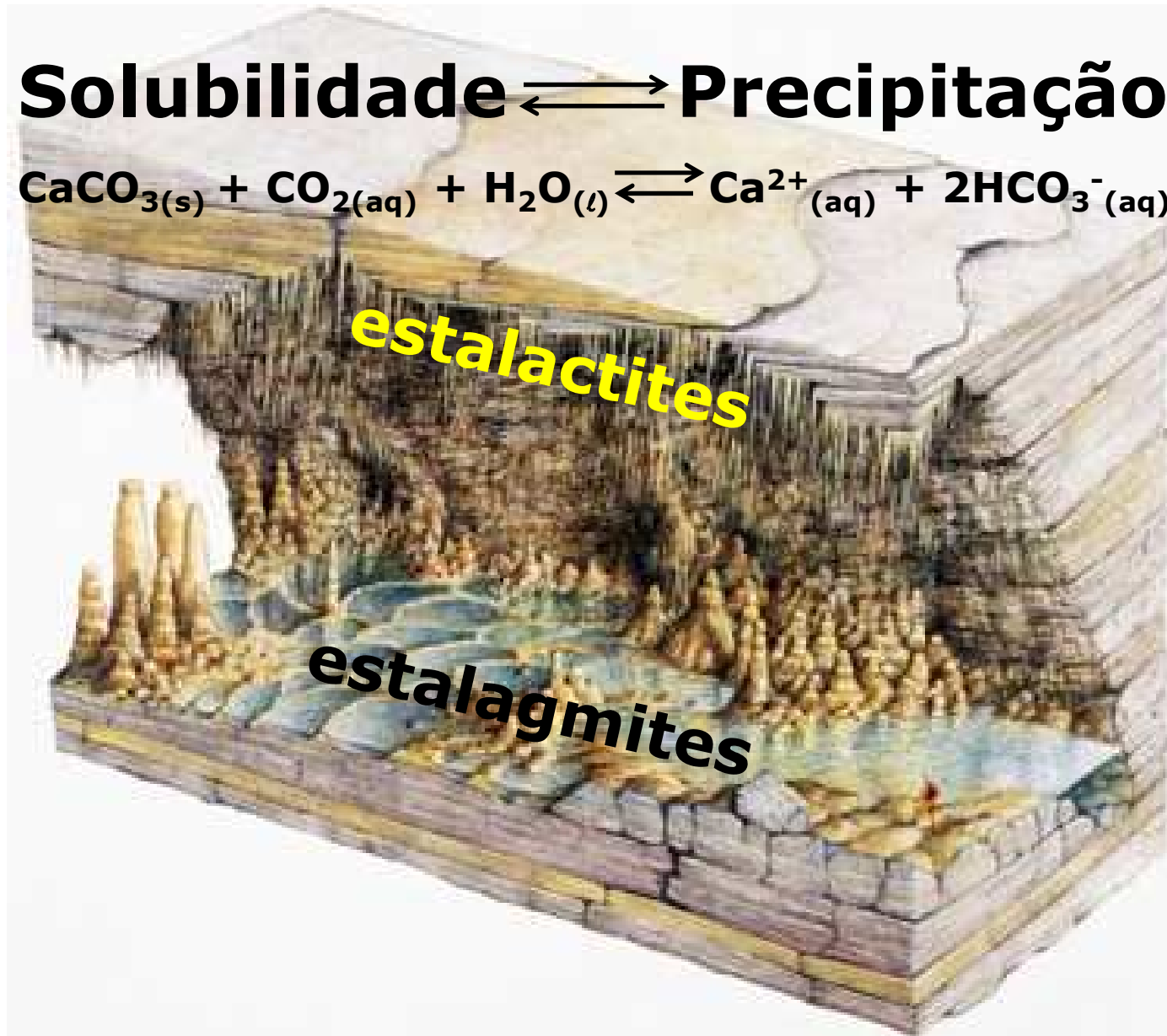
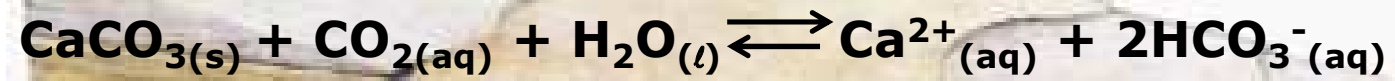
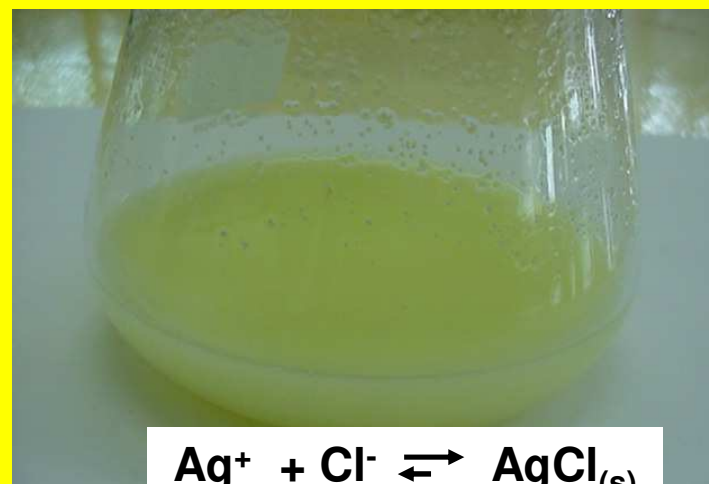
