

Volumetria de Precipitação

EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS

Os equilíbrios heterogêneos se estabelecem quando existem duas ou mais fases distintas em equilíbrio.

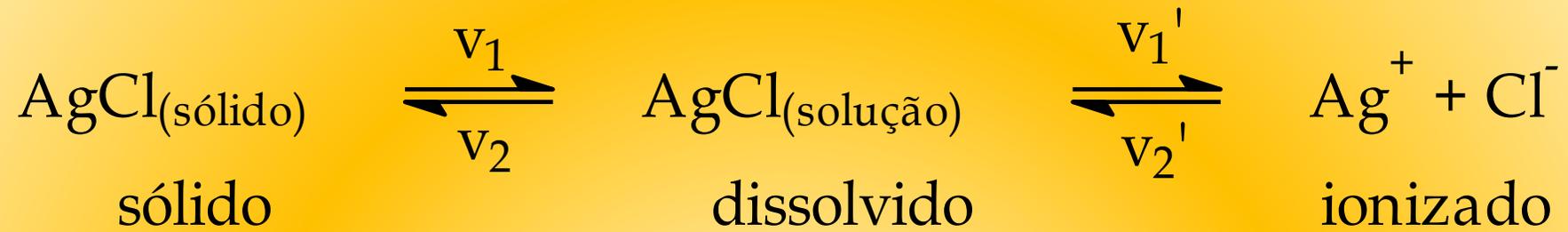
Vários casos são possíveis:

1. Sistemas gás-líquido
2. Sistemas gás-sólido
3. Sistemas líquido-líquido
4. **Sistemas líquido-sólido**

Equilíbrios de Solubilidade

SOLUBILIDADE E PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Um composto insolúvel em água, como por exemplo AgCl, assim como todos os outros, não são totalmente insolúveis, de modo que ao adicionar-se AgCl em água ou ao precipitá-lo em solução, uma parte muito pequena do mesmo se encontrará dissolvida, de modo a fornecer uma solução saturada:



No equilíbrio: $v_1 = v_2$ e $v_1' = v_2'$.
Pela Lei de Ação das Massas:

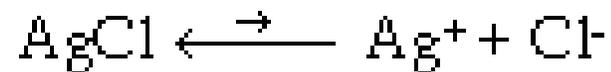
com $[\text{AgCl}]_{\text{dissolvido}} = \text{constante} = K_1$

$$\mathbf{K} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]_{\text{dissolvido}}} = \mathbf{K}_1 \quad (1)$$

$$\mathbf{K}_S = \mathbf{K} \times \mathbf{K}_1 = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} \quad (2)$$

O uso das concentrações ao invés das atividades só é válido para sais pouco solúveis e em solução aquosa pura .

K_s é a abreviatura de produto de solubilidade e corresponde ao produto das concentrações dos íons originados por este sal, respeitada a estequiometria. Só é válido para uma solução aquosa pura, ou seja na ausência de outros eletrólitos.



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,57 \times 10^{-10} \text{ (25°C)}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,9 \times 10^{-12} \text{ (25°C)}$$

Em um sal pouco solúvel AB , cuja parte dissolvida está completamente dissociada, $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, a concentração da parte dissolvida, AB , mede ou expressa a solubilidade (S) do composto na solução saturada, expressa em mols/L, que por sua vez será igual à concentração do ânion B^- , e que será igual a concentração do cátion A^+ , portanto:

$$S = [AB] = [A^+] = [B^-]$$

Exemplos :

