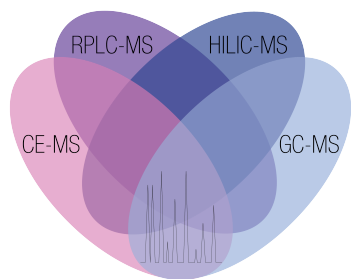

EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO II

Marina F.M. Tavares

marina.tavares@usp.br



EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO - Parte II

– *sumário*

F. SOLUBILIDADE DE PRECIPITADOS NA PRESENÇA DE AGENTES COMPLEXANTES

G. PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

- SEPARAÇÃO DE ÍONS PELO CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE PRECIPITANTE
- SEPARAÇÃO DE SULFETOS

H. HALETOS DE PRATA

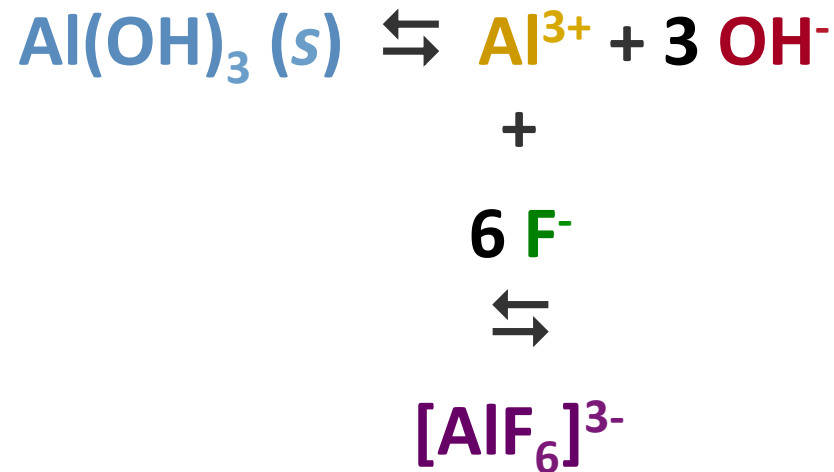
- MISTURAS DE HALETOS

SOLUBILIDADE DE PRECIPITADOS NA PRESENÇA DE AGENTES COMPLEXANTES

MÓDULO F

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

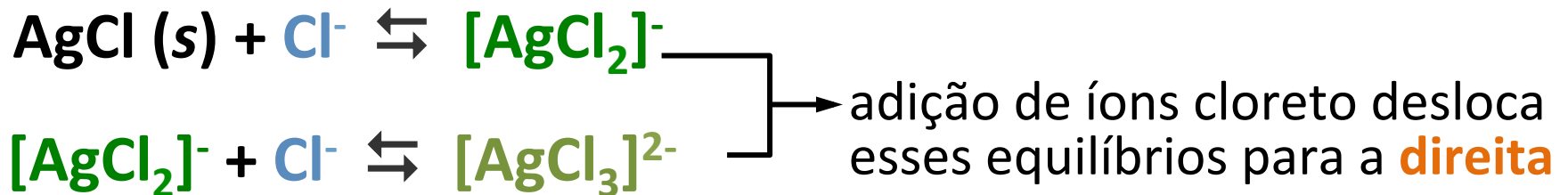
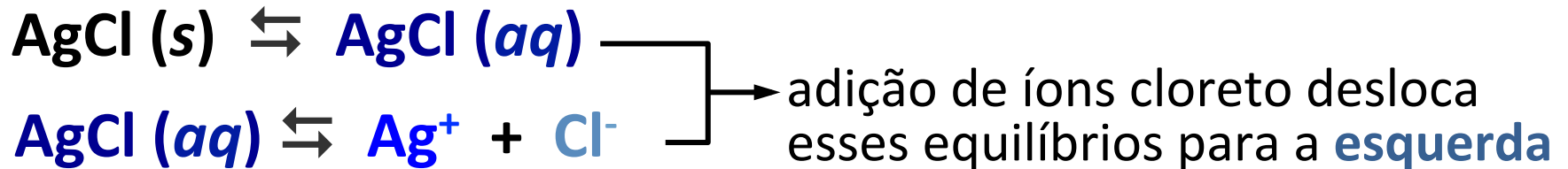
A solubilidade pode aumentar bastante na presença de reagentes que formam complexos com o ânion ou o cátion do precipitado.



- íons fluoreto impedem a precipitação quantitativa de Al(OH)_3 apesar deste apresentar um $K_{ps} = 3 \times 10^{-34}$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Muitos precipitados reagem com excesso de agente precipitante para formar complexos solúveis.



- o resultado desses efeitos opostos faz com que um gráfico de solubilidade de AgCl em função da concentração de cloreto apresente um ponto de mínimo

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 16. Obtenha a equação que descreve o efeito da concentração de KCl na solubilidade de AgCl em solução aquosa.