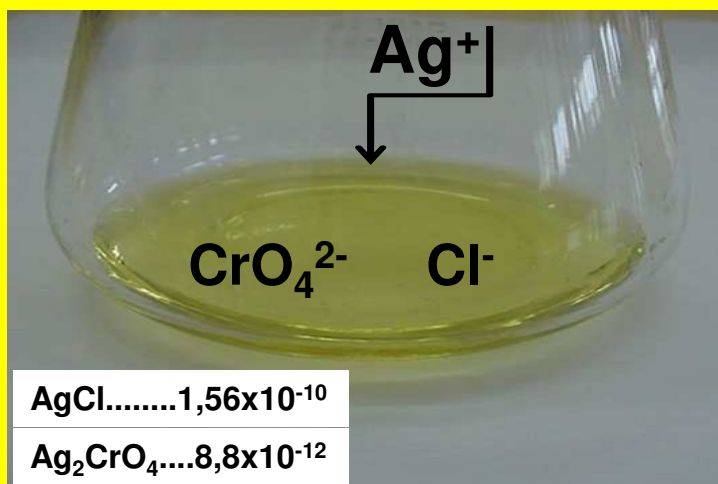
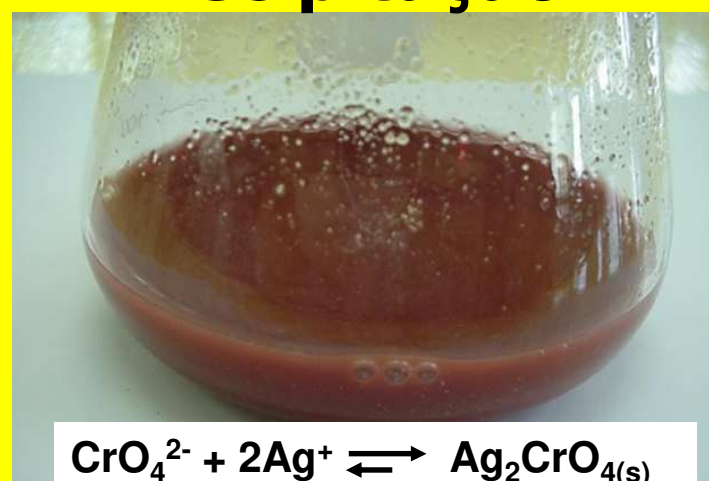