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$$

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9,8 \times 10^{-13}$$

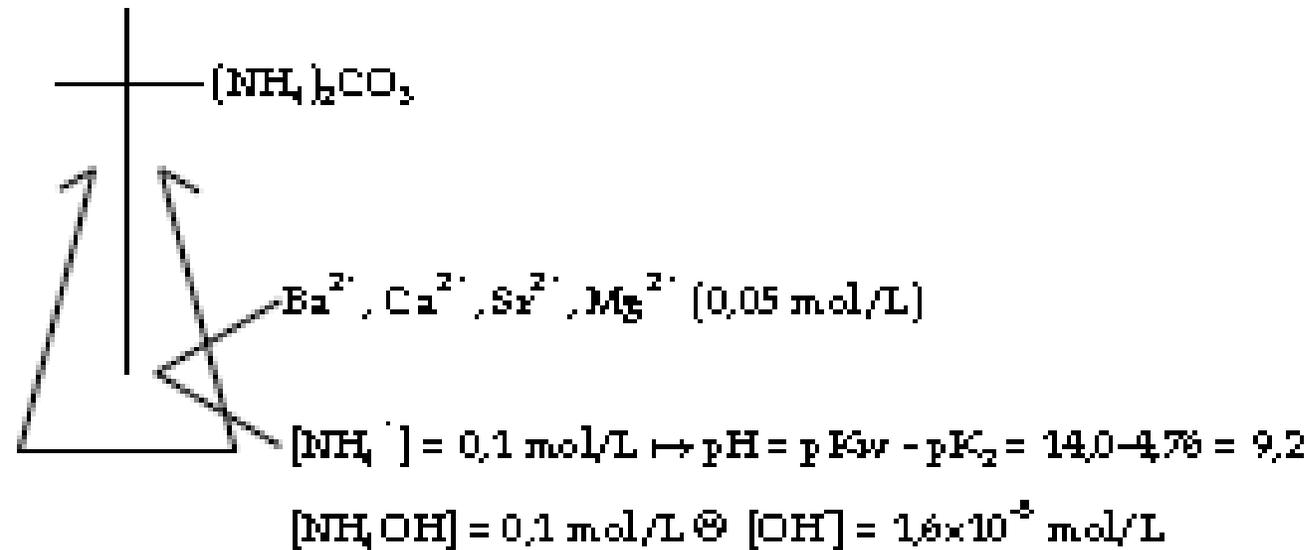
Podemos, por comparação dos valores de K_s , concluir que Ag_2CrO_4 é mais insolúvel do que AgCl ? Seria correto?

Não!!!!

Como se faz o cálculo dos valores de solubilidade para cada um dos casos?

PRECIPITAÇÃO DE COMPOSTOS FOLICAMENTE SOLÚVEIS

Exemplo: Ba^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+} (0,05 mol/L); Mg^{2+} = 0,01 M em meio de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$



$$K_s(\text{SrCO}_3) = 1,1 \times 10^{-10}; K_s(\text{BaCO}_3) = 5,5 \times 10^{-10}; K_s(\text{CaCO}_3) = 6,3 \times 10^{-9}$$

$$K_s(\text{MgCO}_3) = 1,0 \times 10^{-8} \text{ e } K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1 \times 10^{-11}$$

Qual a concentração de CO_3^{2-} para **iniciar** a Precipitação de cada um dos metais alcalinos terrosos?

