



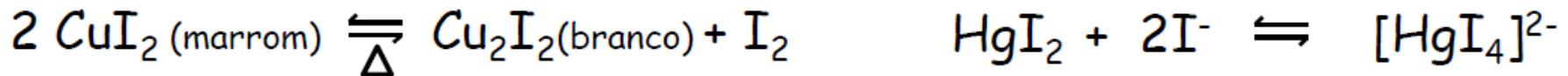
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS BÁSICAS E
AMBIENTAIS**

**Conceito dos Equilíbrios de
Precipitação/Solubilização**

Prof. Dr. Robson da Silva Rocha
robson.rocha@usp.br

Regras de Solubilidade

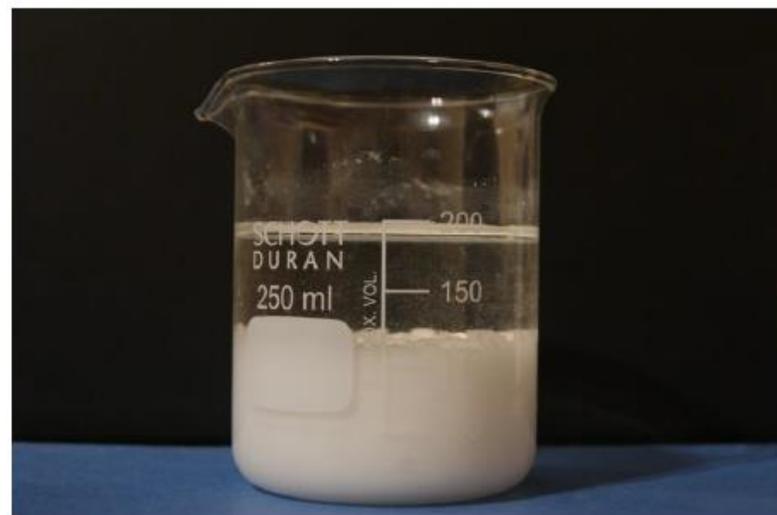
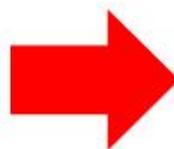
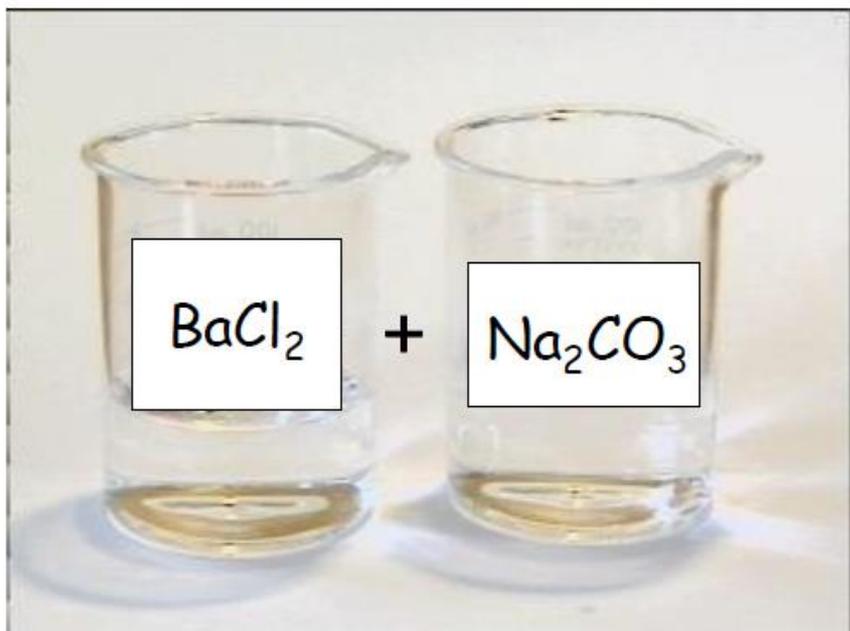
- ➔ Sais derivados de ânions de ácidos fortes, no geral, são solúveis
 HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HI , HBr , HClO_4 , HMnO_4
- ➔ Todos os nitratos são solúveis
- ➔ Alguns sulfatos são insolúveis (Ba^{2+} e Sr^{2+}) ou pouco solúveis (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+})
- ➔ Em geral Cl^- , Br^- , I^- são solúveis
Exceções: Cl^-/Br^- : Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
 I^- : Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+