# Solubilidade $\rightleftharpoons$ Precipitação





## Solubilidade $\rightleftharpoons$ Precipitação



**Determinação quantitativa de  $\text{Cl}^-$  com  $\text{Ag}^+$  e utilizando  $\text{CrO}_4^{2-}$  como indicador**

## EFEITO DE OUTROS ÍONS NA SOLUBILIDADE

Ex. 1- Determine a solubilidade molar do  $\text{PbCl}_2$  ( $K_s = 1,6 \times 10^{-5}$ )

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

a)  $\text{H}_2\text{O}$  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 ( $\text{PbCl}_2$ )  
 $\rightleftharpoons$

0

0,1 M

0

S  
(0,1+S)

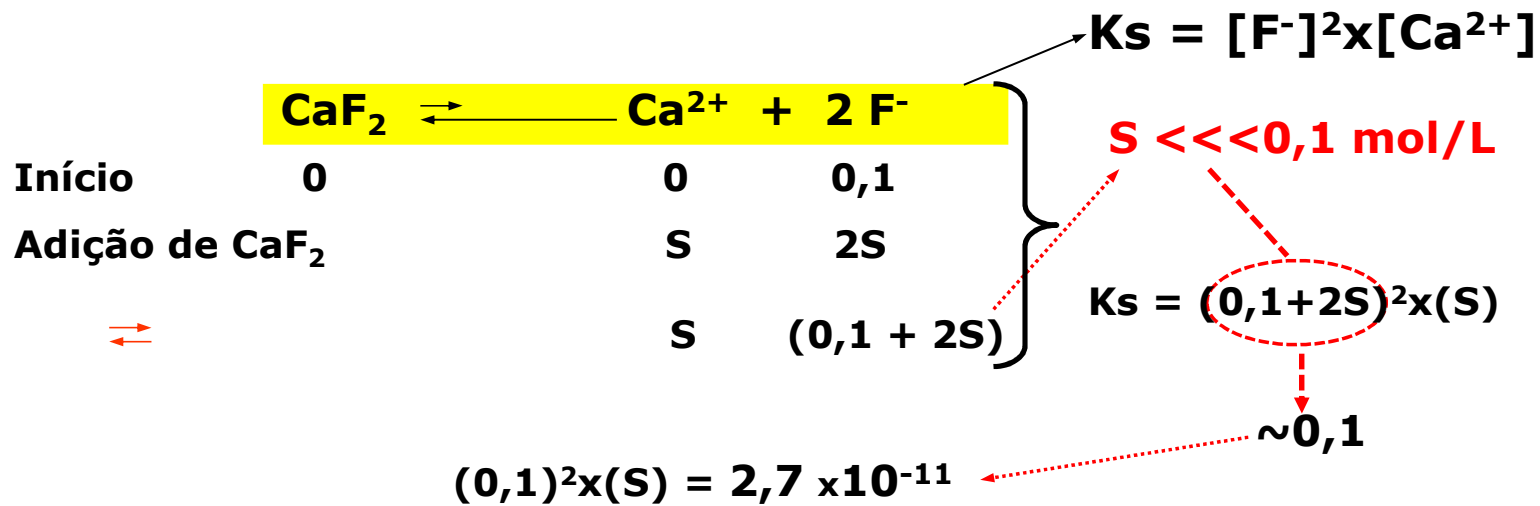
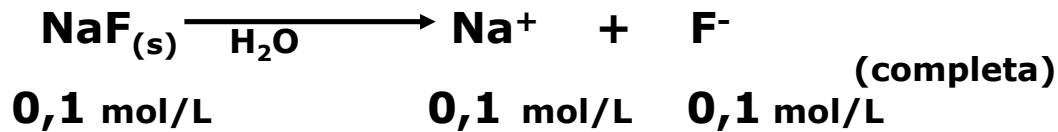
2S  
2S

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

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

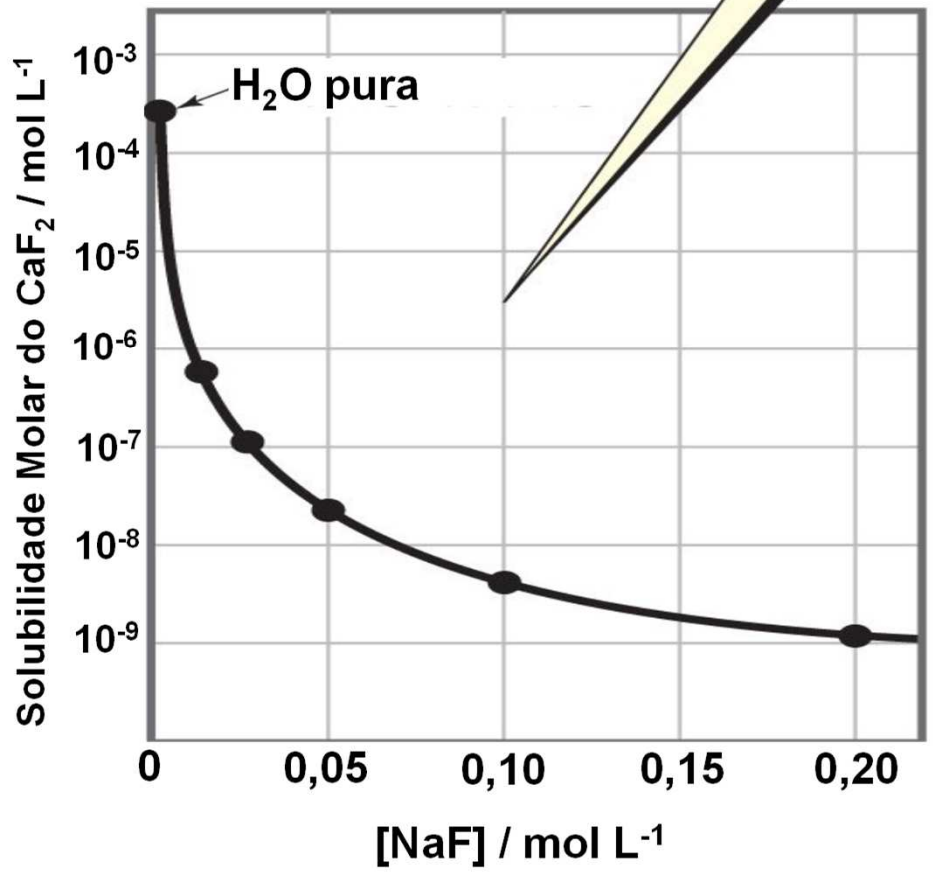
$$\Rightarrow S = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mols/L}$$