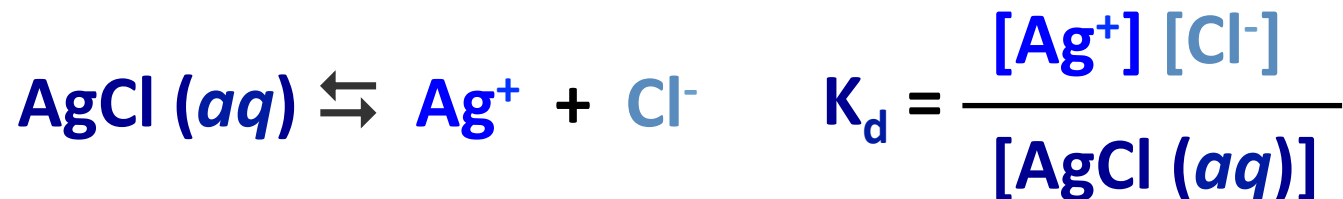
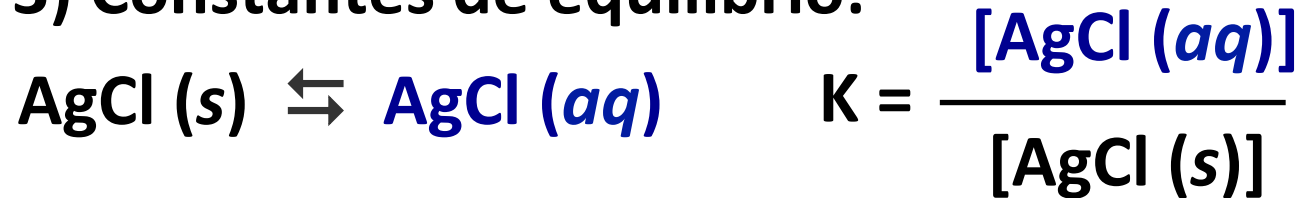
2) Definir incógnita: solubilidade molar do AgCl é igual à soma das concentrações das espécies que contém prata.

$$\text{Solubilidade} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl (aq)}] + [[\text{AgCl}_2]^-] + [[\text{AgCl}_3]^{2-}]$$

SOLUBILIDADE –

na presença de agentes complexantes

3) Constantes de equilíbrio:



4) Balanço de massas:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] - [[\text{AgCl}_2]^-] - 2 [[\text{AgCl}_3]^{2-}]$$

dissolução
do ppto

diminuição da concentração de cloreto pela
formação dos complexos a partir de AgCl (s)

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

5) Balanço de cargas:



idêntica à equação de balanço de massas

6) Número de equações e incógnitas: 5 incógnitas, 5 equações

7) Aproximações (ou hipóteses):



SOLUBILIDADE –

*na presença de
agentes complexantes*

8) Resolver equações:



$$K_f^2 \times K_f^3 = \frac{[\text{AgCl}_2]^-}{[\text{Cl}^-]} \times \frac{[\text{AgCl}_3]^{2-}}{[\text{AgCl}_2]^- [\text{Cl}^-]} = 2,0 \times 10^{-5} = \frac{[\text{AgCl}_3]^{2-}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10}$$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl (aq)}]} = 3,9 \times 10^{-4}$$

$$\left. \begin{array}{l} K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10} \\ K_d = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl (aq)}]} = 3,9 \times 10^{-4} \end{array} \right\} [\text{AgCl (aq)}] = K_{ps} / K_d = 4,7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

constante, independente da
conc. de cloreto

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

8) Resolver equações, cont.:

$$[\text{Cl}^-] \approx C_{\text{KCl}}$$

$$K_2^f \times K_3^f = \frac{[\text{AgCl}_3]^{2-}}{[\text{Cl}^-]^2} = 2,0 \times 10^{-5}$$

$$K_2^f = \frac{[\text{AgCl}_2]^-}{[\text{Cl}^-]} = 2,0 \times 10^{-5}$$

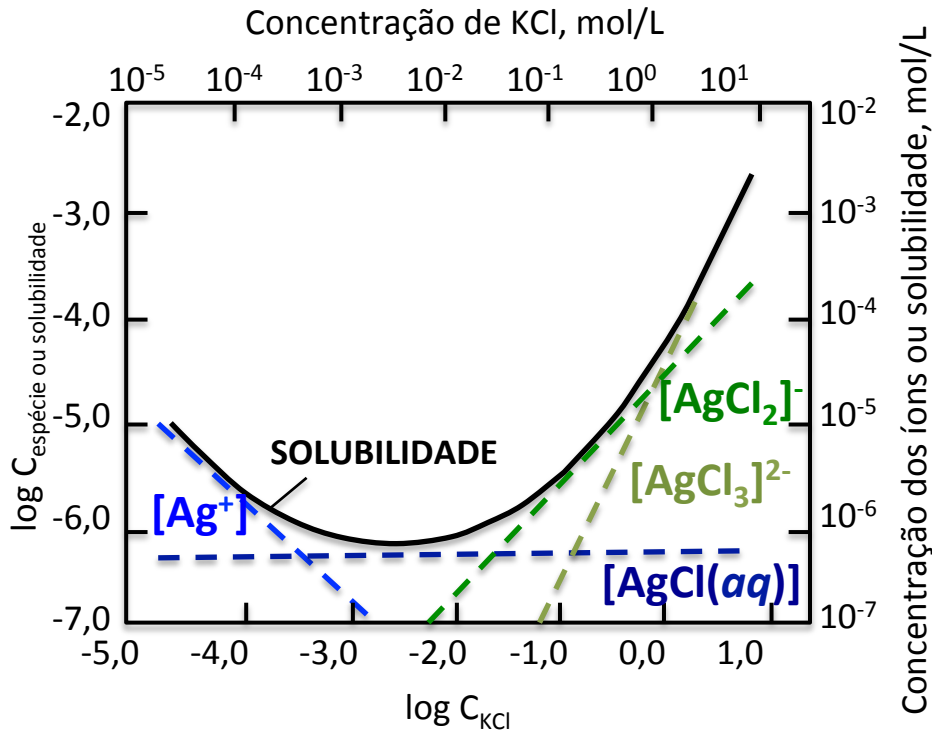
$$[\text{AgCl} (aq)] = K_{ps} / K_d = 4,7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{Solubilidade} &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl} (aq)] + [\text{AgCl}_2]^- + [\text{AgCl}_3]^{2-} \\ &= K_{ps}/[\text{Cl}^-] + K_{ps}/K_d + K_2^f \times [\text{Cl}^-] + K_2^f \times K_3^f \times [\text{Cl}^-]^2 \end{aligned}$$