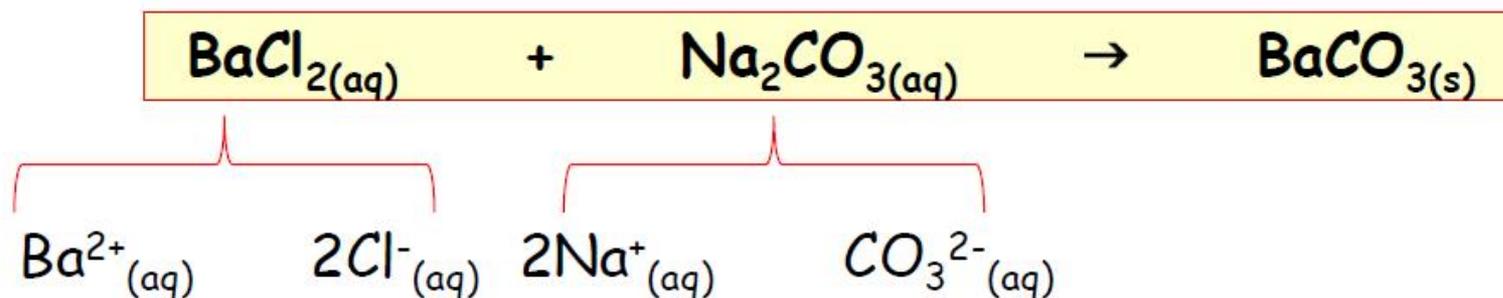
- ➔ ClO_4^- são solúveis, exceto os de K^+ e NH_4^+
- ➔ Os fluoretos são insolúveis, exceto: Ag^+ , NH_4^+ e Metais alcalinos

- ➔ Sais derivados de ácidos fracos, em geral, são insolúveis
 HCN , H_2CO_3 , H_2S , H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH
- ➔ Os sais de metais alcalinos, na sua maioria, são solúveis
- ➔ Os hidróxidos, em geral, são insolúveis. Os hidróxidos de NH_4^+ e dos metais alcalinos são solúveis. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é insolúvel
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ são moderadamente solúveis.
- ➔ Os hidrogenosais (bissulfato, bicarbonato) são todos solúveis.
- ➔ Os fosfatos são insolúveis exceto de NH_4^+ e dos metais alcalinos.
- ➔ Os sulfetos de metais alcalinos terrosos são solúveis.
- ➔ Os acetatos e nitritos são solúveis, aqueles formados com Ag^+ são pouco solúveis.

Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos



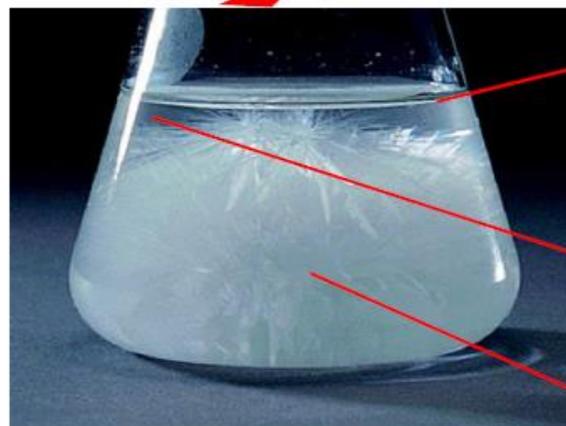
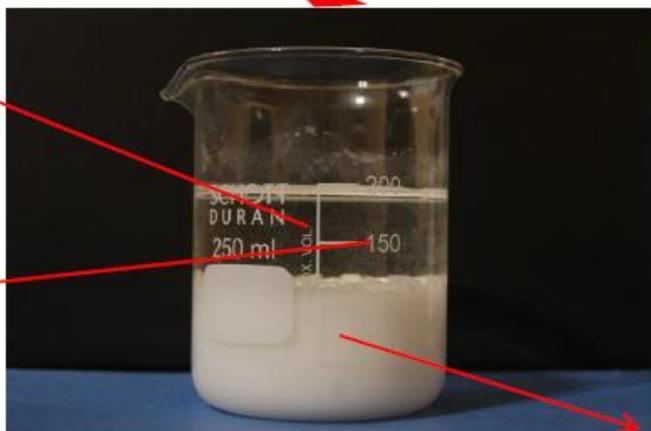
Solução saturada de $BaCO_3$



Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos

Solução saturada de BaCO_3

Solução saturada de NaCl



$[\text{Ba}^{2+}]$

$[\text{CO}_3^{2-}]$

$\text{BaCO}_{3(s)}$

$[\text{Na}^+]$

$[\text{Cl}^-]$

$\text{NaCl}_{(s)}$

Quais as semelhanças entre esses dois sistemas?

