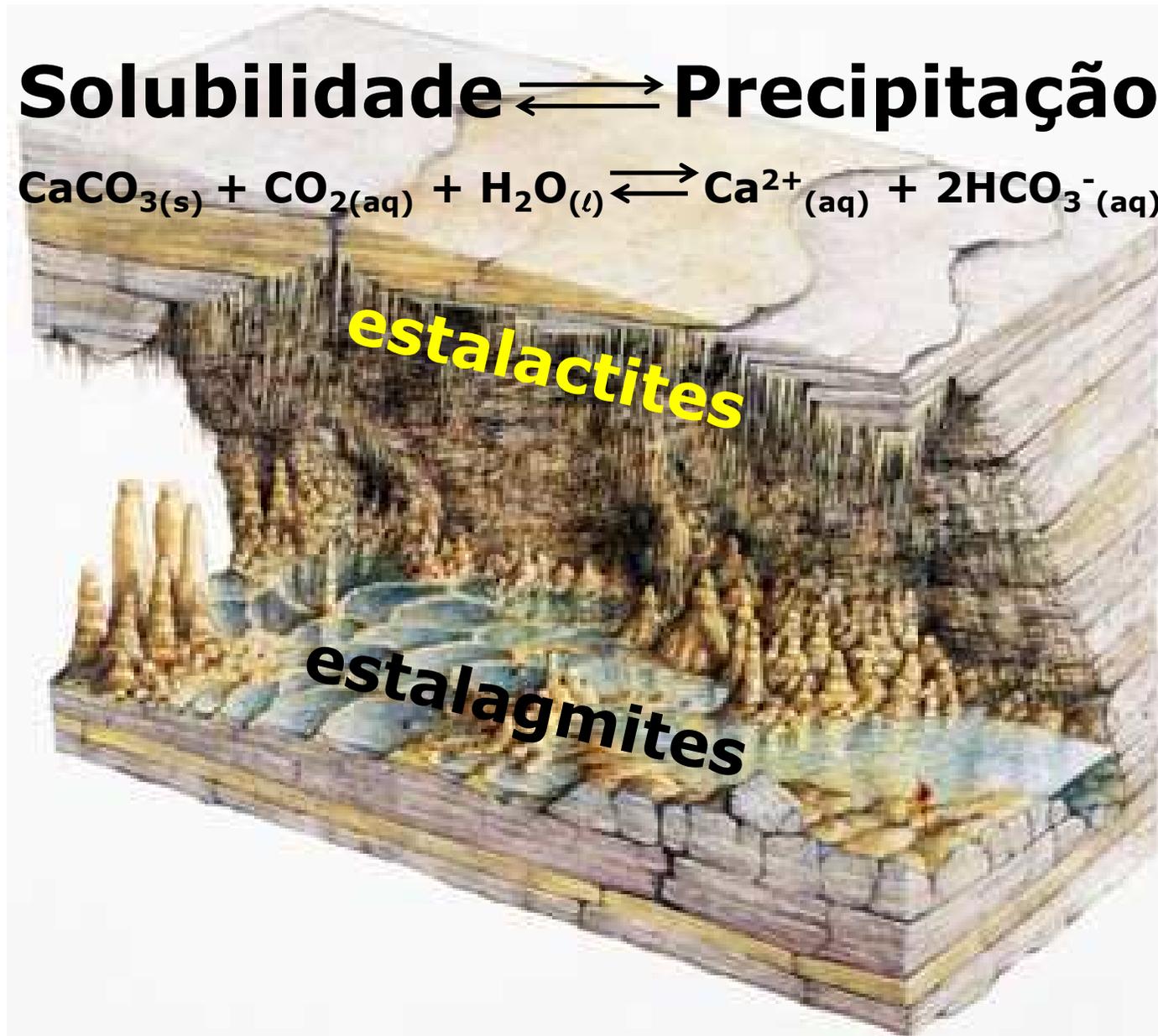
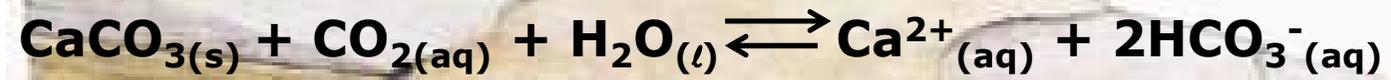
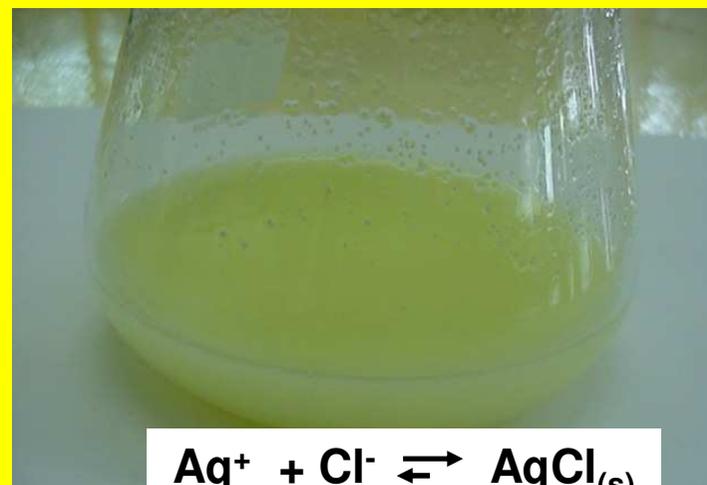
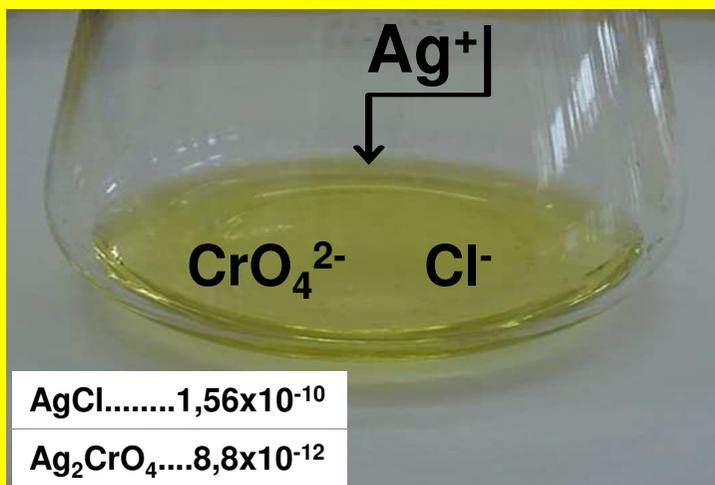
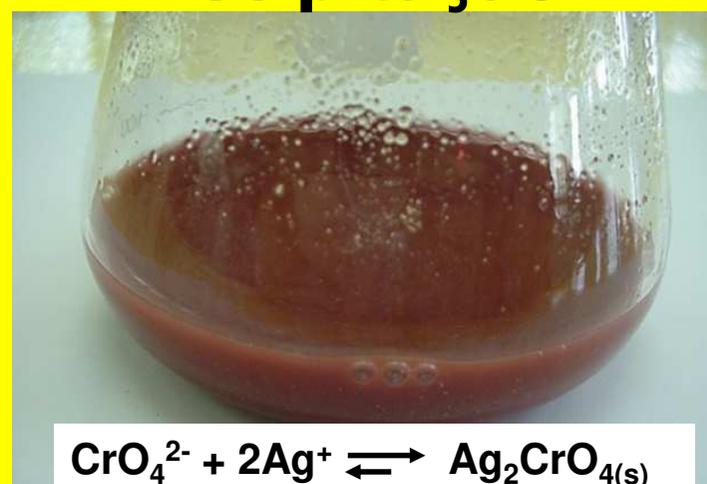


