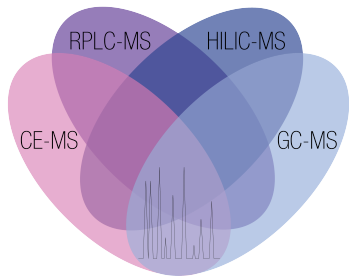

EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO

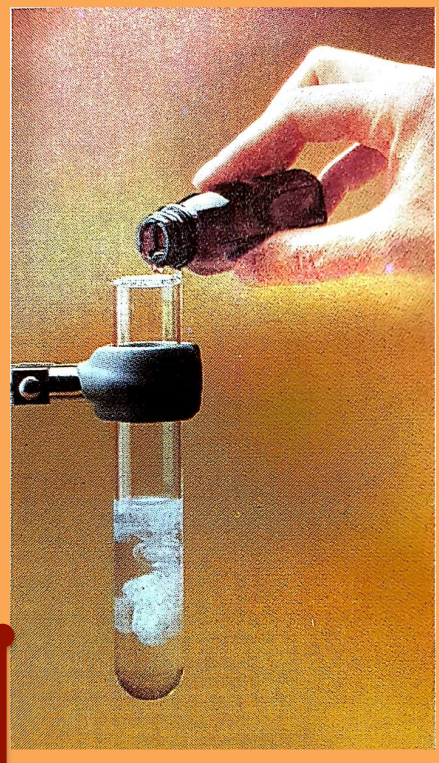
introdução

Marina F.M. Tavares

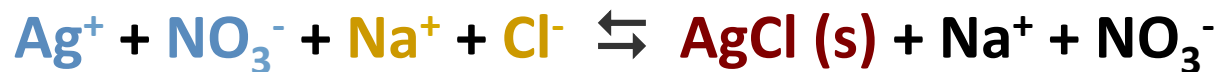
marina.tavares@usp.br



SOLUBILIDADE & PRECIPITAÇÃO



- um **PRECIPITADO** é um sólido formado numa reação química de precipitação
- para entender as *reações de precipitação* temos que entender o conceito de *solubilidade*



quando uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) é adicionada a uma solução de cloreto de sódio (NaCl), um precipitado branco (AgCl) se forma

SOLUBILIDADE & PRECIPITAÇÃO

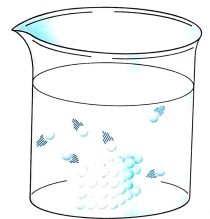
- se o **PRECIPITADO** se formar lentamente, o sólido resultante será relativamente puro e terá um alto grau de ordem em sua estrutura; esse tipo de precipitado é chamado de “**CRISTAL**”
- se a precipitação ocorrer rapidamente, muitas vezes produzirá pequenas partículas sólidas que têm menor ordem do que os cristais; a formação de partículas menores dá origem a uma dispersão coloidal, ou “**COLOIDE**”

SOLUBILIDADE

- a **SOLUBILIDADE** de uma substância em um solvente é a *máxima quantidade* (ou concentração) que pode ser dissolvida a uma *dada temperatura*
- tal solução é estável e dita **“SATURADA”**

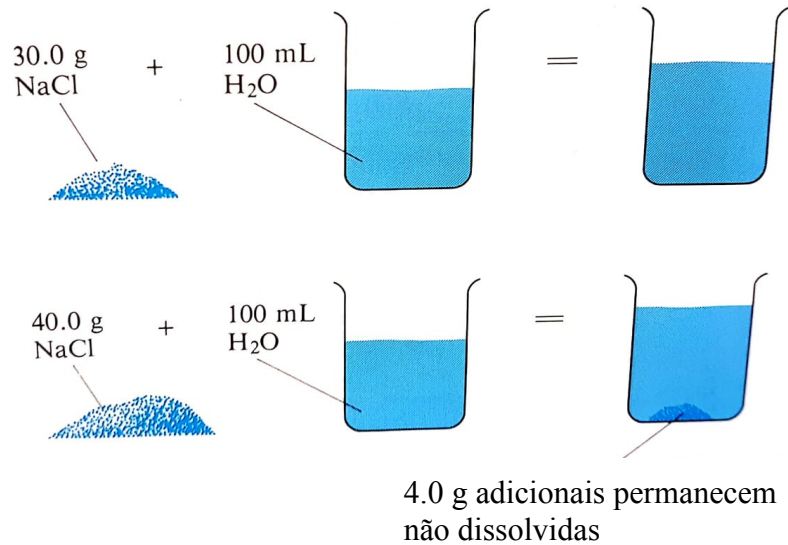
Exemplo: a solubilidade de NH_4NO_3 em água a $0\text{ }^\circ\text{C}$ é **118 g/100 mL**