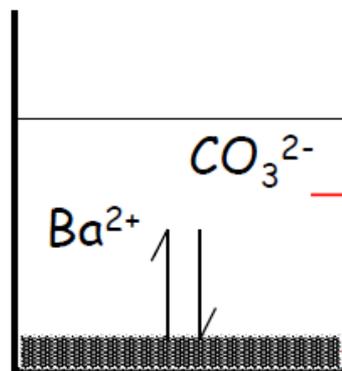
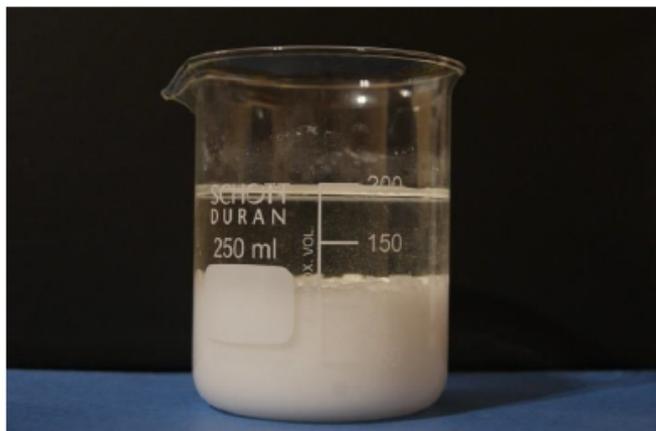
- ✓ Soluções saturadas com corpo de fundo
- ✓ Sais iônicos (ambas são soluções eletrolíticas)

Quais as diferenças entre esses dois sistemas?

- ✓ Concentração de íons em soluções
- ✓ Solubilidade: $\text{BaCO}_3 = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ e $\text{NaCl} = 6,5 \text{ mol/L}$

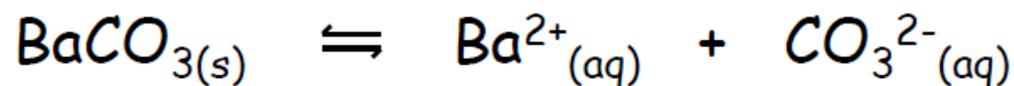
Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos

Solução saturada
de BaCO_3



Solução saturada de
 $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$

$\text{BaCO}_{3(s)}$

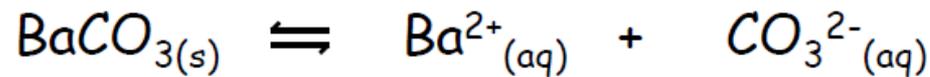
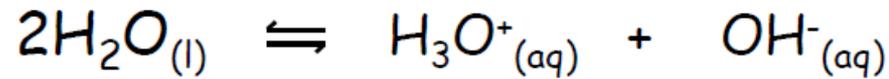


→ Equilíbrio heterogêneo:

A solução saturada de um sólido iônico que contém um excesso de substância não dissolvida é um sistema heterogêneo em equilíbrio, ao qual pode-se aplicar a lei de ação das massas.

Constante do Produto de Solubilidade ou Produto de Solubilidade

→ Expressão do produto de solubilidade

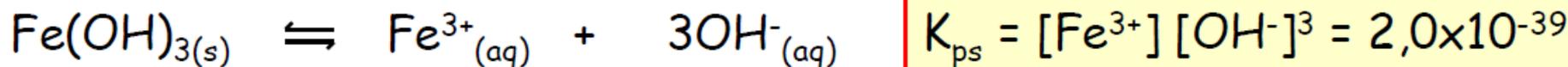
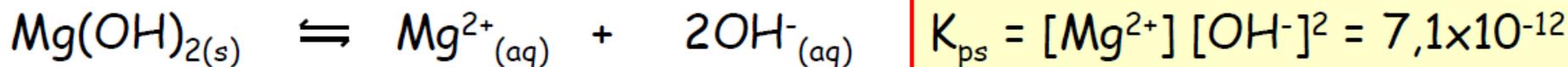
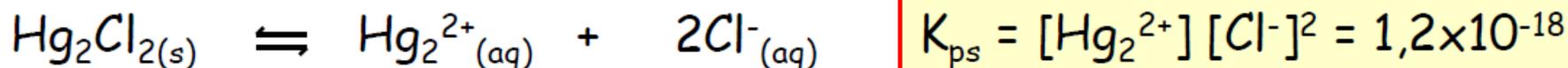
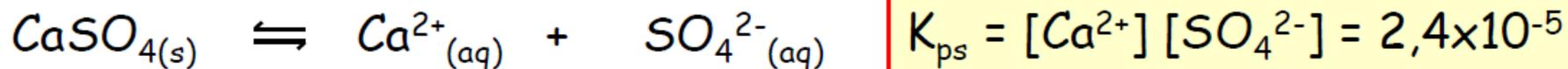


$$K' = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{BaCO}_{3(s)}} \quad \rightarrow \quad K' [\text{BaCO}_{3(s)}] = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-9}$$

- A expressão acima é válida somente se existir o sólido iônico presente em equilíbrio com os íons em solução.
- Em um dada condição, a posição do equilíbrio é independente da quantidade de BaCO_3

Constantes do Produto de Solubilidade (água/25°C)