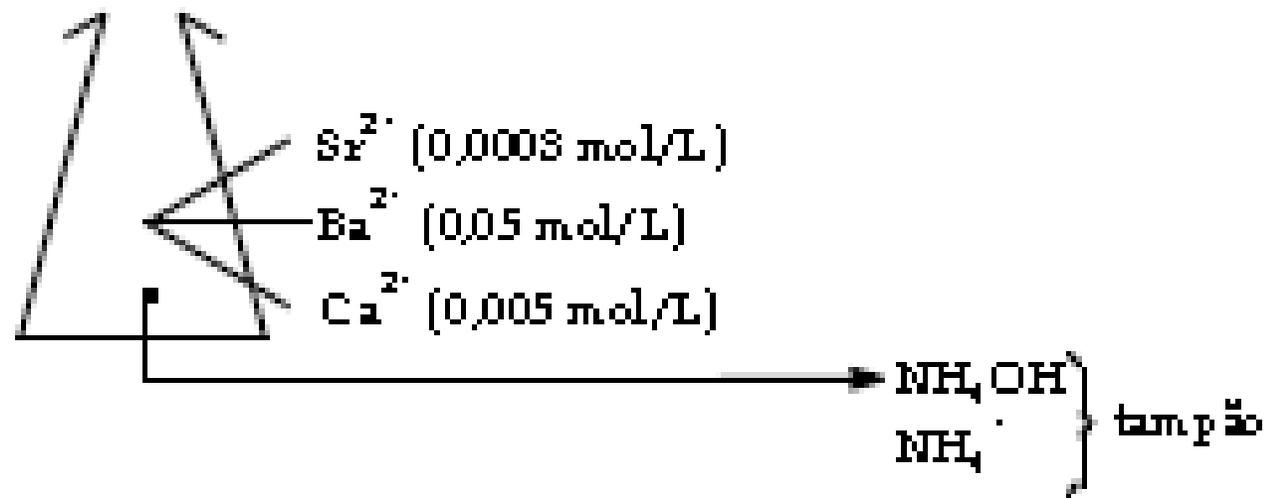
Como efetuar este cálculo?

As concentrações necessárias de CO_3^{2-} seguem a ordem do produto de solubilidade, K_s , destes carbonatos?

SIM!!!!

Para concentrações iguais de metal

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO NO INÍCIO DA PRECIPITAÇÃO



$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Sr}} = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{0,0008} = 3,7 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad 2^\circ$$

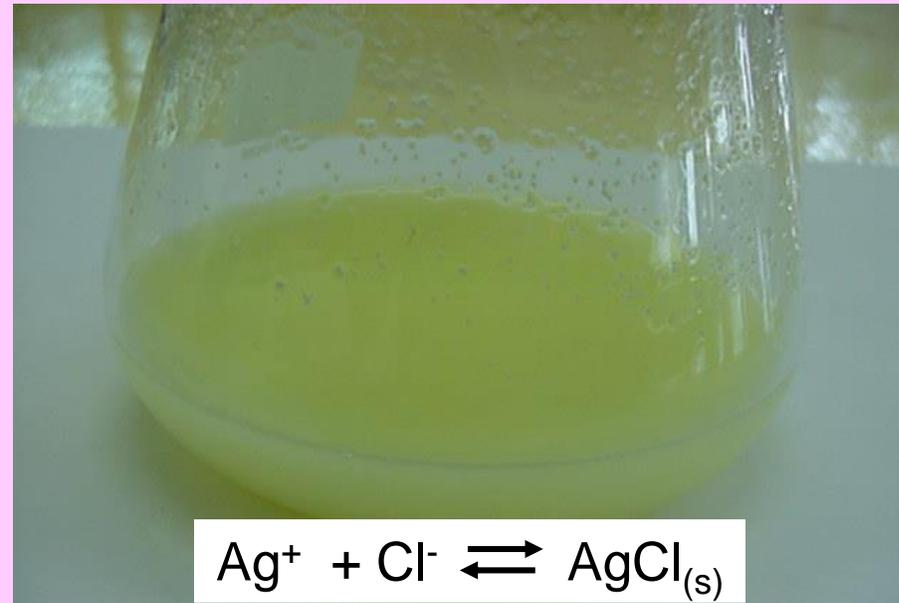
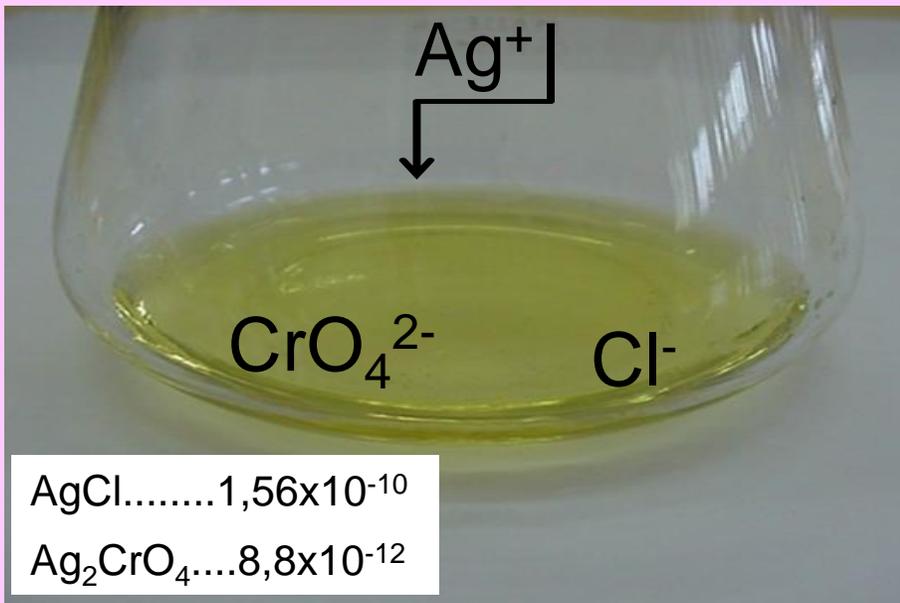
$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Ba}} = \frac{5,5 \times 10^{-10}}{0,05} = 1,1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad 1^\circ$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Ca}} = \frac{6,3 \times 10^{-9}}{0,005} = 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad 3^\circ$$