Solubilidade \rightleftharpoons Precipitação





Solubilidade \rightleftharpoons Precipitação



Determinação quantitativa de Cl^- com Ag^+ e utilizando CrO_4^{2-} como indicador

EFEITO DE OUTROS ÍONS NA SOLUBILIDADE

Ex. 1- Determine a solubilidade molar do PbCl_2 ($K_s = 1,6 \times 10^{-5}$)

a) H_2O pura ; b) Em solução que tem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol/L.

a) H_2O pura: $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (S) \times (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow 1,6 \times 10^{-5}$

$$S = \sqrt[3]{1,6 \times 10^{-5} / 4} \Rightarrow S = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mols/L}$$

b)



Início
Adição (PbCl_2)
 \rightleftharpoons

0

0,1 M

0

S

2S

(0,1+S)

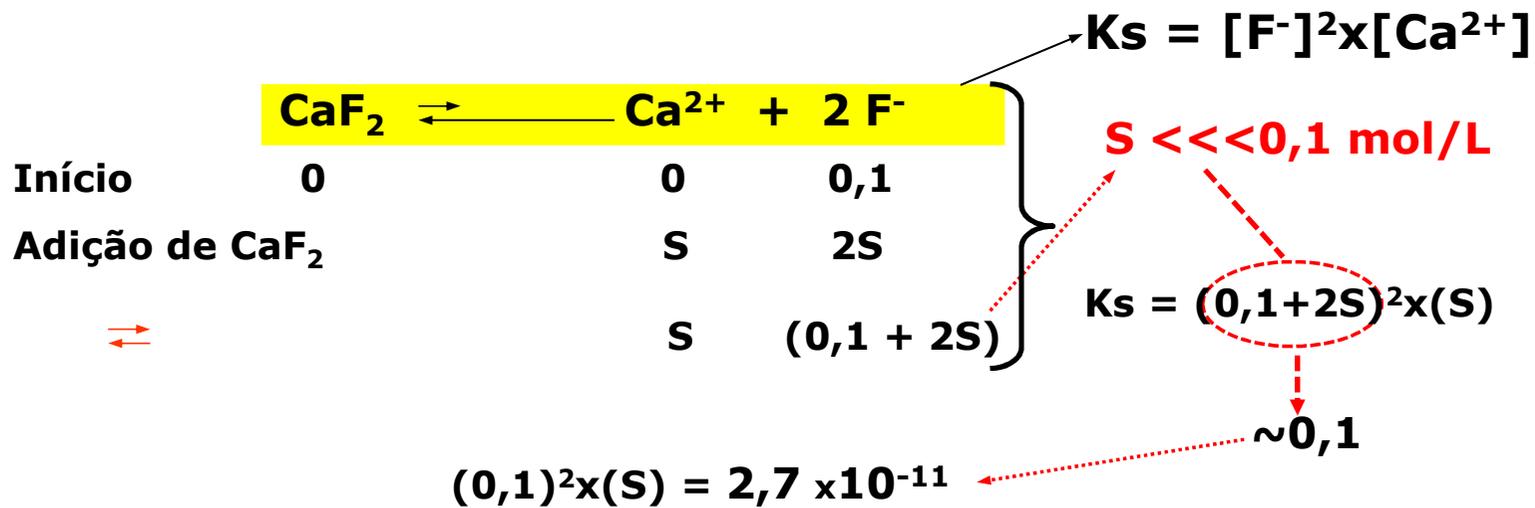
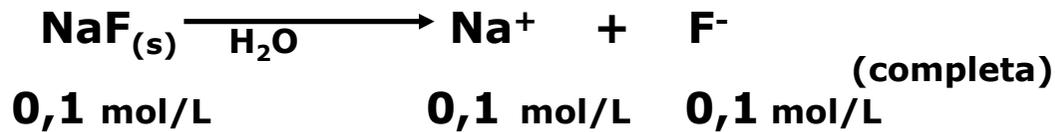
2S