- qualquer quantidade extra de nitrato de amônio, que seja adicionada a essa *solução saturada*, irá depositar no fundo do frasco, como sólido não dissolvido
- a fase sólida cristalina está em *equilíbrio dinâmico* com os íons na solução saturada



- velocidade com que os íons deixam o cristal é idêntica à velocidade com que os íons retornam ao cristal

SOLUÇÕES INSATURADAS & SATURADAS



- solubilidade do NaCl em H₂O a 25 °C é **36,0 g/100 mL**

- solução **INSATURADA** contém 30,0 g NaCl em 100 mL H₂O, ou seja, mais sal pode ser dissolvido; não há uma condição de equilíbrio entre os íons e o sal
- solução **SATURADA** contém 36,0 g NaCl em 100 mL H₂O; qualquer excesso de sal vai depositar; há um equilíbrio dinâmico entre os íons dissolvidos e o sal depositado



SOLUÇÃO SUPERSATURADA

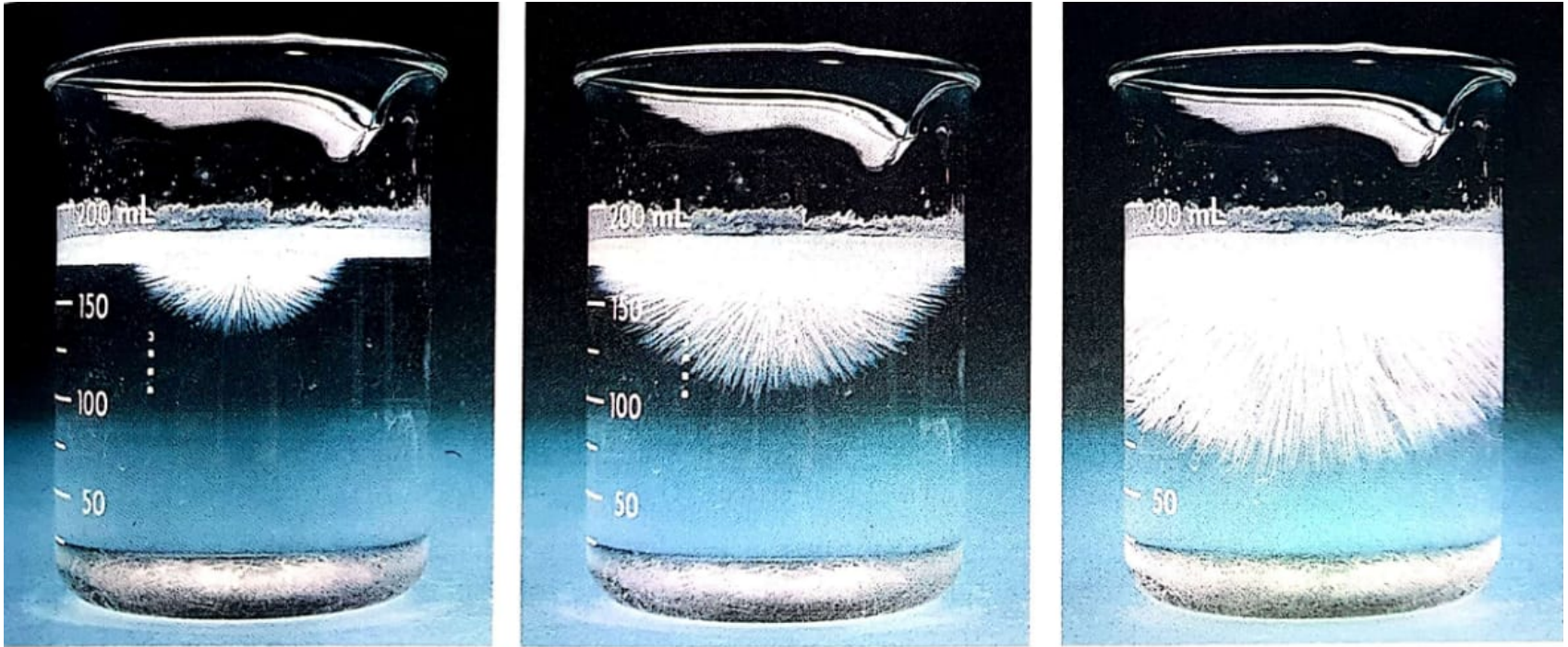
- a ***solução supersaturada*** contém uma quantidade maior da substância dissolvida que na condição de saturação
- uma quantidade extra pode ser dissolvida por aquecimento da solução saturada