SOLUBILIDADE –

na presença de agentes complexantes

$$\text{Solubilidade} = K_f^2 K_f^3 C_{\text{KCl}}^2 + K_f^2 C_{\text{KCl}} + K_{ps}/C_{\text{KCl}} + K_{ps}/K_d$$



O efeito da concentração de cloreto na solubilidade do AgCl.

- **linha contínua:** concentração total de AgCl dissolvido (solubilidade em KCl)
- **linhas tracejadas:** concentrações das várias espécies contendo prata

- para altas concentrações do *íon comum*, a solubilidade em KCl torna-se maior que em água pura
- no mínimo de solubilidade, a espécie predominante é o $\text{AgCl}(aq)$, **forma não dissociada** do cloreto de prata (concentração constante)

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

9) Checar aproximações:

Para checar aproximações, teríamos que ter um valor numérico para C_{KCl} e calcular as concentrações das outras espécies.

Considere o valor de $C_{\text{KCl}} = 0,0030 \text{ mol/L}$, que é o ponto de mínimo ($dS/dC_{\text{KCl}} = 0$) na curva de solubilidade.

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}}/C_{\text{KCl}} = 1,82 \times 10^{-10}/0,0030 = 6,1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{AgCl}_2^-] = K_2^f \times C_{\text{KCl}} = 2,0 \times 10^{-5} \times 0,0030 = 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} [\text{AgCl}_3^{2-}] &= K_2^f \times K_3^f \times C_{\text{KCl}}^2 = 2,0 \times 10^{-5} \times 1,0 \times 0,0030^2 \\ &= 1,8 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{Aprox.: } C_{\text{KCl}} \gg [\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2 [\text{AgCl}_3^{2-}] \quad \checkmark$$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

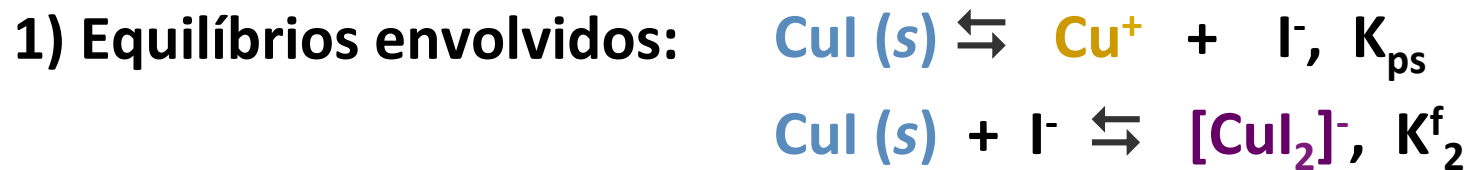
Podemos calcular a solubilidade do AgCl no ponto de mínimo da curva ($C_{\text{KCl}} = 0,0030 \text{ mol/L}$):

Solubilidade =

$$\begin{aligned} & [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl} (aq)] + [[\text{AgCl}_2]^-] + [[\text{AgCl}_3]^{2-}] \\ &= 6,1 \times 10^{-8} + 4,7 \times 10^{-7} + 6,0 \times 10^{-8} + 1,8 \times 10^{-10} \\ &= 5,9 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 17: o produto de solubilidade para CuI é $1,0 \times 10^{-12}$; a constante de formação para a reação de CuI com I^- tendo como produto $[\text{CuI}_2]^-$ é $7,9 \times 10^{-4}$. Calcular a solubilidade de CuI numa solução de KI a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.