$S \ll \ll 0,1 \text{ M}$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \times 10^{-5} = (0,1+S) \times (2S)^2 = (0,1) \times (2S)^2 = 0,4S^2 \Rightarrow$$

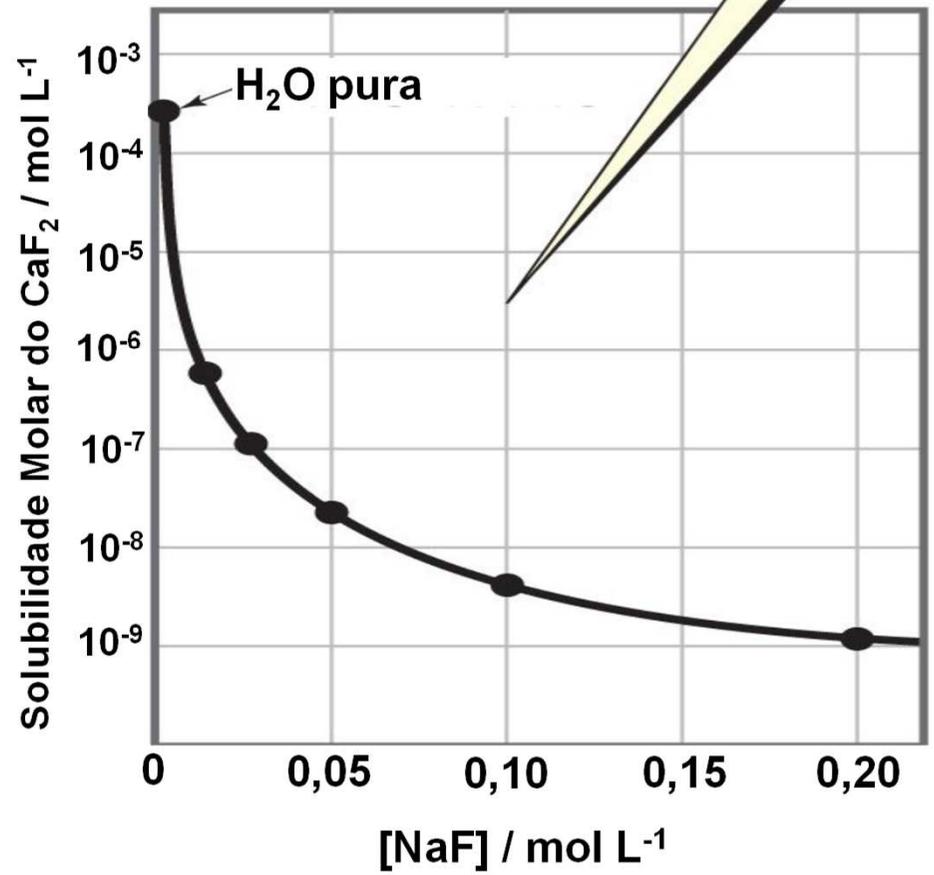
$$\Rightarrow S = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mols/L}$$

Ex. 2- A solubilidade molar do CaF_2 é $1,89 \times 10^{-4}$ mol/L em H_2O pura a 25°C . Calcule a solubilidade molar do CaF_2 em solução de NaF $0,1$ mol/L à 25°C . Dado: $K_s = 2,7 \times 10^{-11}$



$S = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

A solubilidade do CaF_2 diminui quando um íon comum (F^-) é adicionado à solução.



FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES

Ex. 1- 100 mL de solução de Na_2SO_4 0,00075 mol/L é misturado com 50 mL de solução de BaCl_2 0,015 mol/L. Ocorrerá a formação de um ppt.? Dado: $K_s (\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$

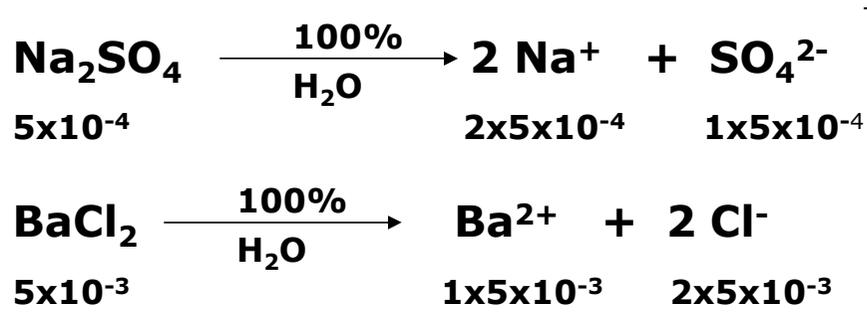
a) Qual o número de mols de cada soluto?

$$\eta_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = M \times V(\text{L}) = 0,00075 \times 0,1 = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mols}$$

$$\eta_{\text{BaCl}_2} = 0,015 \times 0,05 = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{7,5 \times 10^{-5} \text{ mols}}{0,15 \text{ L}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{BaCl}_2] = \frac{7,5 \times 10^{-4} \text{ mols}}{0,15 \text{ L}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



Para que ocorra a pptação é necessário que o produto das []s (Q_s) das espécies envolvidas seja $>$ que o K_s .

$$Q_s = 5 \times 10^{-4} \times 5 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-6}$$

$$Q_s > K_s$$

Logo, ocorrerá a pptação do BaSO_4

$$K_s (\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$$



Ex. 2- Qual a $[Ba^{2+}]$ necessária para iniciar a pptação do $BaSO_4$ numa solução que é 0,0015 mol/L em Na_2SO_4 ?