Constantes de Produtos de Solubilidade a 25°C

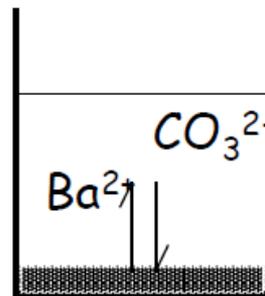
Composto	Fórmula	Kps
Sulfato e cálcio	CaSO_4	$2,4 \times 10^{-5}$
Carbonato de bário	BaCO_3	$5,0 \times 10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3,9 \times 10^{-11}$
Cloreto de prata	AgCl	$1,82 \times 10^{-10}$
Brometo de prata	AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$
Iodeto de prata	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8,1 \times 10^{-12}$
Sulfeto de zinco	$\text{ZnS} (\alpha)$	$2,0 \times 10^{-25}$
	$\text{ZnS} (\beta)$	$3,0 \times 10^{-23}$
Sulfeto de cobre (II)	CuS	$8,0 \times 10^{-37}$
Hidróxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,0 \times 10^{-34}$
Hidróxido de ferro (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,0 \times 10^{-39}$
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,5 \times 10^{-6}$
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \times 10^{-12}$

➔ A expressão da Constante do Produto de Solubilidade pode ser empregada para:

- ✓ Calcular a solubilidade de uma substância
- ✓ Determinar a constante do produto de solubilidade
- ✓ Estimar a mínima concentração de uma das espécies (cátion ou ânion) que pode estar presente em um sistema para que ocorra ou não a precipitação.

Ex.1: Como calcular a solubilidade molar do BaCO_3 em água a 25°C ? ($K_{ps} = 5,0 \times 10^{-9}$)

	$\text{BaCO}_{3(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$	+	$\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$
Início	Sólido		0		0
Solubiliza	Sólido		+x		+x
Equilíbrio	Sólido		x		x



No equilíbrio: $x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 5,0 \times 10^{-9} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{5,0 \times 10^{-9}} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Solubilidade do } \text{BaCO}_3 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{Solubilidade do } \text{BaCO}_3 \text{ (H}_2\text{O, } 25^\circ\text{C)} = [\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$V=1\text{L (H}_2\text{O, } 25^\circ\text{C)} \rightarrow \text{Dissolve-se } 0,014 \text{ g de } \text{BaCO}_3$$



➔ **Solubilidade (S):** equivale a máxima quantidade de um dado soluto que deverá dissolver em uma dada quantidade de solvente em uma determinada temperatura.

➔ Unidades de medida de solubilidade:

g/L ou mol/L ou $m_{\text{soluto}}/100 \text{ g solvente}$ (% m/m)

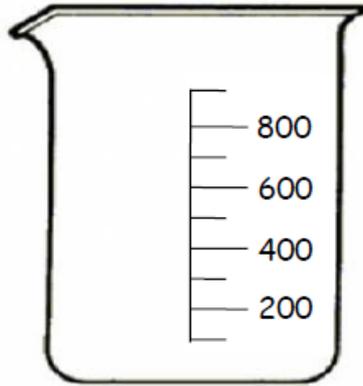
$S(\text{NaCl}) = 6,5 \text{ mol/L}$ ou 380 g/L (em água pura a 25°C)

$S(\text{BaCO}_3) = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ou $0,014 \text{ g}$ (em água pura a 25°C)

No geral: ↓ solubilidade ↓ K_{ps}

→ Como é determinado o valor do K_{ps} experimentalmente?

$\text{BaCO}_3(s)$
 $m = 10,0000 \text{ g}$



$V = 1,00 \text{ L}$
 H_2O pura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

1. Solução saturada com corpo de fundo
2. Filtração
3. Secagem e pesagem da massa seca
 $m = 9,9860 \text{ g}$ (massa não dissolvida)
 $m = 0,0140 \text{ g}$ (massa dissolvida)

$$[\text{BaCO}_3]_{\text{dissol.}} = \frac{m_{\text{dissol.}}}{M V(\text{L})} = \frac{0,0140 \text{ g}}{197,3359 \text{ g mol}^{-1} 1 \text{ L}}$$

$$[\text{BaCO}_3]_{\text{dissol.}} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (7,1 \times 10^{-5})^2 = 5,0 \times 10^{-9}$$

Ex.2: Um volume de 100 mL de solução aquosa de Na_2SO_4 $7,5 \times 10^{-4}$ mol/L é misturada com 50 mL de solução aquosa de BaCl_2 $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L. Após a mistura ocorrerá formação de precipitado? ($K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$)

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,5 \times 10^{-4} \times 0,1 = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{BaCl}_2) = 1,5 \times 10^{-3} \times 0,05 = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Após diluição:

