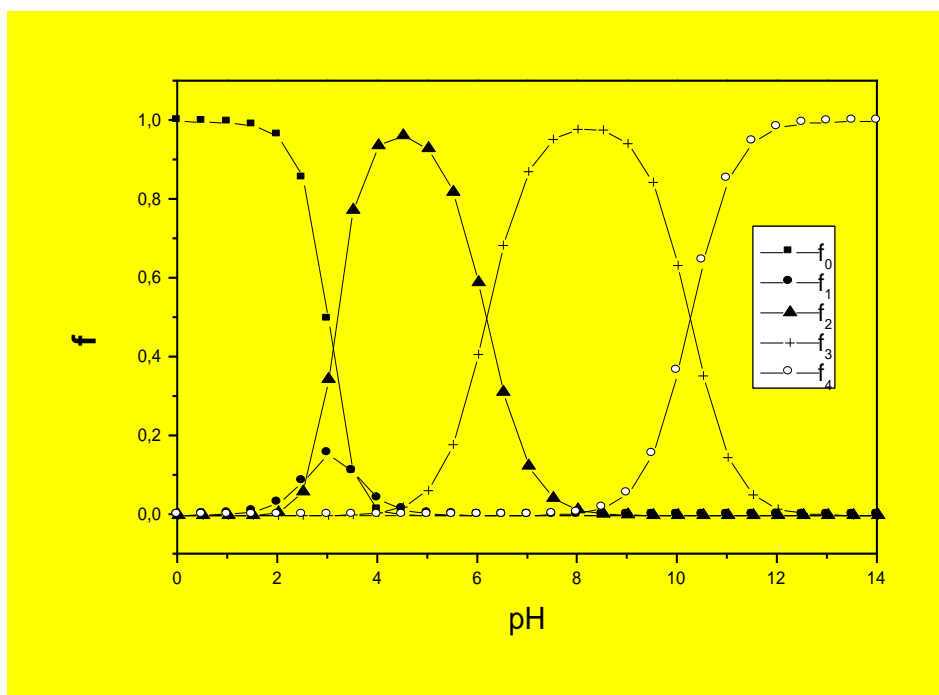
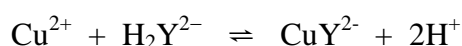


Figura 2 - Curva da distribuição das espécies derivadas do EDTA em função do pH

Na complexação de íons metálicos com EDTA a espécie ativa é o íon Y^{4-} . Pela curva de distribuição das espécies verifica-se, que somente em solução nitidamente alcalina, $pH > 10$, o EDTA se encontra presente, predominantemente, na forma do íon Y^{4-} . Com o aumento da concentração do íon hidrogênio diminui a concentração da espécie Y^{4-} e, correspondentemente, aumentam as concentrações das espécies protonadas HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- e H_4Y . Por exemplo, em $pH = 4$ a espécie predominante é o H_2Y^{2-} e a reação com o íon cobre $2+$, Cu^{2+} , pode ser representada por:



Porém, com a liberação de mais íons H^+ pela reação, o equilíbrio não consegue deslocar-se favoravelmente na direção da formação do CuY^{2-} .

Em geral, os quelatos formados pelos metais divalentes, que se caracterizam por uma estabilidade intermediária, somente se formam em soluções alcalinas, neutras ou levemente ácidas; ao passo que os quelatos dos metais tri e tetravalentes, geralmente mais estáveis, podem existir em pH 1 a 3.