2) Definir incógnita: Cu(I) dissolvido está nas formas Cu^+ e $[\text{CuI}_2]^-$

$$\text{Solubilidade} = [\text{Cu}^+] + [[\text{CuI}_2]^-]$$

3) Constantes de equilíbrio:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Cu}^+] [\text{I}^-] = 1,0 \times 10^{-12}$$
$$K_2^{\text{f}} = [[\text{CuI}_2]^-] / [\text{I}^-] = 7,9 \times 10^{-4}$$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 17, continua *dissolução do CuI* *I⁻ usado p formar complexo*

4) Balanço de massas: $[I^-] = C_{KI} + [Cu^+] - [[CuI_2]^-]$

5) Balanço de cargas: $[I^-] + [[CuI_2]^-] = [Cu^+] + [K^+] = [Cu^+] + C_{KI}$

$[I^-] = C_{KI} + [Cu^+] - [[CuI_2]^-]$ idêntica a (4)

$C_{KI} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

6) Número de equações e incógnitas: 3 incógnitas, 3 equações

7) Aproximações:

1a aprox.: $[Cu^+] \ll 1,0 \times 10^{-4}$, razoável com base na magnitude de K_{ps}

2a aprox.: $[[CuI_2]^-] \ll 1,0 \times 10^{-4}$, deve ser comprovada

portanto, $[I^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 17, cont.

8) Resolver equações:

$$K_{ps} = [\text{Cu}^+] [\text{I}^-] = 1,0 \times 10^{-12}$$

$$[\text{I}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}^+] = 1,0 \times 10^{-12} / 1,0 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$K_2^f = [[\text{CuI}_2]^-] / [\text{I}^-] = 7,9 \times 10^{-4}$$

$$[[\text{CuI}_2]^-] = 7,9 \times 10^{-4} \times 1,0 \times 10^{-4} = 7,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE –

na presença de agentes complexantes

Exemplo 17, cont.

9) Checar aproximações:

1a aprox.: $[\text{Cu}^+] \ll 1,0 \times 10^{-4}$

2a aprox.: $[\text{CuI}_2^-] \ll 1,0 \times 10^{-4}$

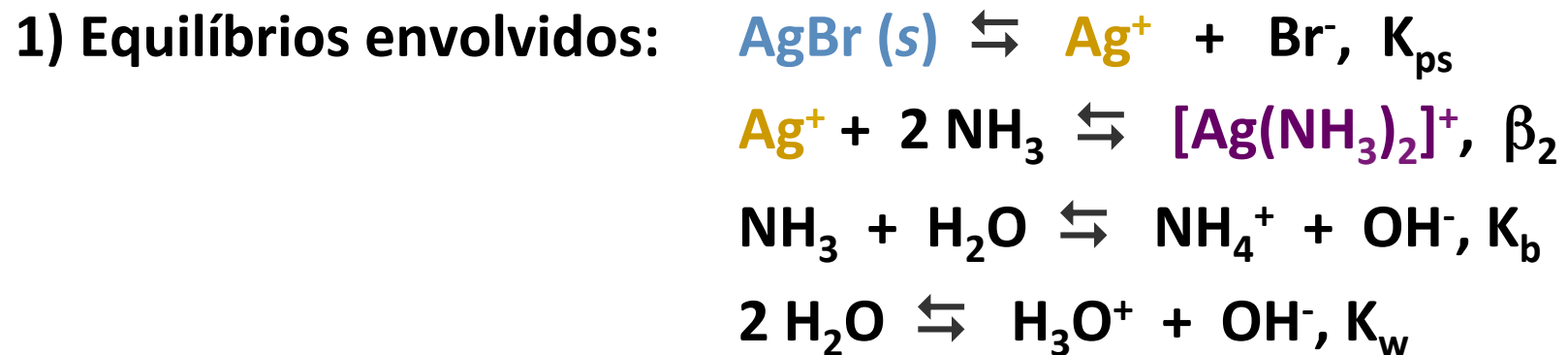
$$[\text{Cu}^+] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CuI}_2^-] = 7,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{solubilidade} = [\text{Cu}^+] + [\text{CuI}_2^-] = 8,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 18: calcular a solubilidade de AgBr em NH₃ 0,0200 mol/L; a constante global de formação para [Ag(NH₃)₂]⁺ é 1,7 x 10⁷; o produto de solubilidade do AgBr é 5,0 x 10⁻¹³ e a constante de dissociação básica para NH₃ é 1,75 x 10⁻⁵ mol/L.



2) Definir incógnita: solubilidade = [Br⁻] = [Ag⁺] + [[Ag(NH₃)₂]⁺]

3) Constantes de equilíbrio: $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13}$

$$1,7 \times 10^7 = \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$
$$1,75 \times 10^{-5} = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$
$$1,00 \times 10^{-14} = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 18, continua

4) Balanço de massas (3 equações): $[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - 2 [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{solução é básica}$$

5) Balanço de cargas:

$$[\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{solução é básica}$$

6) Número de equações e incógnitas: 7 incógnitas, 8 equações ☒

- isso mostra que nem todas as equações devem ser independentes

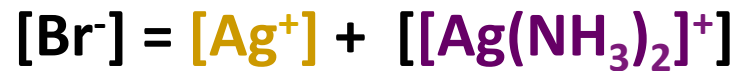
$$[\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-]$$

- como $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, eq. balanço de cargas é idêntica à 1a. eq. balanço de massas; de fato temos **7 equações independentes**

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

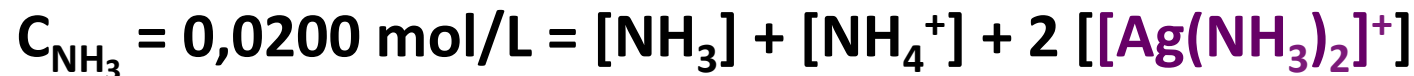
Exemplo 18, cont.