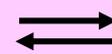
Ordem de Precipitação
depende da:

Solubilidade do Composto

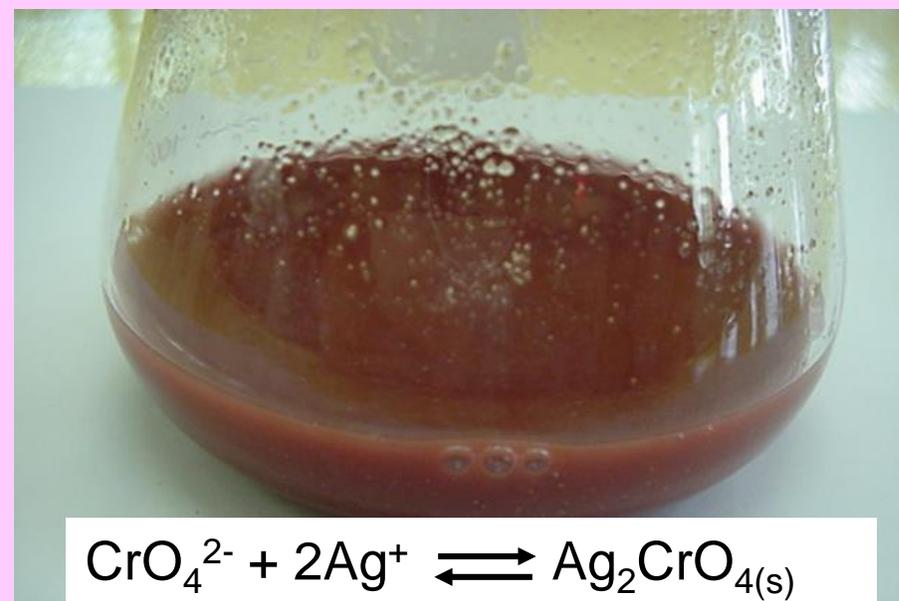
Concentração do íon a
ser precipitado



Solubilidade

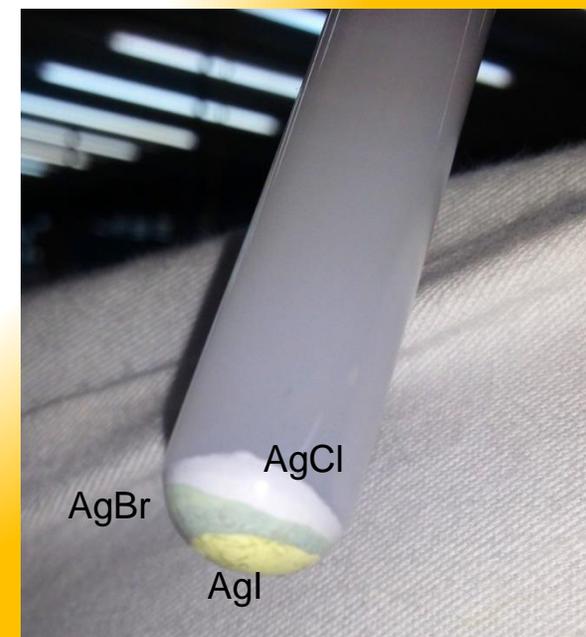
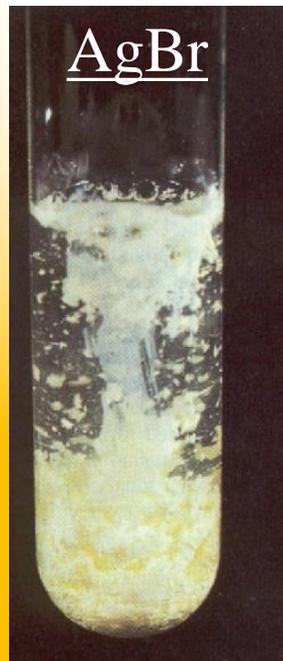


Precipitação



Tipos de Equilíbrio

Equilíbrio	Equação	Constante de Equilíbrio
Solubilidade 	$M_yA_x \rightleftharpoons M^{x+} + A^{y-}$	K_s , Produto de solubilidade
	$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$K_s = [Ag^+] [Cl^-] = 1,6 \times 10^{-10}$
	$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	$K_s = [Ag^+] [Br^-] = 5,0 \times 10^{-13}$
	$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$K_s = [Ag^+] [I^-] = 8,5 \times 10^{-17}$



Como se faz o cálculo dos valores de solubilidade
Para cada um dos casos.

Para saber qual sal é mais solúvel ou insolúvel deve-se determinar a sua solubilidade (S)

Alguns tipos comuns de expressões de produto de solubilidade

FÓRMULA	EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE	EXPRESSÃO PARA K_{ps}