Quadro 3 – Constantes de formação de alguns complexos metal-EDTA

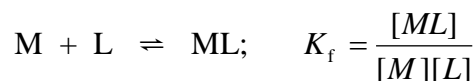
Íon	$\log K_f$	Íon	$\log K_f$	Íon	$\log K_f$
Ba ²⁺	7,86	Ni ²⁺	18,62	Mn ³⁺	25,3
Mg ²⁺	8,79	Cu ²⁺	18,80	U ⁴⁺	25,8
Ca ²⁺	10,69	Th ⁴⁺	23,2	Bi ³⁺	27,8
Fe ²⁺	14,32	Cr ³⁺	23,4	Zr ⁴⁺	29,5
Zn ²⁺	16,50	Fe ³⁺	25,1	Co ³⁺	41,4

Fonte: HARRIS, 2005, p. 256

Constante condicional

A informação sobre a extensão de uma reação baseada no valor da constante de equilíbrio está sujeita a muitas limitações, principalmente nas reações de complexação.

Assim, quando desejamos determinar a extensão de uma reação de complexação



devemos considerar **reações secundárias (ou paralelas)** que, porventura, ocorram com M e/ou com L. Essas reações diminuem as concentrações de M e L prejudicando, assim, o grau com que a reação principal de formação de ML se completa.

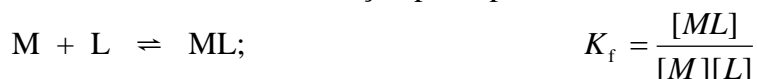
Os íons metálicos podem formar compostos amoniacais, hidroxilados, aquocomplexos ou complexos com ânions existentes no sistema, como por exemplo cloretos e sulfatos. Por outro lado, a maioria dos ligantes são derivados de ácidos fracos e as reações de protonação, dependentes do pH, agem como reações secundárias.

ATENÇÃO

A ocorrência dessas reações não altera a estabilidade do complexo, porém a grandeza de K_f não dá mais a informação correta sobre a extensão da reação de formação do complexo.

Em trabalhos analíticos na maioria das vezes, precisamos saber qual a extensão de uma dada reação. Em outras palavras, quando adicionamos um reagente L a um reagente M, que fração de M não se combina com L. Para simplificar os cálculos, Schwarzenbach introduziu o conceito de **constante condicional**, que leva em conta todas as reações paralelas e permite uma correta avaliação da extensão da reação principal.

Consideremos a reação principal:



Suponhamos que ocorram reações paralelas de M com X

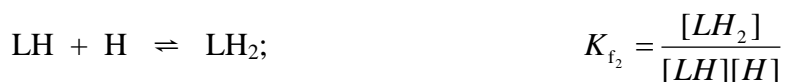


...

...



e de L com H

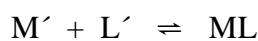


...

...



Essas reações paralelas afetam a extensão da reação principal que deve então ser descrita pela equação:



e a constante condicional definida como:

$$K'_f = \frac{[ML]}{[M'][L']} \quad (5)$$

onde: $[M']$ representa a soma das concentrações de todas as espécies contendo M, exceto ML, e $[L']$ representa a soma das concentrações de todas as espécies contendo L, exceto ML.

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n] \quad (6)$$

$$[L'] = [L] + [LH] + [LH_2] + \dots + [LH_n] \quad (7)$$

A grandeza da influência de uma dada reação paralela sobre a reação principal é medida por um coeficiente denominado **coeficiente da reação paralela** que é definido como:

$$\alpha_{M(X)} = \frac{[M']}{[M]} \quad (8)$$

$$\Rightarrow [M'] = \alpha_{M(X)} [M] \quad \text{e} \quad [L'] = \alpha_{L(H)} [L]$$

$$\alpha_{L(H)} = \frac{[L']}{[L]} \quad (9)$$

Substituindo (6) em (8) temos que:

$$\alpha_{M(X)} = \frac{[M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n]}{[M]}$$

Se M reagisse somente com L, $\alpha_{M(X)}$ seria igual a 1 pois [MX], [MX₂], ..., [MX_n] seriam nulas, indicando que não ocorreu reações paralelas.

Se M reage com X em reações paralelas α_M necessariamente será maior do que 1. Raciocínio idêntico é válido para L. Vamos comprovar que isso é verdadeiro?