7) Aproximações: procurar equações onde aparecem somas ou diferenças



Aprox. 1: $[\text{Ag}^+] \ll [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$

Justificativa: β_2 é grande ($1,7 \times 10^7$), complexo estável



Aprox. 2: $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3] + 2 [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$

Justificativa: K_b é pequeno ($1,75 \times 10^{-5}$)

Aprox. 3: $2 [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \ll [\text{NH}_3]$

Não é óbvia, mas: $\beta_2 \times K_{ps} = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] / ([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2) \times [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$

$$(1,7 \times 10^7) (5,0 \times 10^{-13}) = 8,5 \times 10^{-6} = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] [\text{Br}^-] / [\text{NH}_3]^2$$

sugere que numerador é menor que $[\text{NH}_3]^2$

Se aproximações válidas: $[\text{Br}^-] = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$



SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 18, cont.

8) Solução das equações:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$1,7 \times 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+](0,02)^2}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \times 10^3 [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \times 10^3 [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Br}^-] = 6,8 \times 10^3 (K_{ps}/[\text{Br}^-]) = 6,8 \times 10^3 (5,0 \times 10^{-13}/[\text{Br}^-])$$

$$[\text{Br}^-] = 5,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE – *na presença de agentes complexantes*

Exemplo 18, cont.

9) Checar aproximações: calcular concs de todas espécies

$$[\text{Br}^-] = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 5,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13} / 5,9 \times 10^{-5} = 8,5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,0200 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+]^2 = K_b \times [\text{NH}_3] = 1,75 \times 10^{-5} \times 0,0200$$

$$[\text{NH}_4^+] = 5,9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Aprox. 1: $[\text{Ag}^+] \ll [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \quad \checkmark$

Aprox. 2: $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3] + 2 [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \quad \checkmark$

Aprox. 3: $2 [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \ll [\text{NH}_3] \quad \checkmark$

$$\text{solubilidade} = [\text{Br}^-] = 5,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

MÓDULO G

SEPARAÇÃO DE ÍONS — *controle da concentração do agente precipitante*

- vários agentes precipitantes permitem a separação de íons com base em diferenças de solubilidade
- em vários casos a separação é controlada pelo pH, ajustado com soluções tamponadas
- essa técnica é aplicável a reagentes aniônicos, onde o ânion é a base conjugada de um ácido fraco
- **Exemplos: sulfeto** (base conjugada do ácido fraco H_2S) e ânions de vários ácidos orgânicos fracos

SEPARAÇÃO DE ÍONS – *cálculo da viabilidade da separação*

Exemplo 19: Verifique se Fe^{3+} e Mg^{2+} (0,10 mol/L cada) podem ser separados quantitativamente como hidróxidos. Caso afirmativo, qual o intervalo de concentração de OH^- permitido?

Produtos de solubilidade: $[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39} \text{ mol}^4/\text{L}^4$

$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

- os produtos não são diretamente comparáveis, pois estão em unidades diferentes; mas os valores são tão discrepantes, que nos permite afirmar que as solubilidades desses precipitados diferem grandemente
- aparentemente o Fe^{3+} deve precipitar em concentrações de OH^- menores que o Mg^{2+}

SEPARAÇÃO DE ÍONS – *cálculo da viabilidade da separação*

Exemplo 19, continua

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

1. Calcular $[\text{OH}^-]$ requerida para **precipitação quantitativa de Fe^{3+}**
 2. Calcular $[\text{OH}^-]$ necessária para a **precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iniciar**
- se **(1)** é menor que **(2)**, a separação é viável e o **intervalo permitido** de $[\text{OH}^-]$ é definido pelos dois valores

SEPARAÇÃO DE ÍONS – *cálculo da viabilidade da separação*

Exemplo 19, cont.

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

1. Calcular $[\text{OH}^-]$ requerida para **precipitação quantitativa de Fe^{3+}**

- definir o que significa **precipitação quantitativa de Fe^{3+}**
- valor arbitrário: $[\text{Fe}^{3+}] \ll 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (1 parte em 10000 permanece dissolvida)

$$[\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39} / 1,00 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

- se $[\text{OH}^-]$ for mantida nesse valor, o Fe^{3+} precipita quantitativamente (note que a precipitação do Fe^{3+} ocorre em meio ácido, $\text{pH} \approx 2.5$)

SEPARAÇÃO DE ÍONS – *cálculo da viabilidade da separação*

Exemplo 19, cont.

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

2. Calcular $[\text{OH}^-]$ necessária para a **precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iniciar**

- $C_{\text{Mg}^{2+}}$ inicial = 0,10 mol/L

$$[\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12} / 0,10$$

$$[\text{OH}^-] = 8,4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- se $[\text{OH}^-]$ exceder esse valor, o Mg^{2+} começa a precipitar como hidróxido

SEPARAÇÃO DE ÍONS – *cálculo da viabilidade da separação*

Exemplo 19, cont.