Dado: $K_s (BaSO_4) = 1,1 \times 10^{-10}$

A pptação do $BaSO_4$ ocorre a partir do momento em que:

Q_s seja exatamente igual a K_s

$\rightarrow 1,1 \times 10^{-10}$

$$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{0,0015 \text{ M}} = \underline{7,3 \times 10^{-8} \text{ M}}$$

\rightarrow Satisfaz o K_s

Então para iniciar a pptação do $BaSO_4$ é necessário que:

$[Ba^{2+}]$ seja $> 7,3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

CONCENTRAÇÃO DE ÍONS APÓS PRECIPITAÇÃO

Em análise quali ou quantitativa considera-se que uma precipitação foi completa qdo a C_{final} do íon, que está sob determinação, atingir 10^{-5} à 10^{-6} mol/L ou também qdo $C_{\text{final}} \leq 0,001C_{\text{inicial}}$. Em outras palavras, 99,9% da quantidade original do referido íon deve estar no precipitado.

**Se $C_{\text{final}} \leq 0,001C_{\text{inicial}}$
precipitação completa**

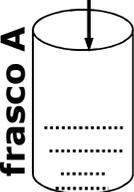
Ex. 1. A $[Ag^+]$ numa solução era 1×10^{-2} mol/L após precipitação com Cl^- foi reduzida a 1×10^{-6} mol/L. Qual a % de Ag^+ permaneceu em solução?

$$\%Ag^+_{\text{solução}} = \frac{[Ag^+]_{\text{final}}}{[Ag^+]_{\text{inicial}}} \times 100 \rightarrow \%Ag^+_{\text{solução}} = \frac{10^{-6}}{10^{-2}} \times 100 = 0,01\%$$

**Exemplo 2. Um frasco possui certa quantidade de água do mar que apresenta em média 2,95 g/L de NaCl. Qual a $[Ag^+]$ que deve ser adicionada em solução para iniciar a pptação do AgCl e para que os íons Cl^- estejam completamente precipitados?
 $K_{s\ AgCl} = 1,59 \times 10^{-10}$ Massa Molar: Na...23; Cl 35,5.**

Ex.: Tem-se dois frascos (A e B) contendo 100 mL de Mg^{2+} 0,1 mol/L cada. Ao frasco A foi adicionado 100 mL de NaOH 0,202 mol/L e ao frasco B foi adicionado 100 mL de NH_4OH 4 mol/L. Pergunta-se: a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi completa?

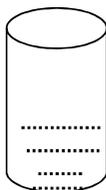
100 mL de NaOH
0,202 mol/L



frasco A

100 mL Mg^{2+}
0,1 mol/L

Mistura



Qual a $[\text{Mg}^{2+}]$ e a $[\text{OH}^-]$ após a mistura (antes da precipitação)?

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,1 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,202 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 0,101 \text{ mol/L}$$

	Mg²⁺	+	2 OH⁻	⇌	Mg(OH)₂	→ K_s = 1,8x10⁻¹¹
inicial	0,05 mol/L		0,101 mol/L			
Reage/forma	0,05 mol/L		0,100 mol/L		0,05 mol/L	
final	?		0,001 mol/L			

$$K_s = 1,8 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}]_{\rightleftharpoons} [\text{OH}^{-}]_{\text{Exc.}}^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\rightleftharpoons} = \frac{1,8 \times 10^{-11}}{(0,001)^2} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Logo, após mistura estará em solução $1,8 \times 10^{-5}$ mol/L de Mg^{2+} .
Para que a pptação seja completa a $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{inicial}}$ (0,05 mol/L) deve ser reduzida em 1/1000, ou seja:

$$C_{\text{final}} \leq 0,001 C_{\text{inicial}} = 0,001 \times 0,05 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Como a $[\text{Mg}^{2+}]_{\rightleftharpoons} = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L que é $< 5,0 \times 10^{-5}$ mol/L,

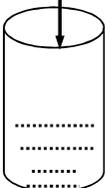
então: **a pptação foi completa.**

ou seja, Qual a %Mg²⁺ na solução?

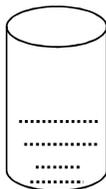
$$\frac{1,8 \times 10^{-5}}{0,05} \times 100 = 0,036\%$$

100 mL de NH_4OH
4 mol/L

frasco B



Mistura



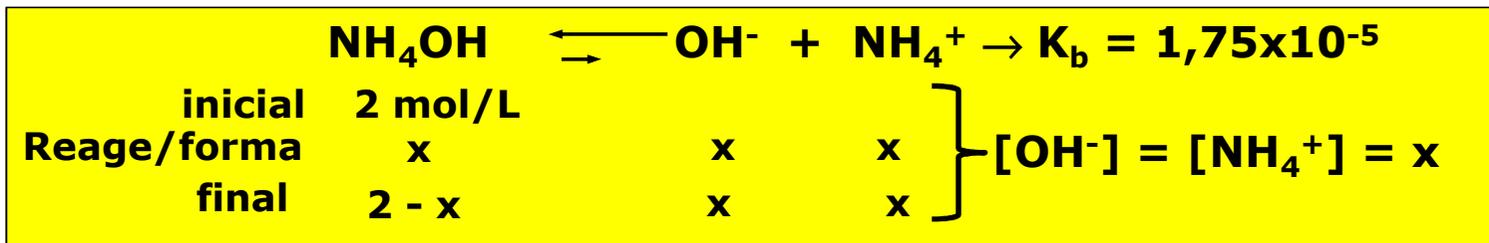
Qual a $[\text{Mg}^{2+}]$ e a $[\text{NH}_4\text{OH}]$ após a mistura (antes da precipitação)?

100 mL Mg^{2+}
0,1 mol/L

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,1 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{4 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 2 \text{ mol/L}$$

Porém, a $[\text{OH}^-]$ dependerá da dissociação do NH_4OH então:



$$K_b = 1,75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2} \rightarrow [\text{OH}^-] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L antes da pptação.}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{antes}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

Compare a K_{eq} de formação do $Mg(OH)_2$ a partir da reação do Mg^{2+} com NH_4OH e com OH^- . O que se pode concluir?