Exemplo: a solubilidade de Na_2SO_3 em água a $100\text{ }^\circ\text{C}$ é $231\text{ g}/100\text{ mL}$; na **temperatura ambiente**, a solubilidade é bem menor, $50\text{ g}/100\text{ mL}$

- se saturarmos uma solução de sulfito a $100\text{ }^\circ\text{C}$, 231 g podem ser dissolvidos em 100 mL
- quando a solução resfriar, é esperado que o sulfito cristalize; mas se o resfriamento for lento, isso não ocorre: 231 g permanecem dissolvidos
- soluções supersaturadas não estão em equilíbrio; se um pequeno cristal de sulfito de sódio é adicionado, a solução cristaliza

SOLUÇÃO SUPERSATURADA – *cristalização*

cristalização de uma solução supersaturada de acetato de sódio



- ***cristalização*** começa quando um pequeno cristal de acetato de sódio é adicionado à ***solução supersaturada***
- em poucos segundos o cristal cresce e se espalha a partir do cristal original para o restante da solução

SOLUBILIDADE

SUBSTÂNCIA	SOLUBILIDADE	IMPORTANTES EXCEÇÕES
COMPOSTOS de METAIS ALCALINOS ou AMÔNIO (NH_4^+)	SOLÚVEL	
NITRATOS, ACETATOS, CLORATOS (ClO_3^-), e PERCLORATOS (ClO_4^-)	SOLÚVEL	
CLORETOS, BROMETOS e IODETOS	SOLÚVEL	HALETOS de prata e Hg(I), e IODETOS de chumbo e Hg(II) são insolúveis; CLORETO e BROMETO de chumbo e BROMETO de Hg(II) são pouco solúveis
SULFATOS	SOLÚVEL	SULFATOS de estrôncio, bário, chumbo e Hg(I) são insolúveis; de cálcio e prata são pouco solúveis
HIDRÓXIDOS	INSOLÚVEL	HIDRÓXIDOS de metais alcalinos e bário são solúveis; de estrôncio e cálcio são pouco solúveis
SULFETOS (S^{2-}), SULFITOS (SO_3^{2-}) e FOSFATOS	INSOLÚVEL	COMPOSTOS de metais alcalinos e amônio são solúveis

SOLUBILIDADE – *sólidos moleculares*



- esse tipo de processo é, por vezes, chamado de ***equilíbrio de solubilidade***, e pode ser descrito por meio de uma constante de equilíbrio termodinâmica, ou de uma constante de equilíbrio baseada em concentração

$$K^{\circ} = \frac{a_{\text{GLICOSE (aq)}}}{a_{\text{GLICOSE (s)}}} = a_{\text{GLICOSE (aq)}}, \text{ sendo } (a_{\text{GLICOSE (s)}} = 1)$$

$$K = \frac{[\text{GLICOSE (aq)}]}{a_{\text{GLICOSE (s)}}} = [\text{GLICOSE (aq)}]$$

SOLUBILIDADE – *sólidos iônicos*



$$K_{ps}^{\circ} = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4 (s)}} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}, \text{ sendo } (a_{\text{BaSO}_4 (s)} = 1)$$

$$K_{ps} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]}{a_{\text{BaSO}_4 (s)}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

SOLUBILIDADE – *sólidos iônicos*



- uma utilidade do K_{ps} é indicar a solubilidade de uma substância iônica

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,08 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