Ex. 2- A solubilidade molar do  $\text{CaF}_2$  é  $1,89 \times 10^{-4}$  mol/L em  $\text{H}_2\text{O}$  pura a  $25^\circ\text{C}$ . Calcule a solubilidade molar do  $\text{CaF}_2$  em solução de  $\text{NaF}$   $0,1$  mol/L à  $25^\circ\text{C}$ . Dado:  $K_s = 2,7 \times 10^{-11}$



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

A solubilidade do  $\text{CaF}_2$  diminui quando um íon comum ( $\text{F}^-$ ) é adicionado à solução.



## FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES

Ex. 1- 100 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,00075 mol/L é misturado com 50 mL de solução de  $\text{BaCl}_2$  0,015 mol/L. Ocorrerá a formação de um ppt.? Dado:  $K_s (\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$

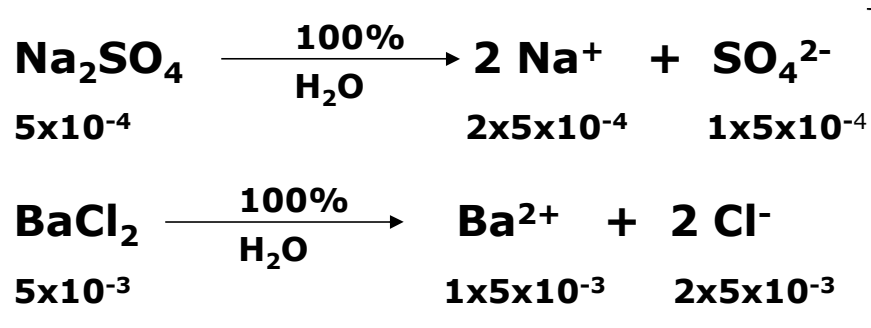
a) Qual o número de mols de cada soluto?

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

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

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

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



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  $\text{BaSO}_4$

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



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  $C_{\text{final}}$  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**

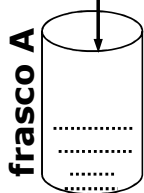
**Ex. 1. A  $[Ag^+]$  numa solução era  $1 \times 10^{-2}$  mol/L após precipitação com  $Cl^-$  foi reduzida a  $1 \times 10^{-6}$  mol/L. Qual a % de  $Ag^+$  permaneceu em solução?**

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

**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.**

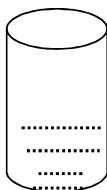
Ex.: Tem-se dois frascos (A e B) contendo 100 mL de  $\text{Mg}^{2+}$  0,1 mol/L cada. Ao frasco A foi adicionado 100 mL de NaOH 0,202 mol/L e ao frasco B foi adicionado 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  4 mol/L. Pergunta-se: a precipitação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  foi completa?

100 mL de NaOH  
0,202 mol/L



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

Mistura



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

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

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

	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>+</b>	<b>2 OH<sup>-</sup></b>	$\rightleftharpoons$	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	$\rightarrow$	<b>Ks = 1,8x10<sup>-11</sup></b>
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				

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

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

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

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

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

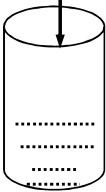
**a pptação foi completa.**

ou seja, Qual a %Mg<sup>2+</sup> na solução?

