

QFL 1111 – Química Analítica I

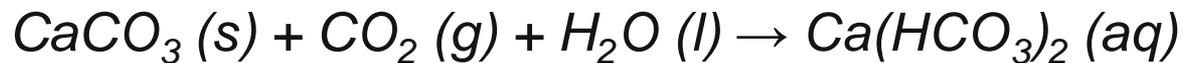
Equilíbrios de precipitação

Mauro Bertotti (mbertott@iq.usp.br)

Exemplos de reações de precipitação

1. Formação de BaSO_4 para ser utilizado como contraste em raio-X para diagnóstico do tubo digestivo

2. Natureza: Formação de estalactites e estalagmites



3. Cáries em dentes ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$)

Regras gerais de solubilidade

- a) Todos os metais alcalinos (grupo 1-A) são solúveis
- b) Todos os compostos de amônio (NH_4^+) são solúveis
- c) Todos os nitratos (NO_3^-), cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-) são solúveis
- d) A maioria dos hidróxidos são insolúveis, exceção são os de metais alcalinos; o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são pouco solúveis.
- e) Cloretos, brometos e iodetos são solúveis, com exceção dos sais de prata, chumbo e mercúrio(I).
- f) Carbonatos, fosfatos e sulfetos são insolúveis, com exceção dos sais de alcalinos e de amônio.
- g) A maioria dos sulfatos são solúveis. CaSO_4 e Ag_2SO_4 são pouco solúveis. BaSO_4 , HgSO_4 e PbSO_4 são insolúveis.

Não há uma norma bem definida para afirmar se um composto é solúvel ou insolúvel

Produto de solubilidade: K_s

Solução saturada de AgCl, em contato com AgCl sólido:



A constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Como a concentração de AgCl na fase sólida é constante, sua contribuição pode ser englobada na constante de solubilidade

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Produto de solubilidade: K_s

O K_s indica o grau de solubilidade de um composto.

Para compostos similares (ex: cátions e ânions monovalentes), o composto cujo valor de K_{ps} for **menor**, é mais **insolúvel**.

Ex: AgCl vs AgI

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

$$K_s \text{ do AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$$

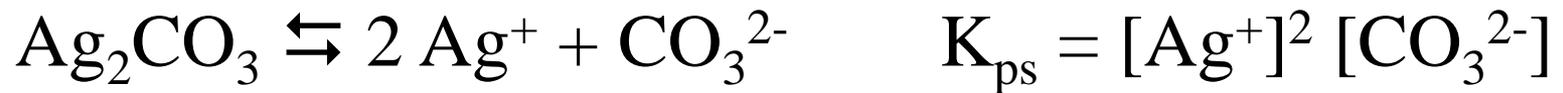
Logo, o AgI é menos solúvel que o AgCl.

Produto de solubilidade: K_s

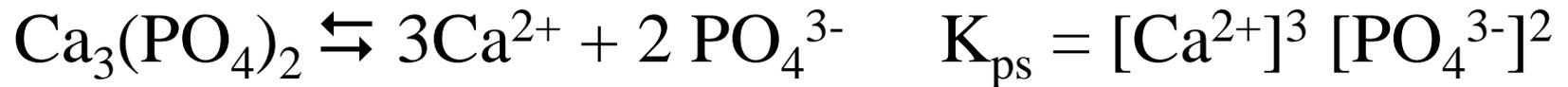
Fluoreto de magnésio



Carbonato de prata:



Fosfato de cálcio:



Produto de solubilidade: K_s

Sal	K_{PS}	Sal	K_{PS}
AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$	Ca(OH) ₂	$8,0 \times 10^{-6}$
AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$	Mg(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-11}$
AgI	$8,3 \times 10^{-17}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \times 10^{-20}$
PbCl ₂	$2,4 \times 10^{-4}$	Fe(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-14}$
Hg ₂ Cl ₂	$3,5 \times 10^{-18}$	Fe(OH) ₃	$1,1 \times 10^{-36}$
MgCO ₃	$4,0 \times 10^{-5}$	Al(OH) ₃	$1,8 \times 10^{-33}$
CaCO ₃	$8,7 \times 10^{-9}$	Bi ₂ S ₃	$1,6 \times 10^{-72}$
SrCO ₃	$1,6 \times 10^{-9}$	HgS	$4,0 \times 10^{-54}$
BaCO ₃	$8,1 \times 10^{-9}$	CuS	$6,0 \times 10^{-37}$
AgCO ₃	$8,1 \times 10^{-12}$	CdS	$8,0 \times 10^{-28}$
PbCO ₃	$3,3 \times 10^{-14}$	ZnS	$3,0 \times 10^{-23}$