Substituindo 6 e 7 na expressão da constante condicional, tem-se:

$$K'_f = \frac{[ML]}{\alpha_{M(X)} [M] \alpha_{L(H)} [L]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \times \frac{1}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(H)}}$$

$$\text{Portanto: } K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(H)}}$$

O valor da constante condicional, portanto, é menor do que o da constante de formação de ML sempre que M e/ou L participarem de reações paralelas, ou seja, a extensão da reação principal será diminuída sempre que ocorrerem reações paralelas.

A constante condicional depende das condições experimentais especialmente da concentração das espécies interferentes presentes na solução.

A grandeza da constante condicional só pode ser obtida se conhecermos os coeficientes das reações paralelas.

$$\alpha_{M(X)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n]}{[M]}$$

Substituindo [MX], [MX₂] ... e [MX_n] pelas expressões das constantes globais, tem-se:

$$\alpha_{M(X)} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_n[X]^n$$

expressão que permite o cálculo de α_M a partir da concentração de X, independentemente da concentração de M.

Por um raciocínio análogo, tem-se que:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \beta_1[H] + \beta_2[H]^2 + \dots + \beta_n[H]^n$$

Quando M ou L participam de mais de uma reação paralela o coeficiente total é a soma dos coeficientes de cada reação paralela:

$$\alpha_M = \alpha_{M(X)} + \alpha_{M(A)} + \alpha_{M(B)} + \dots$$

$$\alpha_L = \alpha_{L(H)} + \alpha_{L(C)} + \alpha_{L(D)} + \dots$$

Exemplo 1

Calcular a constante condicional do complexo Ag-EDTA em uma solução contendo $[\text{NH}_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e em $\text{pH} = 9,0$.

Dados: $K_{f_{\text{AgY}^{3-}}} = 2,00 \times 10^7$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ \quad \log K_{f_1} = 3,32 = 2,09 \times 10^3$$

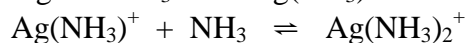
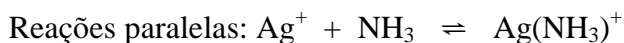
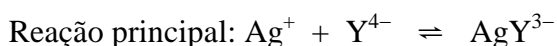
$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \quad \log K_{f_2} = 3,92 = 8,32 \times 10^3$$

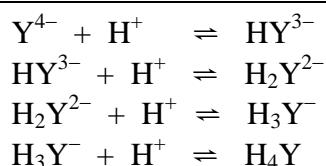
$$\text{EDTA} \quad K_{a_1} = 1,0 \times 10^{-2}$$

$$K_{a_2} = 2,2 \times 10^{-3}$$

$$K_{a_3} = 6,9 \times 10^{-7}$$

$$K_{a_4} = 5,5 \times 10^{-11}$$





$$\alpha_{Ag(NH_3)} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 = 1 + 2,09 \times 10^3 (0,01) + 1,74 \times 10^7 (0,01)^2 = 1,76 \times 10^3$$

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \beta_1 [H_3O^+] + \beta_2 [H_3O^+]^2 + \beta_3 [H_3O^+]^3 + \beta_4 [H_3O^+]^4 = 1,90 \times 10^1$$

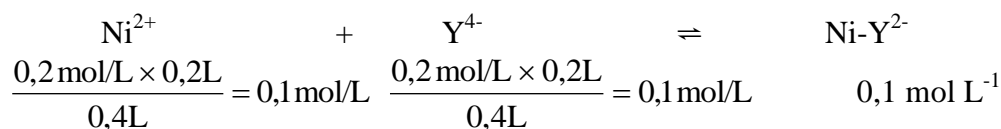
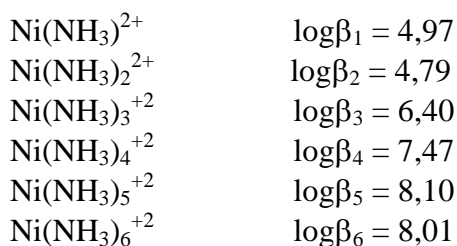
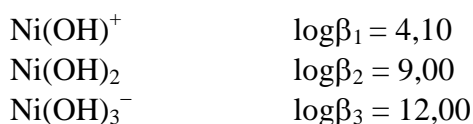
$$K_f'(AgY) = \frac{2,00 \times 10^7}{1,76 \times 10^3 \times 1,90 \times 10^1} = 5,98 \times 10^2$$