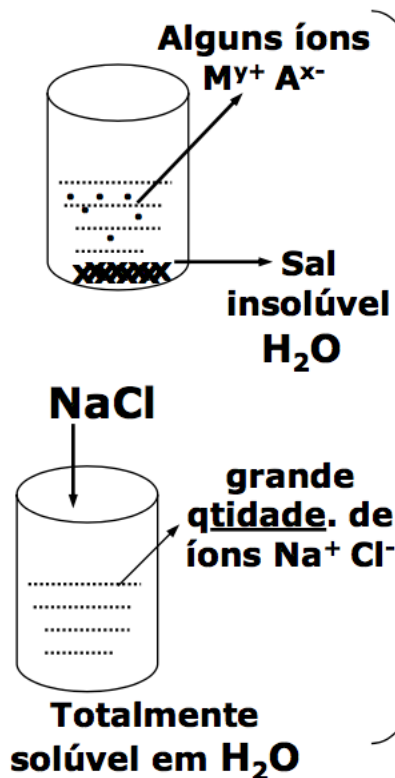
$$1,08 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 = [\text{Ba}^{2+}]^2$$

$$\text{SOLUBILIDADE} = [\text{Ba}^{2+}] = 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE e K_{ps}

Uma substância precipita quando o K_s é alcançado. A precipitação é tanto mais fácil quanto menor for o K_s .

Só tem sentido falar em K_s para sais pouco solúveis.



SOLUBILIDADE (S): É a máxima qtidade de soluto que pode ser dissolvida numa qtidade pré-fixada de solvente numa dada temperatura.

Pode ser expressa em g/L, mol/L ou $m_{\text{soluto}}/100 \text{ g solvente}$.

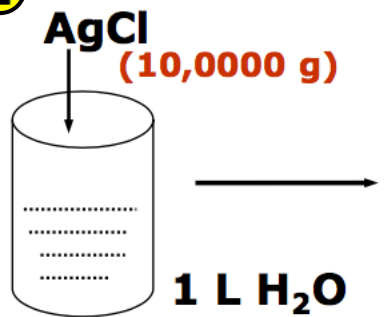
Ex. (25°C em H_2O)	$NaCl \Rightarrow 360 \text{ g/L}$	} solúveis.
	$KClO_3 \Rightarrow 80 \text{ g/L}$	
	$AgCl \Rightarrow 0,0018 \text{ g/L}$	} Insolúveis ou pouco solúveis
	$Ag_2CrO_4 \Rightarrow 0,0430 \text{ g/L}$	

SOLUBILIDADE, DE MANEIRA GERAL \uparrow COM O \uparrow T

SOLUBILIDADE e K_{ps}

Determinação e significado numérico do K_s

①



AgCl
(10,0000 g)

1 L H₂O

Filtração, secagem e pesagem da massa não dissolvida

9,9982 g

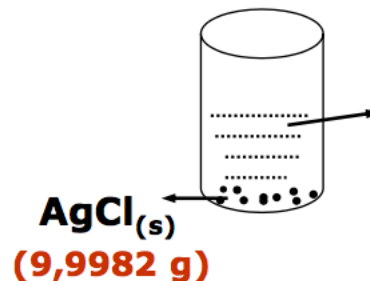
Logo: 0,0018 g/L foram dissolvidos

Então:

$$[\text{AgCl}]_{\text{dissolvida}} = S = \frac{0,0018 \text{ g/L}}{143,3 \text{ g/mol}} \Rightarrow \underline{S_{\text{AgCl}} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mols/L}}$$

$\frac{m_{\text{dissolvida}}}{L}$

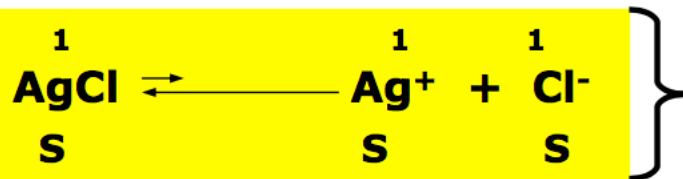
Massa molar



Sobrenadante
(solução saturada)
0,0018 g de AgCl em solução
na forma de Ag⁺ e Cl⁻

SOLUBILIDADE e K_{ps}

Na equação do equilíbrio da dissociação tem-se:



Logo em solução:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mols/L}$$

$$\text{Então: } K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,26 \times 10^{-5}) (1,26 \times 10^{-5}) = \underline{1,56 \times 10^{-10}}$$

Observe que o K_s tem uma relação direta com a solubilidade (S).

$$[\text{AgCl}]_{\text{solução}} = S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Então para o AgCl:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \times S = S^2 \Rightarrow S_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_s}$$

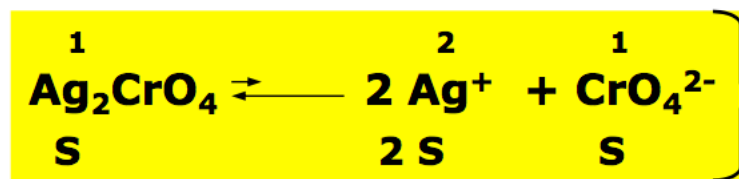
SOLUBILIDADE e K_{ps}

- ② {
Pesagem = 10,0000 g de Ag_2CrO_4
Dissolução = 1 L de H_2O
Filtração, secagem e pesagem = 9,9570 g (sólido retido no filtro)
 $m_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{solução}} = 10,0000 \text{ g} - 9,9570 \text{ g} = 0,0430 \text{ g}$

Como 0,0430 g foram dissolvidos em 1 L de H_2O , tem-se:

$$[\text{Ag}_2\text{CrO}_4]_{\text{solução}} = \frac{0,0430 \text{ g/L}}{331,8 \text{ g/mol}} \Rightarrow \underline{S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mols/L}}$$

Na equação do equilíbrio da dissociação tem-se:



Logo em solução:

$$[\text{Ag}^+] = 2S = 2 \times 1,3 \times 10^{-4} \text{ mols/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = S = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mols/L}$$

$$\text{Então: } K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2,6 \times 10^{-4})^2 (1,3 \times 10^{-4}) = 8,8 \times 10^{-12}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \times (S) = 4S^3 \Rightarrow \underline{S = \sqrt[3]{K_s/4}}$$

SOLUBILIDADE e K_{ps}

Uma substância será tanto mais insolúvel quanto menor for o K_s .

Pergunta-se: Qual sal é mais insolúvel Ag_2CrO_4 ou $AgCl$?

Composto	K_s	Solubilidade (mol/L)
Ag_2CrO_4	$8,8 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-4}$
$AgCl$	$1,56 \times 10^{-10}$	$1,26 \times 10^{-5}$

Apesar do $K_{s Ag_2CrO_4}$ ser $<$ do que o $K_{s AgCl}$
o Ag_2CrO_4 é mais solúvel, ou seja,

Quanto menor a solubilidade menor será o K_s ???

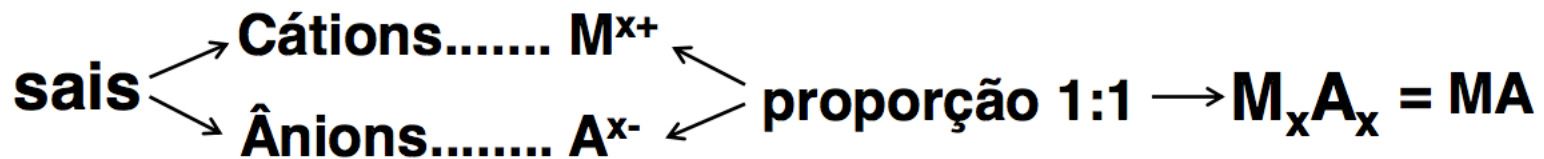
Conclusão: Só se pode comparar K_s de espécies de mesmas fórmulas estequiométricas.

SOLUBILIDADE e K_{ps}

Qual é o limite para um sal ser considerado solúvel ou insolúvel?

Não há um limite muito bem definido.

Alguns autores sugerem que sais, cujos íons em uma solução saturada forem **< 0,02 mol/L**, sejam considerados insolúveis.



$$[M^{x+}] = [A^{x-}] = 0,02 \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [M^{x+}] [A^{x-}] = 0,02 \times 0,02 = 4 \times 10^{-4}$$

(da ordem de 10^{-4} para baixo)

SOLUBILIDADE e K_{ps}

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

QUAL A RELAÇÃO $S \longrightarrow K_s$?