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

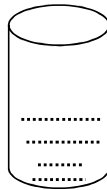
100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$   
4 mol/L

frasco B



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

Mistura

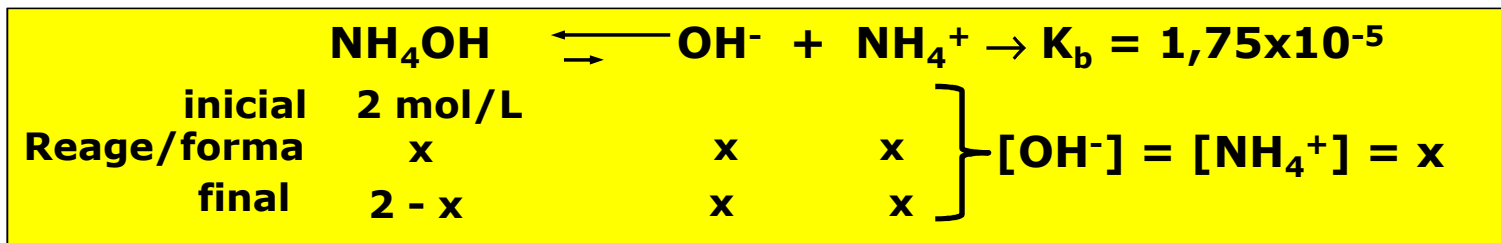


Qual a  $[\text{Mg}^{2+}]$  e a  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  após a mistura (antes da precipitação)?

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

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

Porém, a  $[\text{OH}^-]$  dependerá da dissociação do  $\text{NH}_4\text{OH}$  então:



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

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

$$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \quad (K_s = 1,8 \times 10^{-11})$$

Antes da pptação: 0,05 mol/L      5,9x10<sup>-3</sup> mol/L (limitante)

**1 mol - - - - -> 2 mols**

Reage/forma     $y = 2,95 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$      $2,95 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

final      (0,05 - 2,95x10<sup>-3</sup>) mol/L

↘ 0,04705 mol/L [Mg<sup>2+</sup>]<sub>livre</sub> = C<sub>final</sub> > 0,001C<sub>inicial</sub>

$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (0,05) \times (5,9 \times 10^{-3})^2 = 1,74 \times 10^{-6} > K_s$

Ocorre precipitação

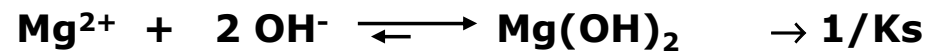
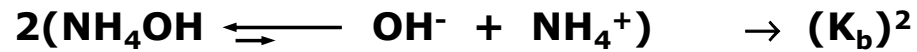
ou seja, Qual a %Mg<sup>2+</sup> na solução?

$$\frac{0,04705}{0,05} \times 100 = 94,1\%$$

Precipitação  
incompleta

**apenas 5,9%  
precipitou.**

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?

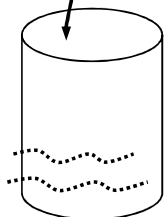


$$K_{eq} = (K_b)^2/K_s = \frac{[NH_4^+]^2}{[NH_4OH]^2 [Mg^{2+}]} = \frac{(1,75 \times 10^{-5})^2}{1,8 \times 10^{-11}} = 17$$



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

Adição lenta  
de  $\text{Ag}^+$



$\text{Cl}^-$  0,001 M  
 $\text{Br}^-$  0,001 M  
 $\text{I}^-$  0,001 M

$K_s$

AgCl

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

AgBr

$5 \times 10^{-13}$

AgI

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

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

a)  $[\text{Ag}^+]$  necessária para iniciar a pptação de cada  $\text{X}^-$  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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> e a %Br<sup>-</sup> 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  $\text{OH}^-$  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)<sub>2</sub> 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)<sub>3</sub> (K<sub>s</sub> = 3,2x10<sup>-38</sup>) ; [Fe<sup>3+</sup>] = 0,01 mol/L

i) Início da pptação:

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

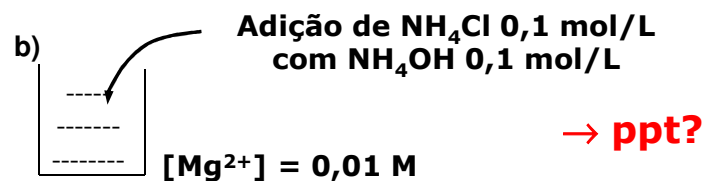
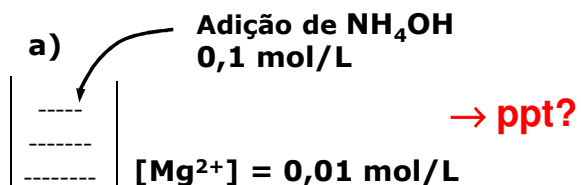
$$\left. \begin{array}{l} \text{pOH} = 11,83 \\ \text{pH} = 2,17 \end{array} \right\}$$

ii) Para pptação completa:  $C_{\text{final}} = 0,001C_{\text{inicial}}$  [Fe<sup>3+</sup>] = 10<sup>-5</sup> 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 $\text{NH}_4\text{OH}$ na presença de $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?