Exemplo 2

Calcular a concentração de níquel não complexado com EDTA em uma mistura de 200,00 mL de solução 0,200 mol L⁻¹ de cloreto de níquel com 200,00 mL de solução 0,200 mol L⁻¹ de EDTA em pH 10,0, contendo 0,100 mol L⁻¹ de amônia livre.

Dados: $\log K_{f NiY^{2-}} = 18,62$

$\alpha_{Y(H)}$ em pH 10 = 2,8



$$\alpha_{\text{Ni(OH)}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}] + \beta_2 [\text{OH}]^2 + \beta_3 [\text{OH}]^3$$

$$\alpha_{\text{Ni(OH)}} = 1 + 1,26 \times 10^4 (10^{-4}) + 1 \times 10^9 (10^{-4})^2 + 1 \times 10^{12} (10^{-4})^3 = 13,26$$

$$\alpha_{\text{Ni(NH}_3)} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4 + \beta_5 [\text{NH}_3]^5 + \beta_6 [\text{NH}_3]^6$$

$$\alpha_{\text{Ni(NH}_3)} = 1 + 4,68 \times 10^2 (10^{-1}) + 6,17 \times 10^4 (10^{-1})^2 + 2,51 \times 10^6 (10^{-1})^3 + 2,95 \times 10^7 (10^{-1})^4 + 1,26 \times 10^8 (10^{-1})^5 + 1,02 \times 10^8 (10^{-1})^6 = 7,49 \times 10^3$$

$$K_f' = \frac{K_f}{(\alpha_{\text{Ni(OH)}} + \alpha_{\text{Ni(NH}_3)}) \times \alpha_{\text{Y(H)}}$$

$$K_f' = \frac{4,17 \times 10^{18}}{(13,26 + 7,49 \times 10^3) \times 2,80} = 1,98 \times 10^{14}$$

$$K_f' = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}'] [\text{Y}]}$$

Como no equilíbrio $[\text{Ni}'] = [\text{Y}]$, então:

$$[\text{Ni}'] = \sqrt{\frac{0,10}{1,98 \times 10^{14}}} = 2,25 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

e,

$$\alpha_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}']}{[\text{Ni}^{2+}]} \Rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}']}{\alpha_{\text{Ni}}} = \frac{2,25 \times 10^{-8}}{7,49 \times 10^3 + 13,26} = 3,00 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Quadro 4 - Resumo das expressões usadas nos cálculos do equilíbrio de complexação

<p>Fração da espécie</p> $f_0 = \frac{[M]}{C_M}$ $f_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}$ $f_n = f_0 \beta_n [L]^n$
<p>Coefficiente das reações paralelas</p>

$$\alpha_{M(X)} = \frac{[M']}{[M]}$$

$$\alpha_{M(X)} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_n[X]^n$$

Constante condicional

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

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{M(X)} \alpha_{L(H)}}$$

Autoavaliação

1. O que são ligantes mono e polidentados?
2. Defina ácido e base de Lewis.
3. Qual é a concentração, em mol L⁻¹, do metal livre em 1 litro de uma solução contendo o complexo MX na concentração de 2,0×10⁻³ mol L⁻¹? O complexo MX tem a constante de estabilidade de 2,0×10³.
4. Calcule a constante condicional do complexo Cu-EDTA em uma solução tamponada em pH 11, contendo amônia livre na concentração 0,010 mol L⁻¹. Procure os valores das constantes de formação para o Cu-EDTA, CuNH₃, Cu-OH e o valor de α_{Y(H)} em pH 11.