Alguns tipos comuns de expressões de produto de solubilidade

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

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

SOLUBILIDADE e K_{ps}

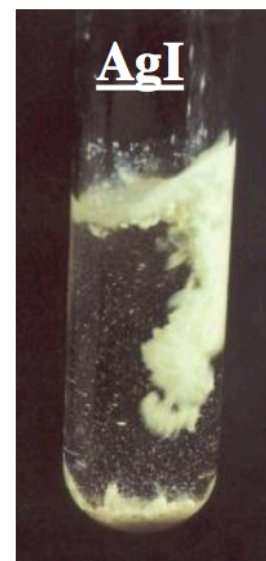
VALORES DAS CONSTANTES DOS PRODUTOS DE SOLUBILIDADE À 25°C

Equilíbrio de solubilidade	K_s	Equilíbrio de solubilidade	K_s	Equilíbrio de solubilidade	K_s
$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	1.3×10^{-33}	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	1.3×10^{-37}	$\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2.0×10^{-15}
$\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Sb}^{3+} + 3 \text{S}^{2-}$	5×10^{-51}	$\text{CuS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	6.3×10^{-36}	$\text{NiS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	3.2×10^{-19}
$\text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{As}^{3+} + 3 \text{S}^{2-}$	2.1×10^{-21}	$\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	1.8×10^{-15}	$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	5.0×10^{-13}
$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $5,1 \times 10^{-9}$		$\text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	6.3×10^{-18}	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	8.1×10^{-12}
$\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	1.2×10^{-10}	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	4×10^{-38}	$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	1.6×10^{-10}
$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2 \text{F}^-$	1.7×10^{-6}	$\text{FePO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	1.3×10^{-22}	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	2.4×10^{-12}
$\text{Ba(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	5×10^{-3}	$\text{PbBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Br}^-$	4.0×10^{-5}	$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	8.5×10^{-17}
$\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.6×10^{-7}	$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ 1.6×10^{-5}		$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.4×10^{-11}
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ba}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	4.0×10^{-23}	$\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	2.8×10^{-13}	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	1.4×10^{-16}
$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	1.1×10^{-10}	$\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	1.2×10^{-15}	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 1.4×10^{-5}	
$\text{BaS}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.6×10^{-5}	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$	7.1×10^{-9}	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	6.3×10^{-50}
$\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-}$	1×10^{-97}	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 1.6×10^{-8}		$\text{AgSCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	1.0×10^{-12}
$\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}$	5.2×10^{-12}	$\text{PbS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	8.0×10^{-28}	$\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $1,1 \times 10^{-10}$	
$\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	8.0×10^{-27}	$\text{Pb(SCN)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{SCN}^-$	2.0×10^{-5}	$\text{SrCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	2.2×10^{-5}
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $2,8 \times 10^{-9}$		$\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	4.0×10^{-7}	$\text{SrF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2 \text{F}^-$	2.5×10^{-9}
$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$	2.7×10^{-11}	$\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Li}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	3.2×10^{-9}	$\text{Sr(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	3.2×10^{-4}
$\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	5.5×10^{-6}	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $3,5 \times 10^{-5}$		$\text{SrC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.6×10^{-7}
$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2.6×10^{-9}	$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{F}^-$	3.7×10^{-8}	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Sr}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	4.0×10^{-28}
$\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	2.0×10^{-29}	$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^{-11}$	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 3.2×10^{-7}	
$\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	9.1×10^{-6}	$\text{MgC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	8.6×10^{-5}	$\text{TlBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	3.4×10^{-6}
$\text{Cr(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	6.3×10^{-31}	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	1×10^{-25}	$\text{TlCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	1.7×10^{-4}
$\text{Co(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2.5×10^{-16}	$\text{MgSO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	3.2×10^{-3}	$\text{TlI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}^-$	6.5×10^{-8}
$\text{Co(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	1×10^{-43}	$\text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	2.5×10^{-13}	$\text{TlSCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{SCN}^-$	1.7×10^{-4}
$\text{CoS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	4.0×10^{-21}	$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Br}^-$	5.6×10^{-23}	$\text{SnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	1.0×10^{-25}
$\text{CuBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Br}^-$	5.3×10^{-9}	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ 1.3×10^{-18}		$\text{SnS}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{S}^{2-}$	$< 10^{-60}$
$\text{CuCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	1.2×10^{-6}	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{CrO}_4^{2-}$	2.0×10^{-9}	$\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2.7×10^{-8}
$\text{CuI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$	1.1×10^{-12}	$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{I}^-$	4.5×10^{-29}	$\text{ZnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	1.0×10^{-21}
$\text{CuSCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	4.8×10^{-15}	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{SCN}^-$	2.0×10^{-20}		
		$\text{Hg}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$ 1.0×10^{-47}			