a) Numa solução  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 mol/L qual a  $[\text{OH}^-]$ ? ( $K_b = 1,75 \times 10^{-5}$   $K_s = 1,8 \times 10^{-11}$ )

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L então a  $[\text{OH}^-]$  nessa solução tampão será:

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\longleftrightarrow$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$	
Início	0,1		0		0	
Dissocia/forma	x		x		x	
Adição de $\text{NH}_4^+$	0		0,1		0	
Reage/forma	y		y		y	
	$\rightleftharpoons$		$\rightleftharpoons$		x-y	
	$\searrow$		$\swarrow$			
	$0,1-x+y$		$0,1-x+y$			
	$\sim 0,1$		$\sim 0,1$			

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

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

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

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

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

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

→

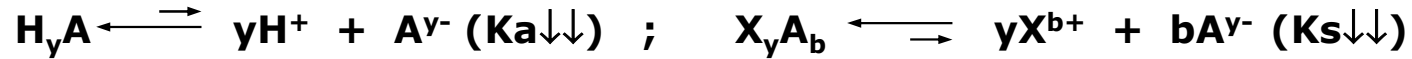
$$p\text{OH} = 4,75; \text{pH} = 9,25$$

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

( 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.**

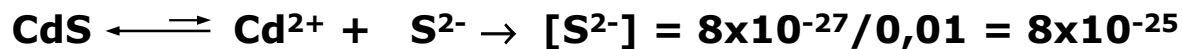
Por exemplo: CdS ( $K_s = 8 \times 10^{-27}$ ) ; MnS ( $K_s = 2,5 \times 10^{-13}$ )

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

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:



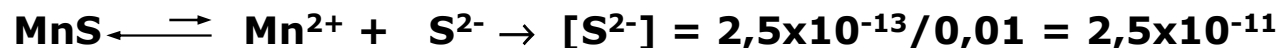
$$K_a = 1,1 \times 10^{-21} = [H^+]^2 \cdot 8 \times 10^{-25} / 0,1 \rightarrow [H^+] = 11,72 \text{ M} \rightarrow \underline{\underline{pH = -1,07}}$$

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:



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

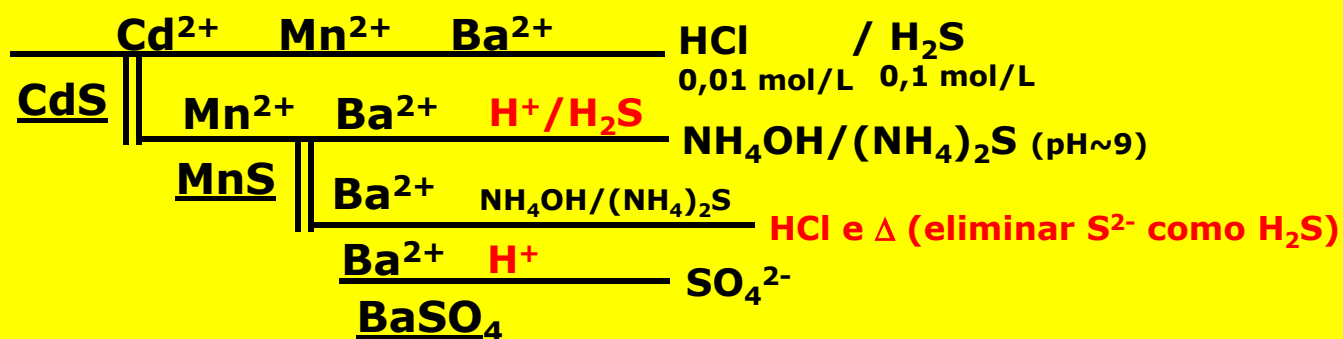
Para completa pptação do MnS, tem-se:

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

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

**Qto < K<sub>s</sub> < a qtidade do agente precipitante para excedê-lo, portanto, < será o pH da solução para que isso ocorra.**