MX	$MX(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + X^-(aq)$	$[M^+][X^-] \quad s^2$
	or $MX(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + X^{2-}(aq)$	$[M^{2+}][X^{2-}] \quad s^2$
	or $MX(s) \rightleftharpoons M^{3+}(aq) + X^{3-}(aq)$	$[M^{3+}][X^{3-}] \quad s^2$
MX_2	$MX_2(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + 2 X^-(aq)$	$[M^{2+}][X^-]^2 \quad 4s^3$
M_2X	$M_2X(s) \rightleftharpoons 2 M^+(aq) + X^{2-}(aq)$	$[M^+]^2[X^{2-}] \quad 4s^3$
MX_3	$MX_3(s) \rightleftharpoons M^{3+}(aq) + 3 X^-(aq)$	$[M^{3+}][X^-]^3 \quad 27s^4$
M_3X	$M_3X(s) \rightleftharpoons 3 M^+(aq) + X^{3-}(aq)$	$[M^+]^3[X^{3-}] \quad 27s^4$
M_2X_3	$M_2X_3(s) \rightleftharpoons 2 M^{3+}(aq) + 3 X^{2-}(aq)$	$[M^{3+}]^2[X^{2-}]^3 \quad 108s^5$
M_3X_2	$M_3X_2(s) \rightleftharpoons 3 M^{2+}(aq) + 2 X^{3-}(aq)$	$[M^{2+}]^3[X^{3-}]^2 \quad 108s^5$

s, a solubilidade molar, é a concentração molar na solução saturada do soluto dissolvido na forma dos íons que são os produtos da reação do equilíbrio de solubilidade.