Unidade do K_s

Numa solução saturada de BaSO_4 , têm-se as concentrações de Ba^{2+} e de $\text{SO}_4^{2-} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Logo o valor de K_s do BaSO_4 será igual a:

$$K_s = (1 \times 10^{-5}) (1 \times 10^{-5}) = 1 \times 10^{-10}$$

A unidade de K_s neste caso será $\text{mol}^2 \text{ L}^{-2}$

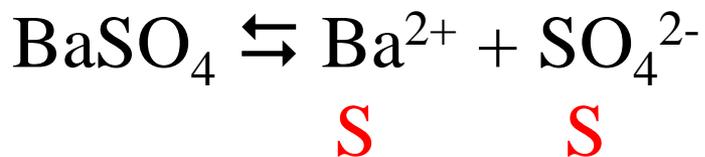
No caso de $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \quad K_s \text{ corresponderá a } \text{mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

No caso do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, a unidade se K_s será $\text{mol}^5 \text{ L}^{-5}$

Solubilidade e Produto de solubilidade

A concentração de íons presentes em uma solução saturada com um soluto pode ser calculada a partir da constante de solubilidade do sal



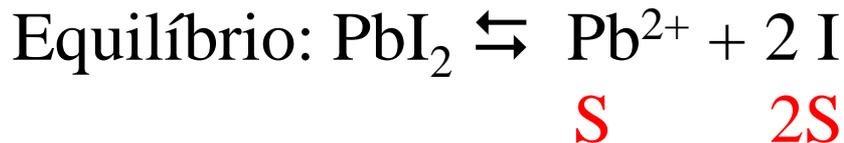
Neste caso, para cada cátion dissolvido, um ânion também é formado e um BaSO_4 foi dissociado.

$$\text{Logo, } K_s = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2$$

$$\text{S} = \text{raiz}(K_s) = \text{raiz}(1 \times 10^{-10}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Solubilidade e Produto de solubilidade

Cálculo da solubilidade do PbI_2 ($K_s = 7,1 \times 10^{-9}$)



O produto de solubilidade é dado por $K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$

1 mol de PbI_2 dissolvido gera 1 mol de Pb^{2+} e 2 mols de I^- .

Substituindo na segunda equação Pb^{2+} por S e I^- por $2S$,
tem-se: $K_s = S \cdot (2S)^2 = 4 S^3$

$$\text{Daí, } S = \frac{\sqrt[3]{7,1 \times 10^{-9}}}{4} = 1,2 \times 10^{-3}$$



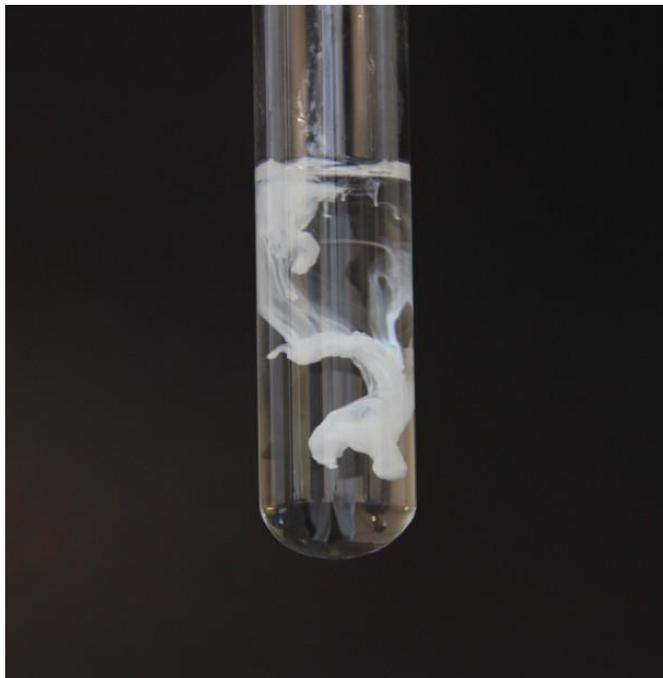
Ag_2CrO_4 é adicionado a água pura a 25°C e estabelece-se um equilíbrio entre o sólido e os íons, com formação de solução saturada.

Neste momento, a concentração de Ag^+ foi determinada e obteve-se o valor $1,3 \times 10^{-4}$ mol/L. Qual é o valor do K_s ?