### Precipitação Fracionada

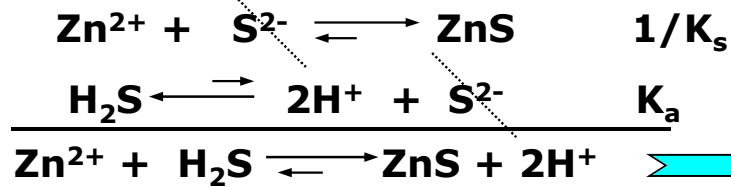


**Equilíbrios simultâneos  
envolvendo a precipitação  
e a dissolução**



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

### Precipitação



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

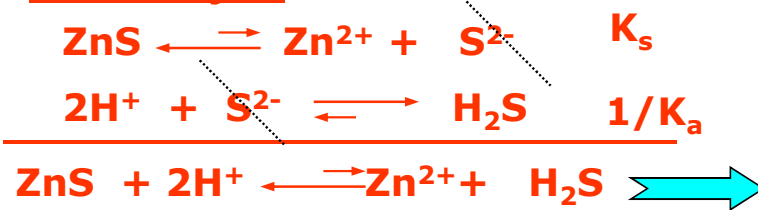
$$K_{\text{eq}} = \frac{K_a}{K_s}$$

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

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

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

### Dissolução



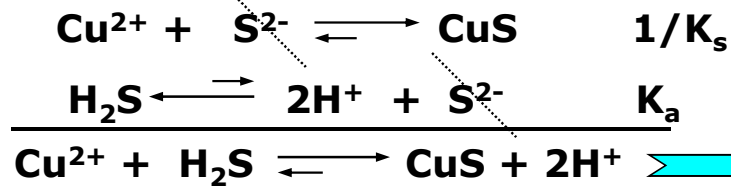
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

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

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

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

### Precipitação



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

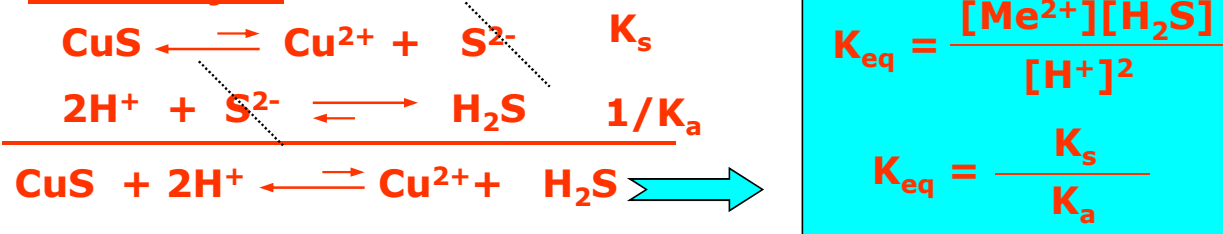
$$K_{\text{eq}} = \frac{K_a}{K_s}$$

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

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

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

### Dissolução



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

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

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

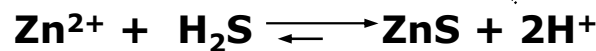
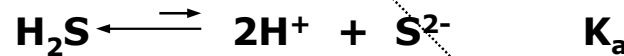
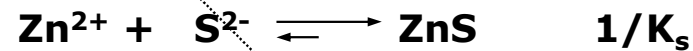
Calcule a concentração de  $S^{2-}$  em pH 5 necessária para iniciar a pptação do ZnS a partir de uma solução 0,1 mol/L em  $Zn^{2+}$ .

MeS	$K_s$
ZnS	$10^{-21}$

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

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

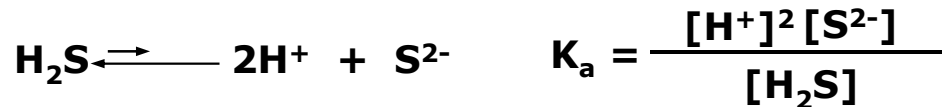
Início da precipitação



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

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

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



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

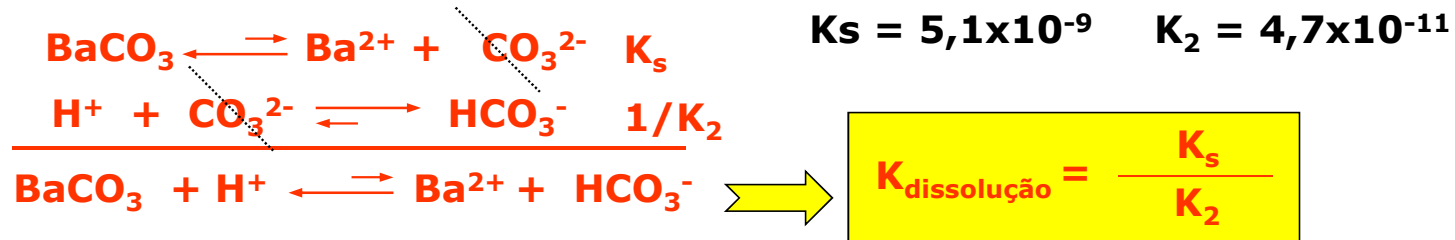
Considere:  $[Me^{x+}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$  e que  $[H_2S]$  é mantida cte. em  $0,1 \text{ mol/L}$