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

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

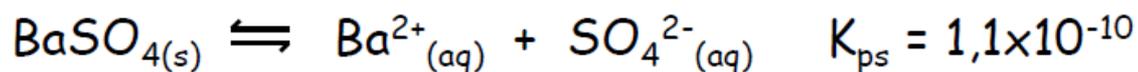
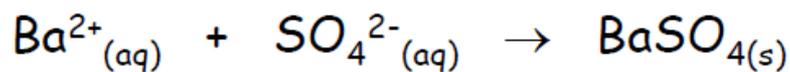
Sais estão 100% ionizados, antes da reação:

$$[\text{Na}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$Q_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow Q_{ps} = 5,0 \times 10^{-4} \times 5,0 \times 10^{-4} \rightarrow Q_{ps} = 2,5 \times 10^{-7}$$

Quando $Q_{ps} > K_{ps}$ indica que ocorrerá precipitação

Após a mistura ocorrerá precipitação, pois $Q_{ps}(2,5 \times 10^{-7}) > K_{ps}(1,1 \times 10^{-10})$

Fatores que afetam a solubilidade

- ➔ Pressão
- ➔ Temperatura
- ➔ Solvente
- ➔ Concentração de outras espécies

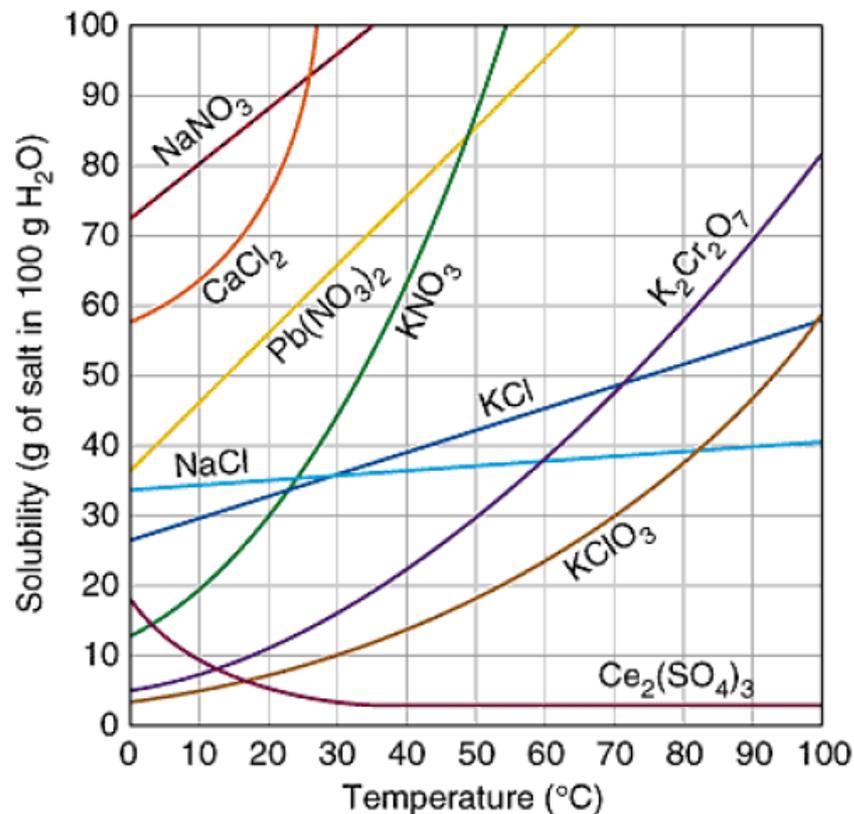
➔ Pressão

A variação da solubilidade com a pressão tem, na prática, uma importância reduzida em química analítica qualitativa e quantitativa, uma vez que a maioria das reações são conduzidas em recipientes abertos, a pressão atmosférica.

→ Temperatura

O efeito é complexo. Em geral, a solubilidade dos precipitados aumenta com a temperatura, exceto em casos especiais (p.e. CaSO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$).

Em alguns casos, a variação da solubilidade com a temperatura pode servir como apoio para a separação.