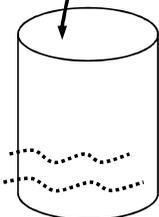


$$K_{eq} = (K_b)^2/K_s = \frac{[NH_4^+]^2}{[NH_4OH]^2 [Mg^{2+}]} = \frac{(1,75 \times 10^{-5})^2}{1,8 \times 10^{-11}} = 17$$



$$K_{eq} = 1/K_s = 5,56 \times 10^{10} \leftarrow$$

Adição lenta
de Ag^+



Cl^- 0,001 M
 Br^- 0,001 M
 I^- 0,001 M

K_s

AgCl

$1,6 \times 10^{-10}$

AgBr

5×10^{-13}

AgI

$8,5 \times 10^{-17}$

- a) Calcule a $[\text{Ag}^+]$ necessária para iniciar a pptação de cada AgX.
b) Calcule a % de I^- ppt ao se atingir o K_s do AgBr.
c) Calcule a % de I^- e de Br^- ppt. ao se atingir o K_s do AgCl.

a) $[\text{Ag}^+]$ necessária para iniciar a pptação de cada X^- será:

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{X}^-] \left\{ \begin{array}{l} \text{i) } \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Ag}^+] > 1,6 \times 10^{-7} \\ \text{ii) } \text{Br}^- \rightarrow [\text{Ag}^+] > 5 \times 10^{-10} \\ \text{iii) } \text{I}^- \rightarrow [\text{Ag}^+] > 8,5 \times 10^{-14} \end{array} \right.$$

b) % de I⁻ ppt. ao se atingir o Ks do AgBr

Para atingir o Ks do AgBr a $[Ag^+] = 5 \times 10^{-10} \text{ M}$

$$[I^-]_{\text{solução}} = K_s / [Ag^+]_{Br} = 8,5 \times 10^{-17} / 5 \times 10^{-10}$$

$$[I^-]_{\text{solução}} = 1,7 \times 10^{-7} \text{ M, portanto,}$$

$$\%I_{\text{solução}} = \frac{[I^-]_{\text{solução}}}{[I^-]_{\text{inicial}}} = \frac{1,7 \times 10^{-7}}{0,001} \times 100 \longrightarrow 0,017\% \text{ I}^- \text{ não pptou. ou está na solução}$$

c) %I⁻ e a %Br⁻ ppt ao se atingir o Ks do AgCl

Ao atingir o Ks do AgCl a $[Ag^+] = 1,6 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Usando o mesmo raciocínio: $\%I^-_{\text{solução}} = 0,000053\%$

$$\%Br^-_{\text{solução}} = 0,31\%$$

EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO NA PRECIPITAÇÃO

A) Precipitação de hidróxidos metálicos moderadamente solúveis

Como o agente pptante é o íon OH^- o início e a completa pptação $\rightarrow f([\text{OH}^-])$

Então pode-se calcular o valor de pH para que a pptação do hidróxido se inicie e finalize.

1) Considere o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $K_s = 1,81 \times 10^{-11}$ e $[\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$

i) Início da pptação:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s = 1,81 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_s / [\text{Mg}^{2+}]} = 4,25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log 4,25 \times 10^{-5} \text{ M} = 4,37$$

$$\text{pH} = 9,63 \text{ (onde inicia a pptação.)}$$

ii) Para pptação completa: $C_{\text{final}} = 0,001C_{\text{inicial}}$

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{final}} = 10^{-5} \text{ M}, \text{ logo: } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_s/[\text{Mg}^{2+}]_{\text{final}}} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 1,34 \times 10^{-3} \text{ M} = 2,87 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 11,12 \text{ (onde a pptação é completa)}$$

Se o pH >11,12 o Mg(OH)₂ precipita completamente.

Para pH entre 11,12 e 9,63 a pptação será incompleta.

Não há pptação se o pH < 9,63.

2) No caso do Fe(OH)₃ (K_s = 3,2x10⁻³⁸) ; [Fe³⁺] = 0,01 mol/L

i) Início da pptação:

$$3,2 \times 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,47 \times 10^{-12};$$

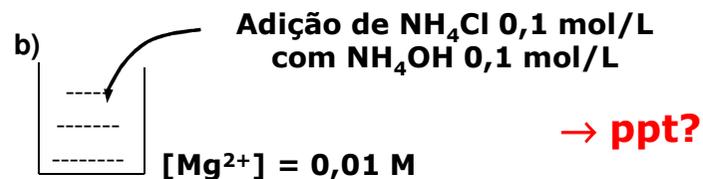
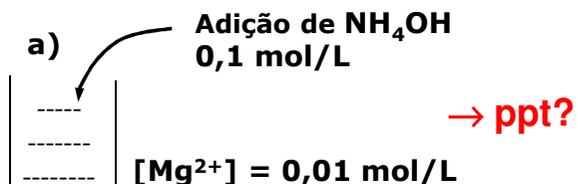
$$\left. \begin{array}{l} \text{pOH} = 11,83 \\ \text{pH} = 2,17 \end{array} \right\}$$

ii) Para pptação completa: $C_{\text{final}} = 0,001C_{\text{inicial}}$ [Fe³⁺] = 10⁻⁵ mol/L

$$[\text{OH}^-]^3 = 3,2 \times 10^{-38} / 10^{-5} = 3,2 \times 10^{-33} \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,47 \times 10^{-11};$$

$$\text{pOH} = 10,83; \text{ pH} = 3,17$$

2) Por quê o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não ppta com NH_4OH na presença de NH_4Cl ?



a) Numa solução NH_4OH 0,1 mol/L qual a $[\text{OH}^-]$? ($K_b = 1,75 \times 10^{-5}$ $K_s = 1,8 \times 10^{-11}$)

	NH_4OH	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Início	0,1		0		0
Dissocia/forma	x		x		x
	\rightleftharpoons		0,1 - x		x