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

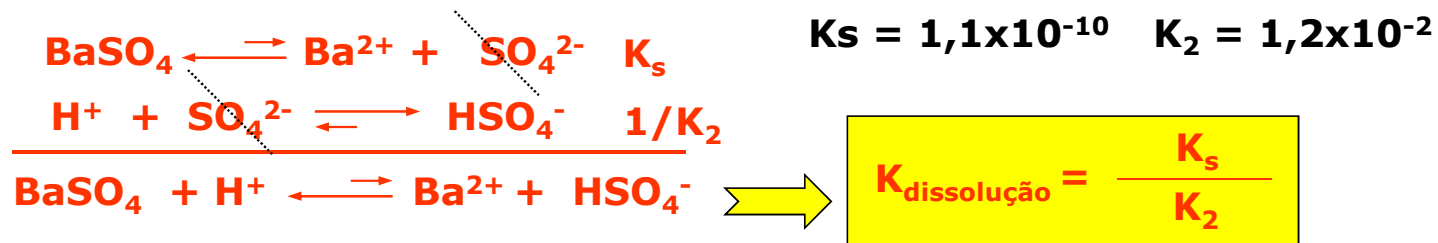
Preencha as lacunas da tabela indicando os valores corretamente

MeS	$K_s$	Solubilidade	Início da ptação		Ptação completa		
			$[S^{2-}]$	$[H^+]$	$[S^{2-}]$	$[H^+]$	$K_{EQ}$
HgS	$4,0 \times 10^{-53}$	$6,3 \times 10^{-27}$	$4 \times 10^{-50}$	$5,2 \times 10^{13}$	$4 \times 10^{-50}$	$5,2 \times 10^{13}$	$2,7 \times 10^{31}$
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$5,0 \times 10^{-51}$						
Ag <sub>2</sub> 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



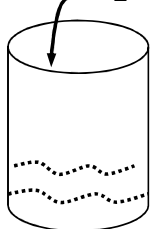
$$K_{\text{diss.}} = \frac{5,1 \times 10^{-9}}{4,7 \times 10^{-11}} = 11,7$$



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

### Exercícios: 1)

Adição lenta  
de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



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

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

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

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

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 Ks):**

**$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ :  $K_s = 8,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = (1,0 \times 10^{-6})^2 [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \text{ M}$**

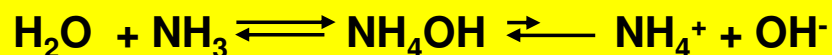
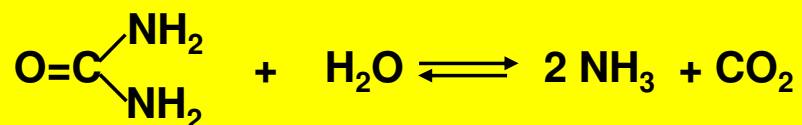
**$\text{BaCO}_3$ :  $K_s = 5,1 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-8} [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 0,13 \text{ M}$**

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

**Como a  $[\text{CO}_3^{2-}] \uparrow$ , o  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  começa a pptar, mas a pptação não se completa até  $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \text{ M}$ . No entanto, o  $\text{BaCO}_3$  ppt. e sua pptação se completa qdo a  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,13 \text{ M}$ . Dessa forma, apenas o  $\text{Sr}^{2+}$  é separado completamente e os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Ba}^{2+}$  não podem ser separados um do outro.**

## Precipitação em meio homogêneo usando ureia ou tioacetamida

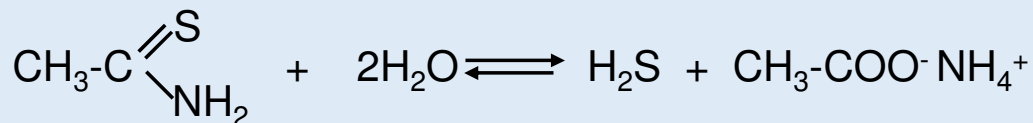
### UREIA



Ao se aquecer uma solução de  $\text{Fe}^{3+}$  com ureia ocorre a precipitação do  $\text{Fe(OH)CO}_3$



### TIOACETAMIDA



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