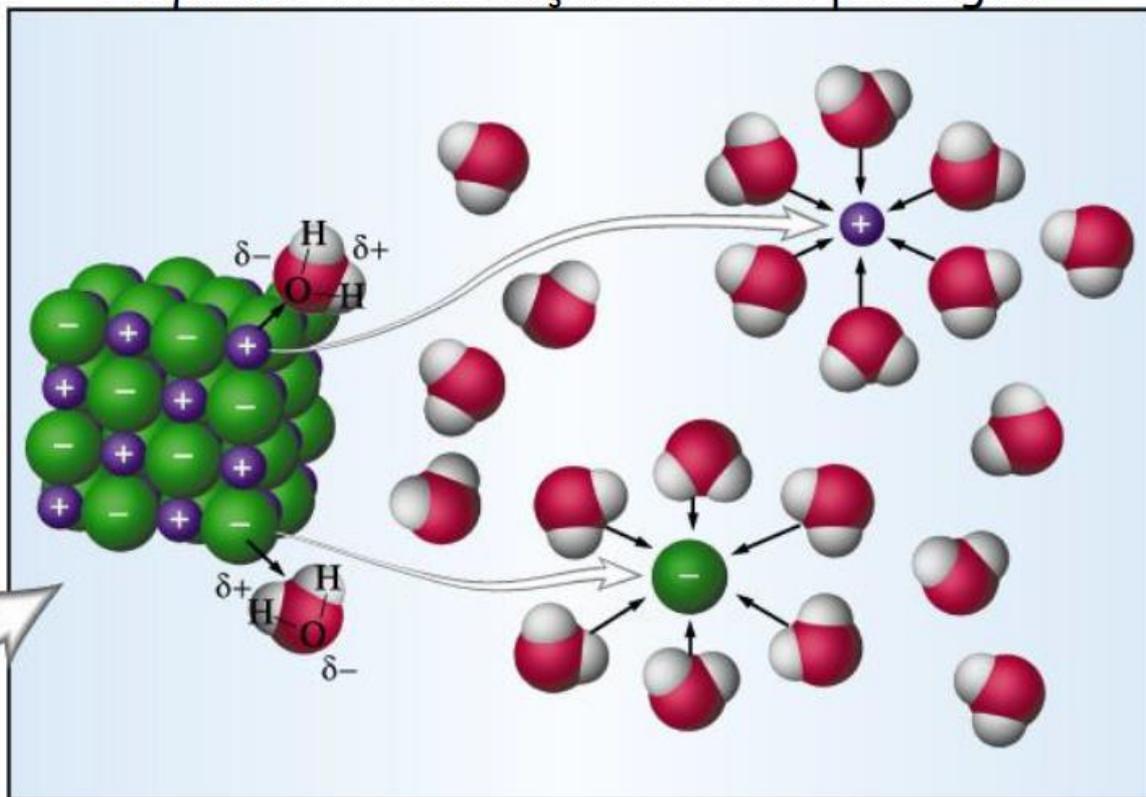


➔ Solvente

Embora a maioria dos ensaios seja conduzido em meio aquoso, em alguns casos é recomendado usar outros solventes (etanol, éter...), ou, quando possível, misturá-los com água.

Esquema da solvatação dos íons pela água.

Dissolução de um
Cristal Iônico



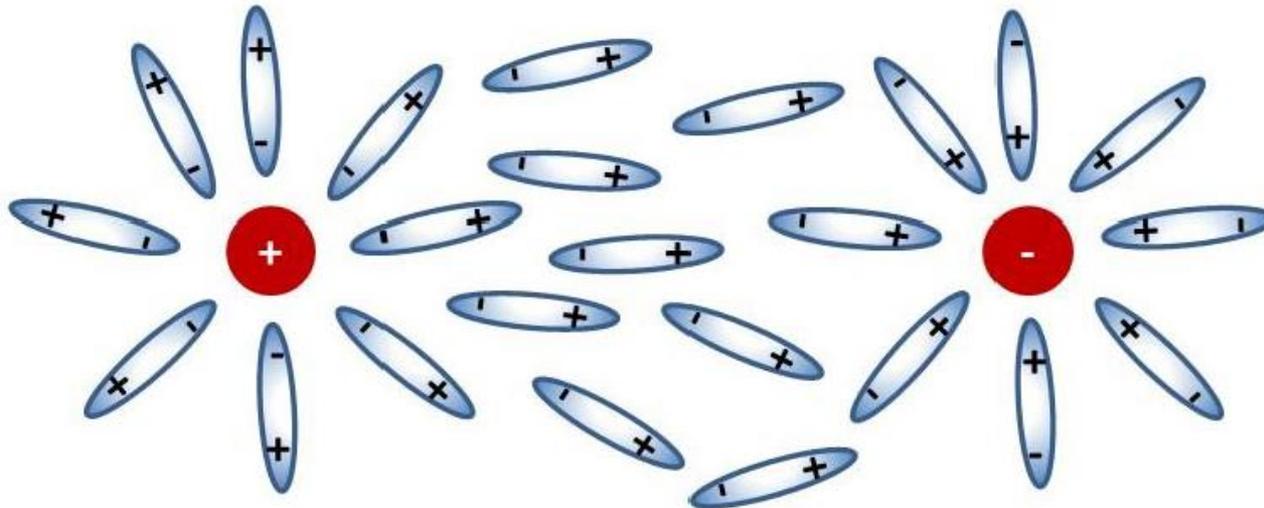
A dissolução de um composto iônico em um dado solvente só ocorre quando a força de atração entre os íons é superada pelo solvente.