Mg(OH)₂

Uma solução saturada de Mg(OH)₂ em contato com o sólido não dissolvido é preparada a 25°C. Mediu-se o pH e o valor foi igual a 10,17. Determine o valor do K_s do Mg(OH)₂.

Reações de precipitação



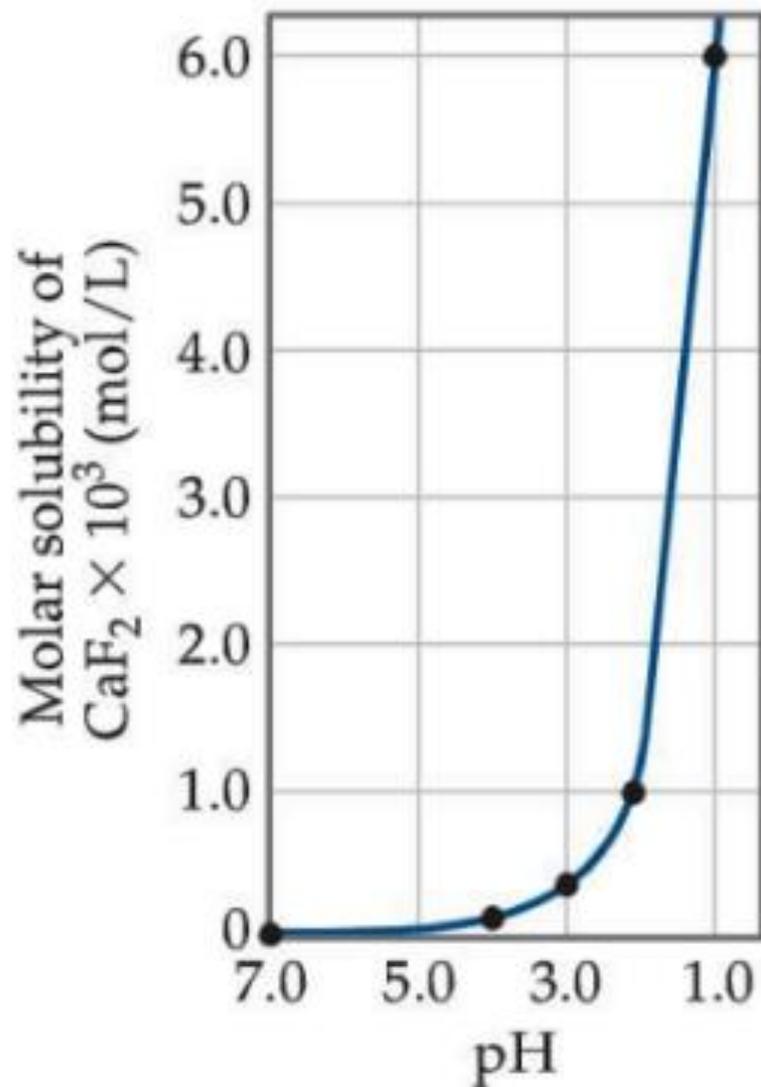
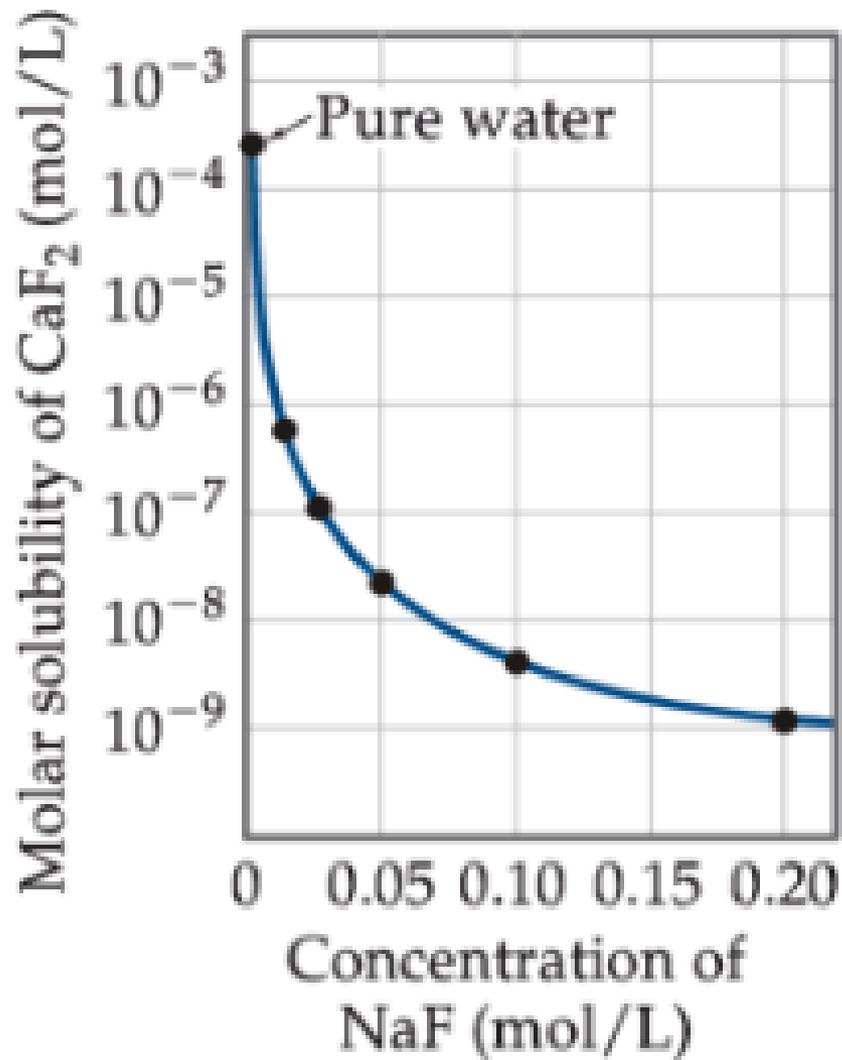
Adição de
 AgNO_3 a HCl