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = x$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \Rightarrow$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \Rightarrow$$

$$\text{pOH } 2,88; \text{ pH } = 11,12$$

$$[\text{OH}^-] = 1,32 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-]^2 [\text{Mg}^{2+}] = (1,33 \times 10^{-3})^2 (0,01) = Q_s = 1,7 \times 10^{-9} > K_s \text{ (há pptação)}$$

b) Na adição de NH_4Cl 0,1 mol/L então a $[\text{OH}^-]$ nessa solução tampão será:

	NH_4OH	\longleftrightarrow	NH_4^+	+	OH^-	
Início	0,1		0		0	
Dissocia/forma	x		x		x	
Adição de NH_4^+	0		0,1		0	
Reage/forma	y		y		y	
	\rightleftharpoons		\rightleftharpoons		x-y	
	\searrow		\swarrow			
	$0,1-x+y$		$0,1-x+y$			
	$\sim 0,1$		$\sim 0,1$			

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4^+] = 0,1\text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b$$

$$p\text{OH} = pK_b + \log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,76 \times 10^{-5}$$

$$p\text{OH} = pK_b + \log 1$$

→

$$p\text{OH} = 4,75; \text{pH} = 9,25$$

$$[\text{OH}^-]^2 [\text{Mg}^{2+}] = (1,75 \times 10^{-5})^2 (0,01) = Q_s = 2,96 \times 10^{-12} < K_s$$

(não há pptação)

B) Precipitação de sais poucos solúveis derivados de ácidos fracos



i) O pH necessário para garantir a pptação total depende primeiramente do K_s do sal.

Por exemplo: CdS ($K_s = 8 \times 10^{-27}$) ; MnS ($K_s = 2,5 \times 10^{-13}$)

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,1 \times 10^{-21}$$

Considere:

$[Cd^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$
$[Mn^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$
$[H_2S] = 0,1 \text{ mol/L}$

a) Para iniciar a pptação do CdS, tem-se:



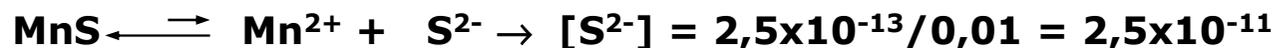
$$K_a = 1,1 \times 10^{-21} = [H^+]^2 \cdot 8 \times 10^{-25} / 0,1 \rightarrow [H^+] = 11,72 \text{ M} \rightarrow \underline{\underline{pH = -1,07}}$$

Para completa pptação do CdS, tem-se:

$$[Cd^{2+}] = 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [S^{2-}] = 8 \times 10^{-27} / 10^{-5} = 8 \times 10^{-22}$$

$$K_a = 1,1 \times 10^{-21} = [H^+]^2 \cdot 8 \times 10^{-22} / 0,1 \rightarrow [H^+] = 0,3708 \text{ M} \rightarrow \underline{\underline{pH = 0,43}}$$

b) Para iniciar a pptação do MnS, tem-se:



$$K_a = 1,1 \times 10^{-21} = [\text{H}^+]^2 \cdot 2,5 \times 10^{-11} / 0,1 \rightarrow [\text{H}^+] = 2,1 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 5,68$$

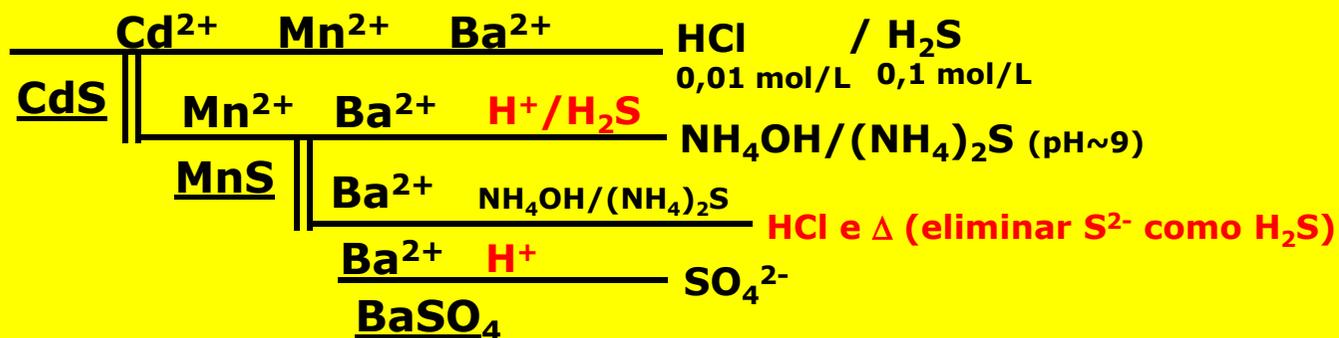
Para completa pptação do MnS, tem-se:

$$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = 2,5 \times 10^{-13} / 10^{-5} = 2,5 \times 10^{-8}$$

$$K_a = 1,1 \times 10^{-21} = [\text{H}^+]^2 \cdot 2,5 \times 10^{-8} / 0,1 \rightarrow [\text{H}^+] = 6,63 \times 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 7,18$$

Qto < K_s < a qtidade do agente precipitante para excedê-lo, portanto, < será o pH da solução para que isso ocorra.