OBS.: K_s é um número muito pequeno, não tem sentido falar em K_s para substâncias solúveis.

$K_s \Rightarrow$ Aspecto quantitativo

REGRAS DE SOLUBILIDADE

Em termos qualitativos: A partir das regras de solubilidade pode-se dizer se uma substância é solúvel ou insolúvel.

- a) Sais derivados de ácidos fortes, em geral, são solúveis
HCl, H₂SO₄, HNO₃, HI, HBr, HClO₄, H₂MnO₄, HMnO₄ ...

⇒ Todos os nitratos são solúveis

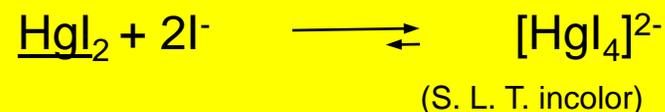
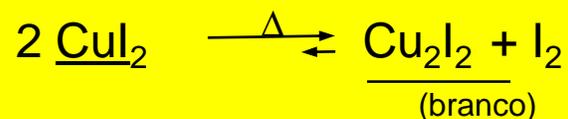
⇒ Certos sulfatos são insolúveis: Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺

⇒ Cl⁻, Br⁻, I⁻, em geral são solúveis

(são poucos solúveis)

Exceções: Cl⁻/Br⁻ : Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺

I⁻ : Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu⁺



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	0	0,1 M	0
Adição (PbCl_2)		S	2S
\rightleftharpoons		(0,1+S)	2S

$S \lll 0,1 \text{ mol/L}$

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

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

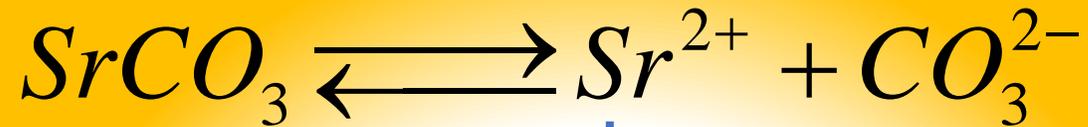
Os alunos deverão saber que:

PRECIPITAÇÃO QUANTITATIVA

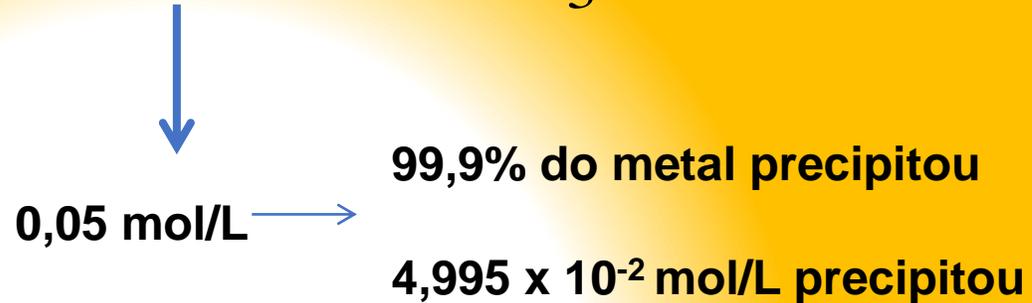
$$C_{\text{final}} \leq 0,001 C_{\text{inicial}}$$

ou

**99,9% do metal foi
precipitado!!!!**



$$K_s = 1,1 \times 10^{-10}$$



Restaria em solução: 5,0 x 10⁻⁵ mol/L

Qual a [CO₃²⁻] para precipitação quantitativa?

$$\left[CO_3^{2-} \right]_{pquantitativa} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

DISSOLUÇÃO DE PRECIPITADOS EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS

1. Solubilização devido à formação de complexos



$$K_{\text{Dissolução}} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+].[Cl^-]}{[NH_3]^2} = 5.0 \times 10^{-3}$$

Exercício

100 mL de NH_4OH 4,0 M dissolverão completamente 0,010 mol/L de AgCl em suspensão em 1 L de H_2O ?

$$n_{\text{mols totais adicionados de NH}_4\text{OH}} = 100\text{mL} \times 4,0 \times 10^{-3} = 0,40 \text{ mols}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_3] = \frac{0,40}{1,1} = 0,36_{36} \text{ mol/L}$$



0,010 mols de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$

em 1L \therefore 0,010 mol/L de complexo e 0,010 mols de Cl^-

$$K_{\text{Dissolução}} = \frac{0,01 \times 0,01}{(\text{NH}_3)_{\text{eq}}^2} = 5,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{Número de mols de NH}_3 \text{ após formar complexo}} = \sqrt{\frac{0,0001}{5,0 \times 10^{-3}}} = 0,14_{14} \text{ mols de NH}_3$$

[NH₃] necessária para dissolver o precipitado de AgCl é :

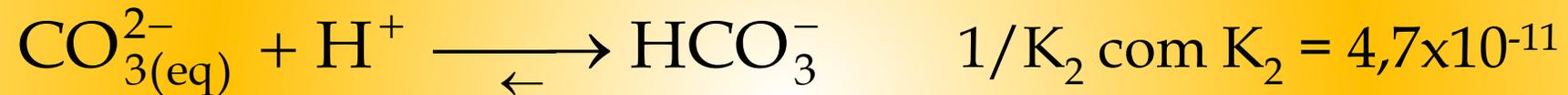
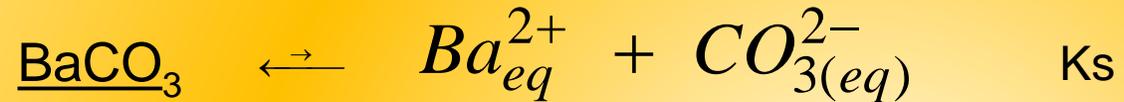
$$\frac{0,020 \text{ mols} + 0,14 \text{ mols}}{1,1 \text{ L}} = 0,14_{55} = 0,15 \text{ mol/L}$$

$[\text{NH}_3]$ necessária para a dissolução = **0,15 mol/L**

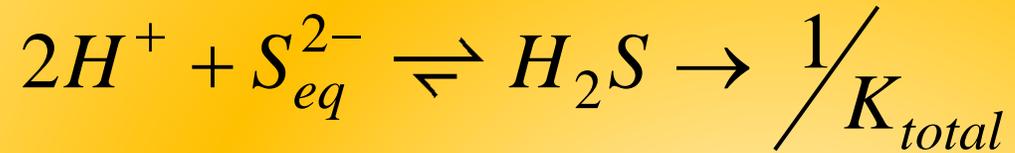
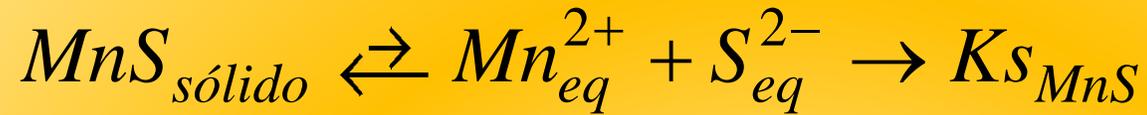
$$[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{disponível}} = [\text{NH}_3]_{\text{disponível}} = \frac{100 \text{ mL} \times 4,0}{1.100 \text{ mL}} = 0,36_{36} \text{ mol / L}$$

\therefore Todo $\text{AgCl}_{\text{sólido}}$ será dissolvido

2. SOLUBILIZAÇÃO DEVIDO À FORMAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS



$$\frac{K_s}{K_2} = \frac{5,5 \times 10^{-10}}{4,7 \times 10^{-11}} = 11,7$$



S e a dissolução de um precipitado formado por um ânion de ácido fraco depende da concentração de H^+ no meio, portanto do pH, então.....