Haverá formação de precipitado quando a 100 mL de uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L forem adicionados 400 mL de uma solução de Na_2SO_4 $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L? $K_s \text{PbSO}_4 = 6,3 \times 10^{-7}$

Comparar Q com K_s

Fatores que Afetam Solubilidade

- 1) Íons comuns
- 2) pH da solução
- 3) Agentes complexantes



Solubilidade: efeito do íon comum

O K_s do CaF_2 é $3,0 \times 10^{-11}$ a 25°C . Calcular a solubilidade do sal em uma solução de

a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01$ mol/L

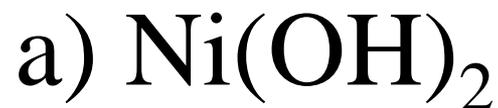
b) NaF $0,01$ mol/L

(a) $3,1 \times 10^{-5}$ mol/L

(b) $3,9 \times 10^{-7}$ mol/L

Solubilidade: efeito do pH

Como o pH afeta a solubilidade das seguintes substâncias?



Concentração mínima para início da precipitação

Qual é o pH a partir do qual começa a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em uma solução de Mg^{2+} $0,01 \text{ mol L}^{-1}$?



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-11}}{0,01} = \sqrt{1,2 \times 10^{-9}} = 3,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Log $3,46 \times 10^{-5} = 4,46$, portanto, para não precipitar Mg^{2+} , o pH não pode ultrapassar 9,54.

Precipitação de Mg^{2+} pode ser modulada pelo controle do pH adicionando-se sais de amônio!!!!

Quantidade dissolvida?

1,000 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi adicionado a 1 L de água.
Calcule a massa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que não solubilizou.

$$K_s = 1,2 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

$$[\text{Mg}]^{2+} = \frac{\sqrt[3]{1,2 \times 10^{-11}}}{4} = 2,29 \times 10^{-4}$$

$$\text{Massa molar do } \text{Mg}(\text{OH})_2 = 58,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$2,29 \times 10^{-4} \text{ mol} = 13,4 \text{ mg}$$

$$\text{Massa que não solubilizou} = 1,000 - 0,0134 = 0,9866 \text{ g}$$

(Significa que pouco mais de 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solubilizou)

Precipitação seletiva

Uma solução contém Ag^+ $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L e Pb^{2+} $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L. Quando Cl^- é adicionado à solução, tanto AgCl ($K_s = 1,8 \times 10^{-10}$) quanto PbCl_2 ($K_s = 1,7 \times 10^{-5}$) precipitam. Qual é a concentração de Cl^- mínima para iniciar a precipitação de cada sal?

Precipitação seletiva

Uma solução contém Mg^{2+} $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L e Cu^{2+} $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L. A adição lenta de NaOH provoca a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_s = 1,8 \times 10^{-11}$) e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_s = 2,2 \times 10^{-20}$). Qual sólido precipita antes?