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

Intervalo permitido:

$$3 \times 10^{-12} \text{ mol/L} < [\text{OH}^-] < 8,4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Em conclusão: a separação quantitativa de Fe^{3+} e Mg^{2+} é possível; a $[\text{OH}^-]$ deve ser mantida no intervalo permitido

- Fe^{3+} precipita quantitativamente se $[\text{OH}^-]$ for mantido em pelo menos 3×10^{-12} mol/L (ou maior)
- Mg^{2+} não precipita até que a $[\text{OH}^-]$ exceda $8,4 \times 10^{-6}$ mol/L

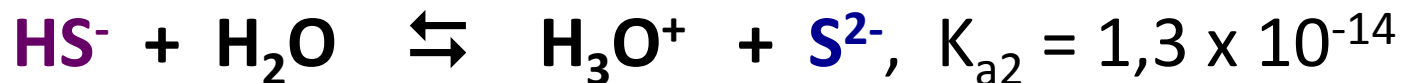
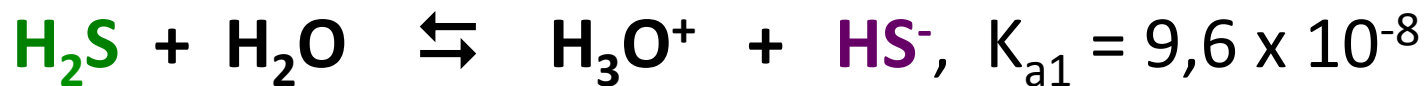
SEPARAÇÃO DE SULFETOS

- **sulfeto** forma precipitados com cátions de vários metais pesados com produtos de solubilidade da ordem de 10^{-10} a 10^{-90}
- a concentração de **S^{2-}** pode variar de **0,010 mol/L** a **10^{-22} mol/L** simplesmente pelo controle de **pH** de uma solução saturada de **H_2S**

SEPARAÇÃO DE SULFETOS

Precipitação de um cátion divalente M^{2+} em solução saturada de H_2S (borbulhamento contínuo do gás, resulta numa solução aprox. 0,10 mol/L em H_2S)

Equilíbrios pertinentes:

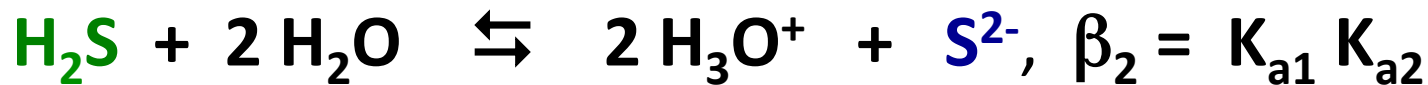


SEPARAÇÃO DE SULFETOS

$$0,10 = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

Aproximação: $[\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \ll [\text{H}_2\text{S}]$

$$[\text{H}_2\text{S}] \approx 0,10$$



$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,2 \times 10^{-21}$$

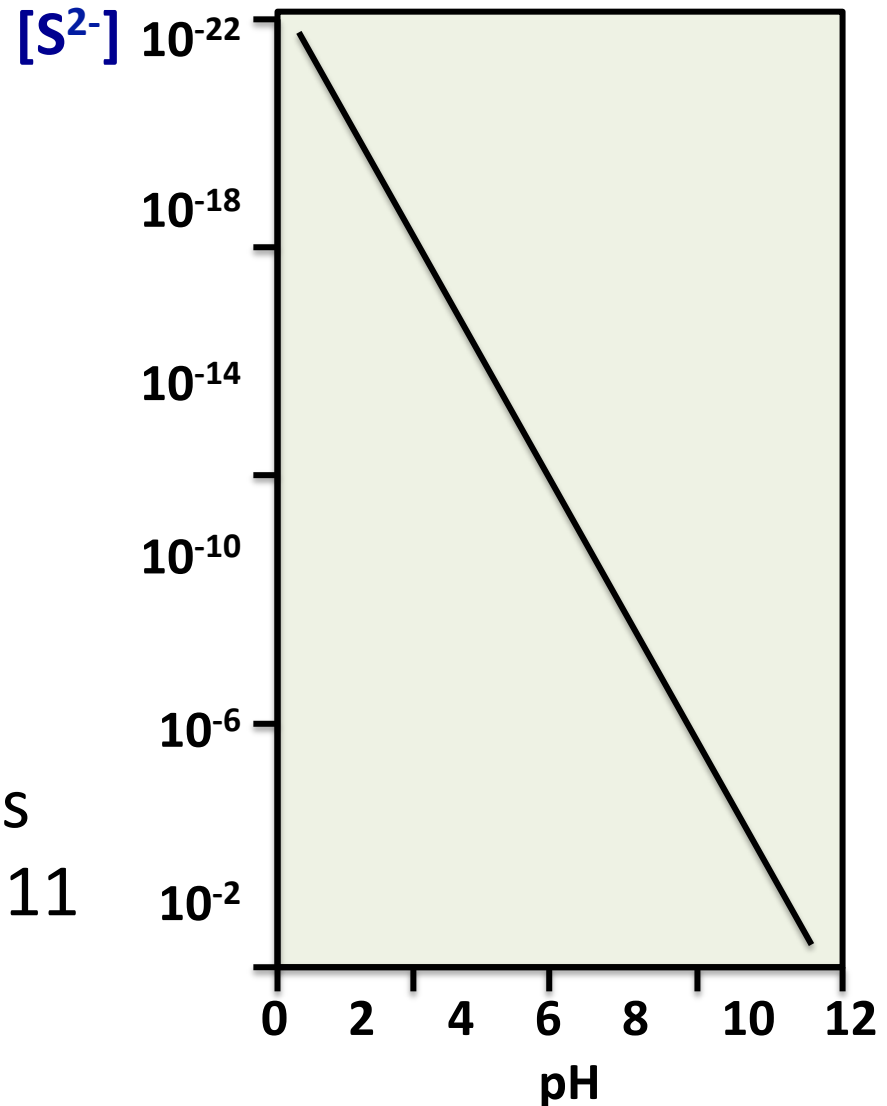
$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{0,10} = 1,2 \times 10^{-21}$$