Água como solvente \rightarrow alta constante dielétrica (78.3, a 25 °C)

Cargas no vácuo

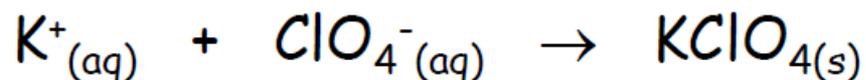


Cargas em um meio de alta constante dielétrica

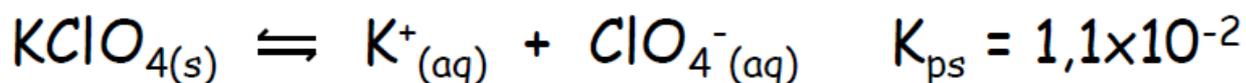


Ex.5: Qual a mínima concentração de perclorato (ClO_4^-) para iniciar a precipitação em uma solução aquosa de 0,1 mol/L de K^+ ? ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-2}$)

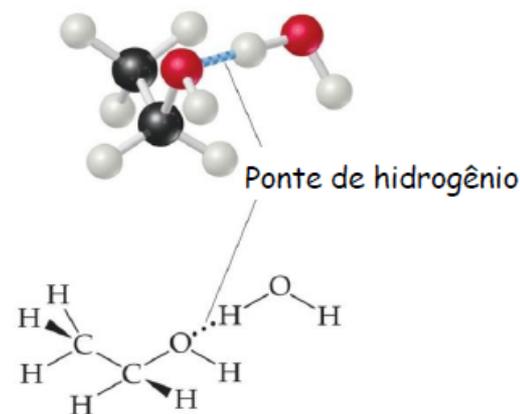
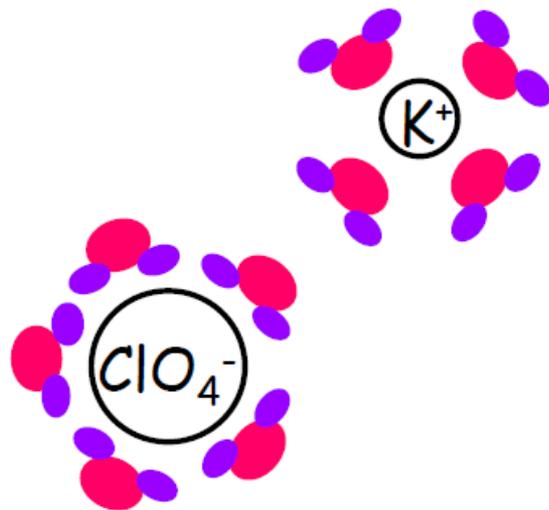
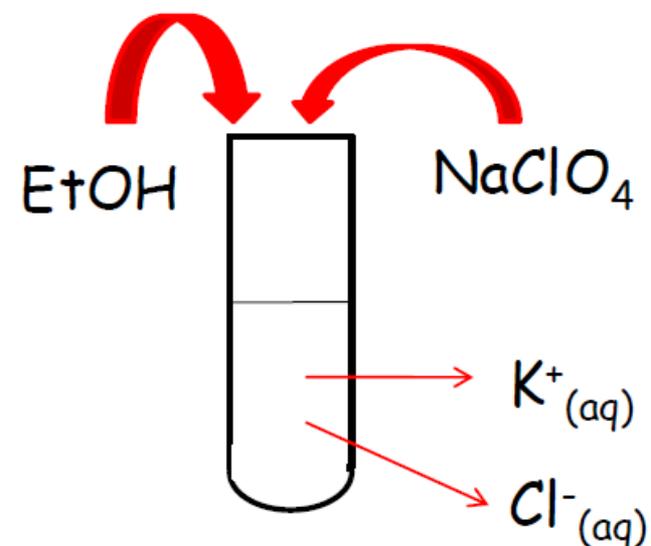
→ Reação de formação do precipitado:



→ Equilíbrio de precipitação:



$$K_{ps} = [\text{K}^+][\text{ClO}_4^-] \rightarrow 1,1 \times 10^{-2} = 0,1 [\text{ClO}_4^-] \rightarrow [\text{ClO}_4^-] = 0,110 \text{ mol/L}$$