SOLUBILIDADE e K_{ps}

Tipos de Equilíbrio

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

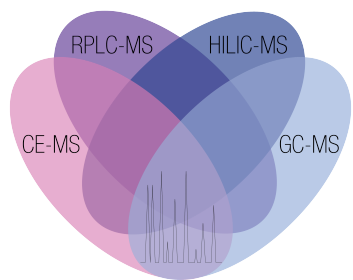


SOLUBILIDADE e K_{ps}

<i>Equilíbrio</i>	<i>Equação</i>	<i>Constante de Equilíbrio</i>
Solubilidade	$M_yA_x \rightleftharpoons M^{x+} + A^{y-}$	K_{s} , Produto de solubilidade
	APLICAÇÃO	



- ✓ *Dissolução e/ou precipitação*
- ✓ *Purificação*
- ✓ *Separação de espécies em misturas*
- ✓ *Determinações quantitativas*



*seguem 4 exemplos resolvidos
para estudo*



EXEMPLOS

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

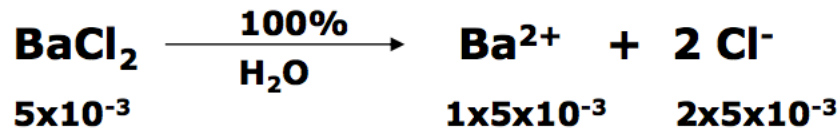
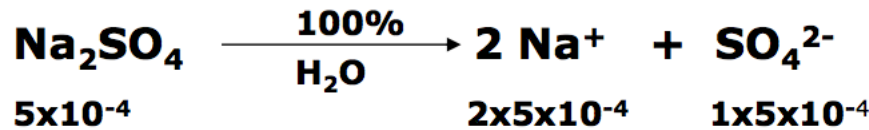
$$\eta_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = M \times V(\text{L}) = 0,00075 \times 0,1 = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mols}$$

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

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

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

EXEMPLOS



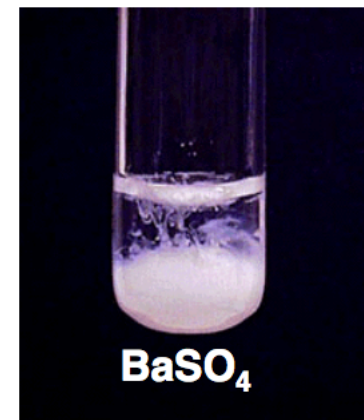
Para que ocorra a pptação é necessário que o produto das []s (Q_s) das espécies envolvidas seja $>$ que o K_s .

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

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

$$Q_s > K_s$$

Logo, ocorrerá a pptação do BaSO_4



EXEMPLOS

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

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

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

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

Satisfaz o K_s

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

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

EXEMPLOS

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. 3. 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?

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

EXEMPLOS

**Exemplo 4. 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.**

Início da pptação. → Produto das []s deve ser = ao K_s

Pptação. Total → $[analito]_{solução}$ deve ser reduzida a 1/1000, (completa ou quantitativa) ou seja, pelo menos 99,9% está no pptdo.

$$[Cl^-]_{inicial} = 2,95 \text{ g/L} / 58,5 \text{ g/mol} = 5,04 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Ag^+] = K_s / [Cl^-]_{inicial} = 3,15 \times 10^{-9} \text{ mol/L para iniciar a precipitação de AgCl}$$

$$\text{Para } [Cl^-] = 1/1000 * 5,04 \times 10^{-2} = 5,04 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[Ag^+] = 3,15 \times 10^{-6} \text{ mol/L para precipitação quantitativa de cloreto}$$