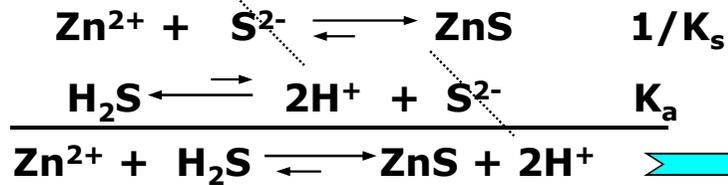
Precipitação Fracionada



**Equilíbrios simultâneos
envolvendo a precipitação
e a dissolução**

MeS	K_s
CuS	10^{-36}
ZnS	10^{-21}

Precipitação



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}$$

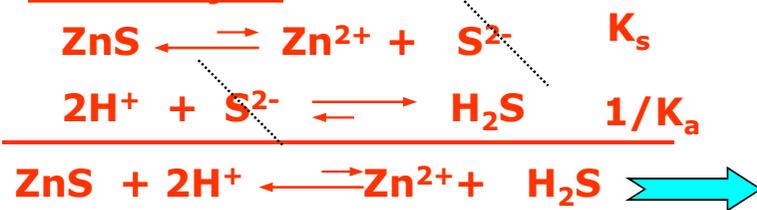
$$K_{\text{eq}} = \frac{K_a}{K_s}$$

$$\frac{K_a}{K_s} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{(1,1 \times 10^{-21})(10^{-3})(0,1)}{(10^{-21})} = 1,1 \times 10^{-4}$$

$$\begin{array}{l} [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L} \end{array} \quad K_a = 1,1 \times 10^{-21}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Dissolução



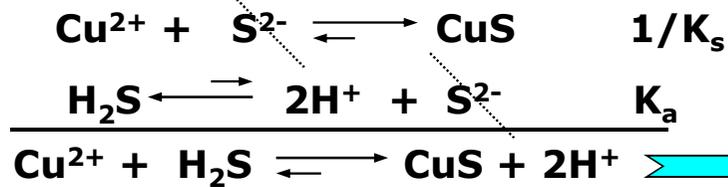
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_s}{K_a}$$

$$\frac{K_s}{K_a} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{K_a [\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{K_s}$$

MeS	K_s
CuS	10^{-36}
ZnS	10^{-21}

Precipitação



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}$$

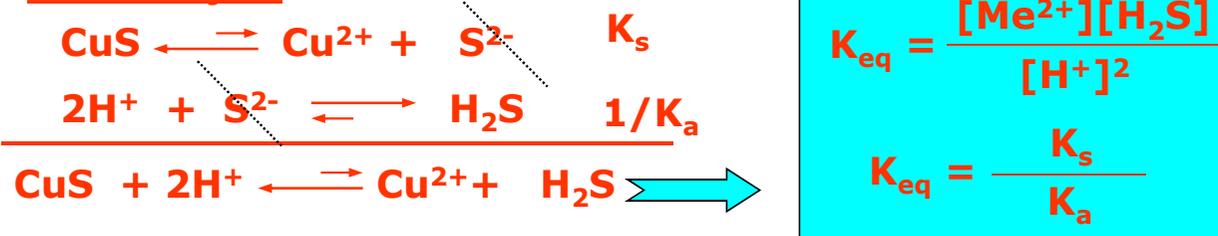
$$K_{\text{eq}} = \frac{K_a}{K_s}$$

$$\frac{K_a}{K_s} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{(1,1 \times 10^{-21})(10^{-3})(0,1)}{(10^{-36})} = 1,1 \times 10^{11}$$

$$\begin{array}{l} [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L} \quad K_a = 1,1 \times 10^{-21} \end{array}$$

$$[\text{H}^+] = 3,3 \times 10^6 \text{ mol/L}$$

Dissolução



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_s}{K_a}$$

$$\frac{K_s}{K_a} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{K_a [\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{K_s}$$

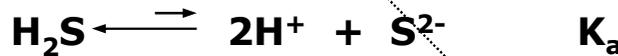
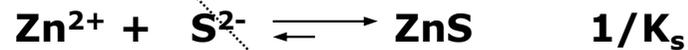
Calcule a concentração de S^{2-} em pH 5 necessária para iniciar a pptação do ZnS a partir de uma solução 0,1 mol/L em Zn^{2+} .

MeS	K_s
ZnS	10^{-21}

$$K_a = 1,1 \times 10^{-21} \quad \text{pH} = 5 \rightarrow [H^+] = 10^{-5}$$

$$[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$$

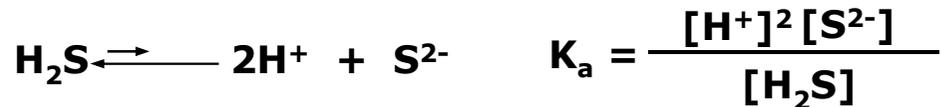
Início da precipitação



$$K_{eq} = \frac{[H^+]^2}{[Me^{2+}][H_2S]}$$

$$K_{eq} = \frac{K_a}{K_s}$$

$$\frac{K_a}{K_s} = \frac{[H^+]^2}{[Zn^{2+}][H_2S]} \Rightarrow [H_2S] = \frac{K_s [H^+]^2}{K_a [Zn^{2+}]} = \frac{1 \times 10^{-21} \times 1 \times 10^{-10}}{1,1 \times 10^{-21} \times 0,1} = 10^{-9} \text{ mol/L}$$



$$[S^{2-}] = \frac{1,1 \times 10^{-21} \times 1 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-10}} = 1,1 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

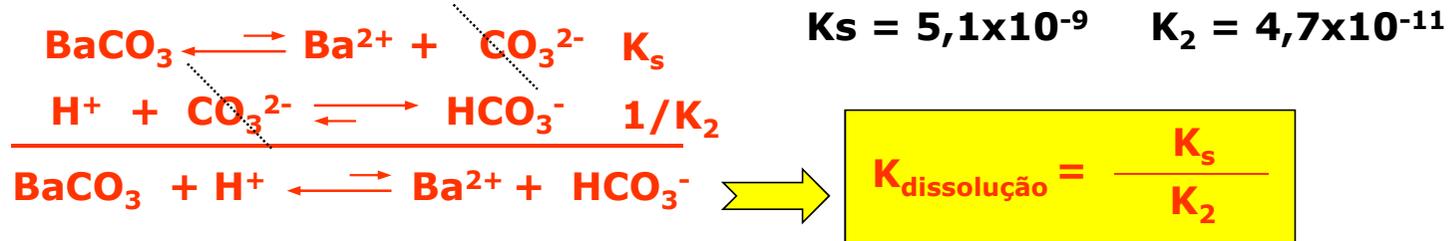
Considere: $[Me^{x+}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ e que $[H_2S]$ é mantida cte. em $= 0,1 \text{ mol/L}$