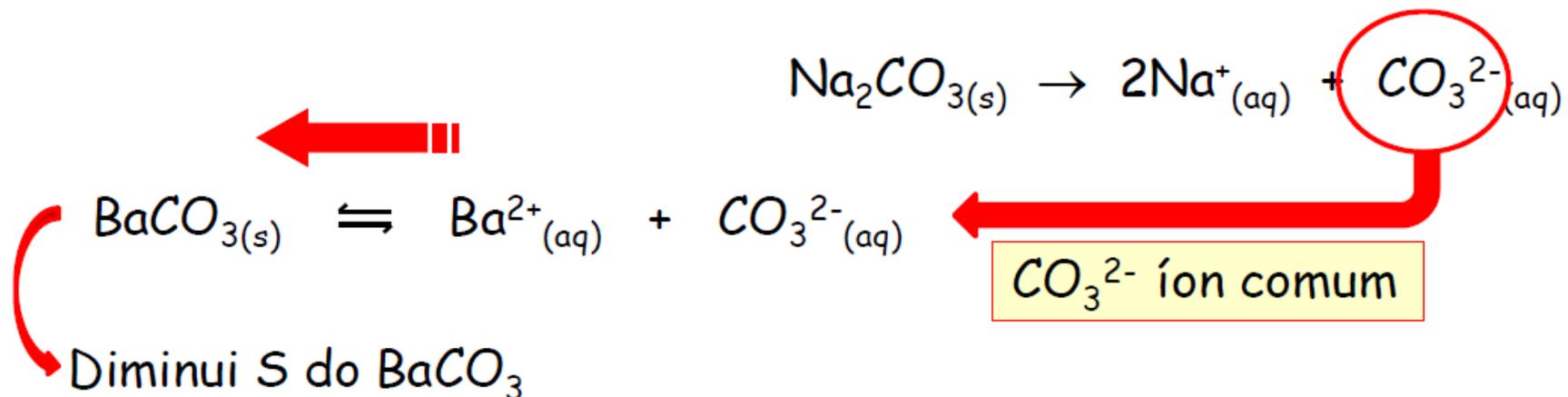
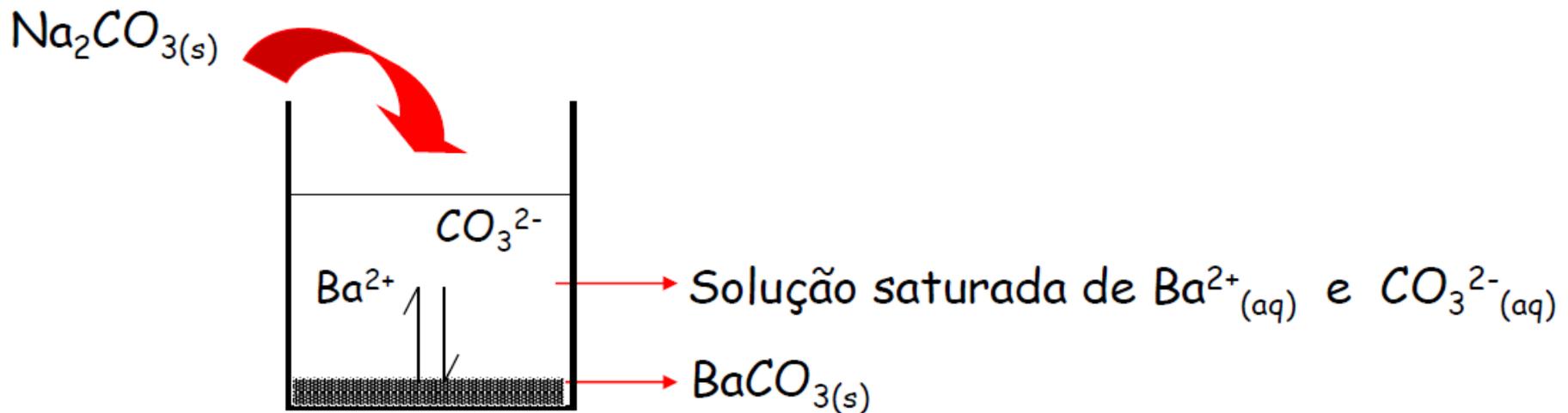
Ponte H $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ↓ Solvatação dos íons ↓ S

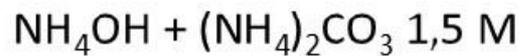
Concentração de outras espécies no sistema (com reação química)

→ O íon comum é responsável pela redução da solubilidade molar de um precipitado iônico quando um composto contendo um dos dois íons do precipitado é adicionado à solução que está em equilíbrio com o precipitado.

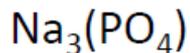
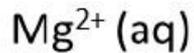
➔ Concentração de outras espécies no sistema

- ✓ Efeito de íon comum sobre a solubilidade (Princípio de Le Châtelier)

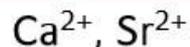
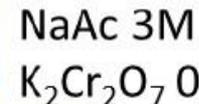
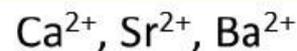




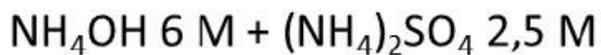
sobrenadante



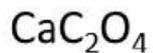
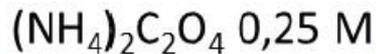
cristais



Precipitado
amarelo



Precipitado
branco



Precipitado
branco