SEPARAÇÃO DE SULFETOS

Solução saturada de
H₂S:

$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

[S²⁻] pode variar 20 ordens de grandeza entre pH 1 e 11



SEPARAÇÃO DE SULFETOS

$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$



$$K_{ps} = \frac{[M^{2+}] 1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\text{Solubilidade} = [M^{2+}] = \frac{[H_3O^+]^2 K_{ps}}{1,2 \times 10^{-22}}$$

- solubilidade de um cátion divalente aumenta com o quadrado da concentração hidrogeniônica

SEPARAÇÃO DE SULFETOS

Exemplo 20: Sulfeto de cádmio (II) é menos solúvel que sulfeto de tálio (I). Encontre as condições onde os dois cátions (0,10 mol/L cada) podem ser separados quantitativamente com H_2S .



- CdS precipita numa conc. de sulfeto menor que a do Tl_2S ; portanto, calcular a conc. de sulfeto necessária para remoção quantitativa do Cd^{2+}

SEPARAÇÃO DE SULFETOS

Exemplo 20, continua



- Especificar o que é remoção quantitativa: quando conc. Cd^{2+} baixar de 0,10 mol/L para $1,00 \times 10^{-4}$ mol/L

$$[\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-27} / 1,00 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-23} \text{ mol/L}$$

- Portanto, se a conc. de sulfeto for mantida nesse nível (ou maior), o Cd^{2+} será removido quantitativamente

SEPARAÇÃO DE SULFETOS

Exemplo 20, cont.

- Qual a conc. de sulfeto necessária para iniciar a precipitação do Tl^+ ?



$$[Tl^+]^2 [S^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 6 \times 10^{-22} / (0,10)^2 = 6 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

- Portanto, a precipitação do Tl^+ somente inicia nessa conc. de sulfeto

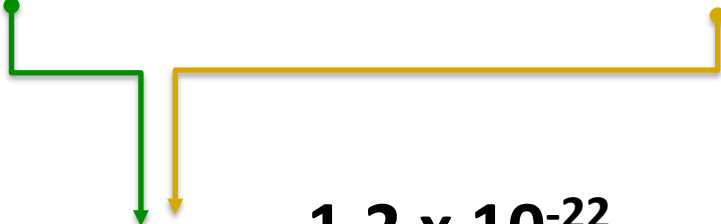
SEPARAÇÃO DE SULFETOS

Exemplo 20, cont.

Intervalo permitido:

$$1 \times 10^{-23} \text{ mol/L} < [\text{S}^{2-}] < 6 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

Faixa de pH:


$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,46 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -0,53 \text{ (fora de escala)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0447 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1,35$$

- na prática, se o pH for mantido abaixo de 1,35 ($\text{pH} < 1,35$) Cd^{2+} pode ser separado quantitativamente de Tl^+

HALETOS DE PRATA

MÓDULO H

EXEMPLO 21 – *lição de casa*

Tem-se 2 balões A e B, aos quais foram transferidos respectivamente 5,00 g (balão A) e 8,00 g (balão B) de AgBr. Ao primeiro balão (balão A) foram adicionados 3,00 g de NaCl e ao segundo (balão B) 3,00 g de NaI. A seguir ambos os volumes dos balões foram completados exatamente a 1 litro.