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,1 \times 10^{-21}$$

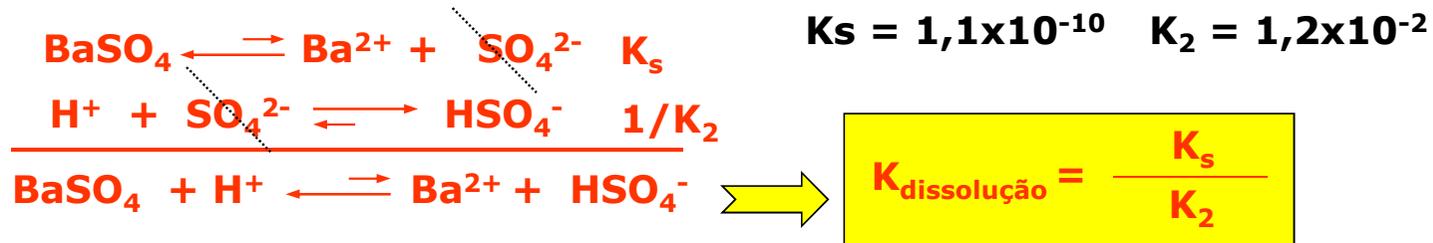
Preencha as lacunas da tabela indicando os valores corretamente

MeS	K_s	Solubilidade	Início da ptação		Ptação completa		
			$[S^{2-}]$	$[H^+]$	$[S^{2-}]$	$[H^+]$	K_{EQ}
HgS	$4,0 \times 10^{-53}$	$6,3 \times 10^{-27}$	4×10^{-50}	$5,2 \times 10^{13}$	4×10^{-50}	$5,2 \times 10^{13}$	$2,7 \times 10^{31}$
Sb ₂ S ₃	$5,0 \times 10^{-51}$						
Ag ₂ S	$6,3 \times 10^{-50}$						
CuS	$6,3 \times 10^{-36}$						
SnS	$1,0 \times 10^{-28}$						
ZnS	$1,0 \times 10^{-21}$						
FeS	$6,3 \times 10^{-18}$						
MnS	$2,5 \times 10^{-13}$						

Dissolução de Precipitados



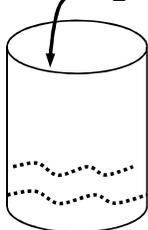
$$K_{\text{diss.}} = \frac{5,1 \times 10^{-9}}{4,7 \times 10^{-11}} = 11,7$$



$$K_{\text{diss.}} = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{1,2 \times 10^{-2}} = 9,2 \times 10^{-9}$$

Exercícios: 1)

Adição lenta
de Na_2CO_3



$$[\text{AgNO}_3] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2] = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

a) Qual é a $[\text{CO}_3^{2-}]$ quando cada cátion (Ag^+ , Ba^{2+} e Sr^{2+}):

i) Começa a precipitar?

ii) está completamente precipitado?

b) Qual dos cátions está completamente separado dos outros por pptação fracionada e quais não estão?

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3: K_s = 8,1 \times 10^{-12}$$

$$\text{BaCO}_3: K_s = 5,1 \times 10^{-9}$$

$$\text{SrCO}_3: K_s = 1,1 \times 10^{-10}$$

a) $[\text{CO}_3^{2-}]$ necessária para iniciar a pptação de cada cátion:

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3: K_s = 8,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = (1,0 \times 10^{-3})^2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{BaCO}_3: K_s = 5,1 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-5} [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{SrCO}_3: K_s = 1,1 \times 10^{-10} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \times 10^{-2} [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

**b) $[\text{CO}_3^{2-}]$ necessária para a pptação completa de cada cátion
(substitua $C_{\text{final}} = 0,001C_{\text{inicial}}$ na expressão do K_s):**

Ag_2CO_3 : $K_s = 8,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = (1,0 \times 10^{-6})^2 [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \text{ M}$

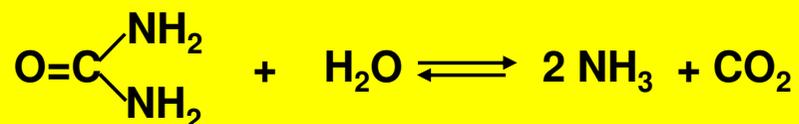
BaCO_3 : $K_s = 5,1 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-8} [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 0,13 \text{ M}$

SrCO_3 : $K_s = 1,1 \times 10^{-10} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \times 10^{-5} [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 3,1 \times 10^{-6} \text{ M}$

Como a $[\text{CO}_3^{2-}] \uparrow$, o SrCO_3 ppta. 1º qdo $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,1 \times 10^{-6} \text{ M}$ e a pptação será completa qdo $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,1 \times 10^{-6} \text{ M}$. A $[\text{CO}_3^{2-}]$ continua a \uparrow e, à $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \times 10^{-6} \text{ M}$, o Ag_2CO_3 começa a pptar, mas a pptação não se completa até $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \text{ M}$. No entanto, o BaCO_3 ppt. e sua pptação se completa qdo a $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,13 \text{ M}$. Dessa forma, apenas o Sr^{2+} é separado completamente e os íons Ag^+ e Ba^{2+} não podem ser separados um do outro.

Precipitação em meio homogêneo usando ureia ou tioacetamida

UREIA



Ao se aquecer uma solução de Fe^{3+} com ureia ocorre a precipitação do Fe(OH)CO_3



TIOACETAMIDA



Ao se aquecer uma solução de Zn^{2+} com tioacetamida ocorre a precipitação do ZnS