A precipitação de um cátion pelo ânion de um ácido fraco também depende do pH do meio!!!!!!

Os alunos devem saber que:

①

[H₂S] em uma solução saturada deste gás = 0,1 mol/L

②

$$K_{total} = Ka1_{H2S} \cdot Ka2_{H2S}$$

Solução aquosa contendo Zn^{2+} 10^{-3} mol/L e Cu^{2+} 10^{-3} mol/L, saturada com H_2S . Qual a concentração de H^+ deve estar no meio para garantir a precipitação quantitativa de Cu^{2+} deixando Mn^{2+} em solução?

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

$$K_{total} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Precipitação quantitativa de Cu^{2+} deve sobrar em solução $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L, já que 99,9% da concentração inicial tem de precipitar.

$$K_{s_{\text{CuS}}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} \text{ e } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-6} = \frac{K_{s_{\text{CuS}}}}{[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}} \text{ ®}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-36}}{1,0 \times 10^{-6}} = 1,0 \times 10^{-30} \text{ mol/L}$$



$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L}; [\text{S}^{2-}] = 1,0 \times 10^{-30} \text{ mol/L}; [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

É preciso deixar o Zn^{2+} em solução. Qual o pH no qual devo trabalhar para garantir a precipitação quantitativa do Cu^{2+} deixando o Zn^{2+} em solução?

$$K_{s_{ZnS}} = [Zn^{2+}]_{eq} \cdot [S^{2-}]_{eq} \rightarrow [Zn^{2+}]_{eq} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol / L};$$

$$[S^{2-}]_{eq} = \frac{K_{s_{ZnS}}}{[Zn^{2+}]_{eq}} \rightarrow$$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-21}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-18} \text{ mol / L}$$

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+_{eq} + S^{2-}_{eq} \rightarrow K_{total} = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.1 \cdot 10^{-21}$$

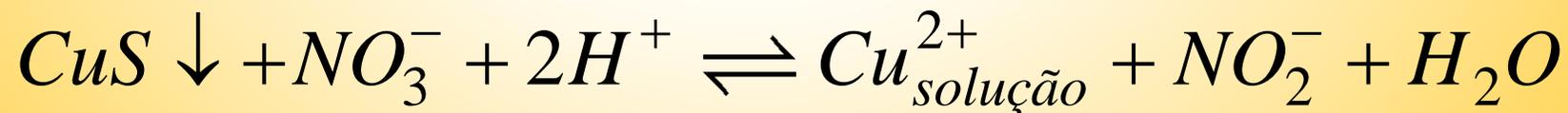
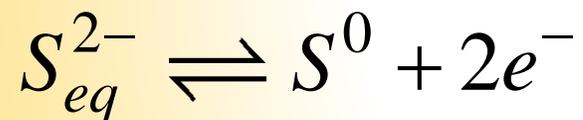
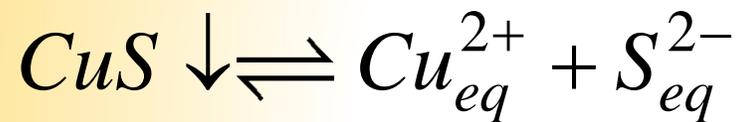
$$[H^+]^2 = \frac{K_{total} \cdot [H_2S]}{[S^{2-}]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-21} \cdot 0.1}{10^{-18}}} = 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$pH < 2,0$$

3. SOLUBILIZAÇÃO DEVIDO À REAÇÃO DE ÓXIDO REDUÇÃO

Dissolução do CuS em HNO_3 (Propriedades Oxidantes)



Em todos os casos, um dos íons em equilíbrio com o precipitado é retirado do equilíbrio por meio de uma reação química!!!!