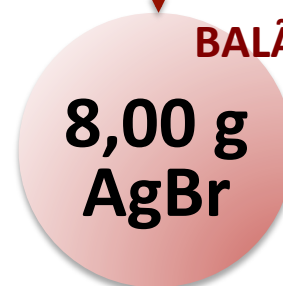
3,00 g NaCl

BALÃO A, 1L



3,00 g NaI

BALÃO B, 1L



Pergunta-se:

- Qual a concentração de íons brometo em ambos os balões
- Qual a concentração de íons cloreto no balão A
- Qual a concentração de íons iodeto no balão B
- Qual a concentração de íons prata em ambos os balões

EXEMPLO 21, *continua*

3,00 g NaCl

BALÃO A, 1L

5,00 g
AgBr

$[Ag^+] = Ag$

$[Cl^-] = Cl$

$[Br^-] = Br$



$$K_{ps} AgCl = [Ag^+] [Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10} = K1$$

$$K_{ps} AgBr = [Ag^+] [Br^-] = 5,2 \times 10^{-13} = K2$$

$$C_{NaCl} = 3,00 \text{ g/L} = 3,00 / (23,00 + 35,45) \\ = 0,05133 \text{ mol/L} = C$$

Balanço de cargas:

$$[Na^+] + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-]$$

$$C + Ag = Br + Cl$$

$$K1 + K2 = Ag * Br + Ag * Cl$$

$$(K1 + K2) / Ag = Br + Cl$$

$$Ag^2 + C * Ag - (K1 + K2) = 0$$

Resolve para $Ag = [Ag^+]$

- calcula outras espécies a partir dos respectivos K_{ps}

EXEMPLO 21, cont.

3,00 g NaCl

BALÃO A, 1L

5,00 g
AgBr

$[Ag^+] = Ag$

$[Cl^-] = Cl$

$[Br^-] = Br$



$$K_{ps} AgCl = [Ag^+] [Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10} = K1$$

$$K_{ps} AgBr = [Ag^+] [Br^-] = 5,2 \times 10^{-13} = K2$$

$$C_{NaCl} = 3,00 \text{ g/L} = 3,00 / (23,00 + 35,45) \\ = 0,05133 \text{ mol/L} = C$$

$$Ag^2 + C^* Ag - (K1 + K2) = 0$$

$$[Ag^+] = 3,517 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[Br^-] = 1,478 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = 0,05117 \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 21, cont.



$$K_{ps} \text{ AgBr} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5,2 \times 10^{-13} = K2$$

$$K_{ps} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17} = K3$$

$$C_{\text{NaI}} = 3,00 \text{ g/L} = 3,00 / (23,00 + 126,90) \\ = 0,02001 \text{ mol/L} = C$$

3,00 g NaI

BALÃO B, 1L



$$[\text{Ag}^+] = \text{Ag}$$

$$[\text{I}^-] = \text{I}$$

$$[\text{Br}^-] = \text{Br}$$

Balanço de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{I}^-]$$

$$C + \text{Ag} = \text{Br} + \text{I}$$

$$K2 + K3 = \text{Ag} * \text{Br} + \text{Ag} * \text{I}$$

$$(K2 + K3) / \text{Ag} = \text{Br} + \text{I}$$

$$\text{Ag}^2 + C * \text{Ag} - (K2 + K3) = 0$$

Resolve para $\text{Ag} = [\text{Ag}^+]$

- calcula outras espécies a partir dos respectivos K_{ps}

EXEMPLO 21, cont.



$$K_{\text{ps}} \text{ AgBr} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5,2 \times 10^{-13} = K_2$$

$$K_{\text{ps}} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17} = K_3$$

$$C_{\text{NaI}} = 3,00 \text{ g/L} = 3,00 / (23,00 + 126,90) \\ = 0,02001 \text{ mol/L} = C$$

3,00 g NaI

BALÃO B, 1L

8,00 g
AgBr

$$[\text{Ag}^+] = \text{Ag}$$

$$[\text{I}^-] = \text{I}$$

$$[\text{Br}^-] = \text{Br}$$

$$\text{Ag}^2 + C^* \text{Ag} - (K_2 + K_3) = 0$$

$$[\text{Ag}^+] = 2,599 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Br}^-] = 0,020008 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-] = 3,194 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 21, cont.

3,00 g NaCl

3,00 g NaI

BALÃO A, 1L

BALÃO B, 1L

importa a
massa inicial
de AgBr nos
balões ?

5,00 g
AgBr

8,00 g
AgBr

?

$K_{ps} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{ps} \text{ AgBr} = 5,2 \times 10^{-13}$; $K_{ps} \text{ AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$
 $\sqrt{K_{ps}} = 7,21 \times 10^{-7}$ $\sqrt{K_{ps}} = 9,11 \times 10^{-9}$

$C_{\text{NaCl}} = 0,05133 \text{ mol/L}$

$[\text{Cl}^-] = 0,05117 \text{ mol/L}$

$[\text{Br}^-] = 1,478 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$[\text{Ag}^+] = 3,517 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

$C_{\text{NaI}} = 0,02001 \text{ mol/L}$

$[\text{I}^-] = 3,194 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

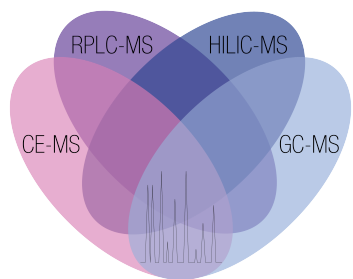
$[\text{Br}^-] = 0,020008 \text{ mol/L}$

$[\text{Ag}^+] = 2,599 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

$\neq 2.3 \times 10^{-6}$

AgCl precipita parcialmente dissolvendo um pouco de AgBr

AgBr é praticamente todo dissolvido, mas ainda resta AgBr



Centro de Estudos de
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química
Universidade de São Paulo