

Equilíbrios e volumetria de precipitação

Produto de Solubilidade

Considere a adição de AgCl em um tubo de ensaio com água

Apenas uma pequena fração se dissolverá, com liberação de íons Ag^+ e Cl^- para a solução

Esses íons Ag^+ e Cl^- reagem entre si e reprecipitam como AgCl

Quando as velocidades das reações de dissolução e precipitação se igualam, se estabelece o equilíbrio:

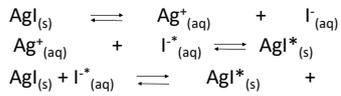


Produto de Solubilidade

Esses equilíbrios foram demonstrados em um clássico experimento em que sobre sal de AgI se adicionou I^- radioativo (I^{*-}) e passou-se a monitorar a radioatividade na solução e no precipitado

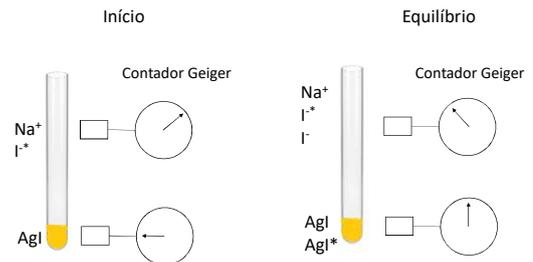
No início o precipitado não apresentava radioatividade, enquanto a solução em contato era radioativa. Com o passar do tempo a radioatividade do precipitado aumenta, enquanto que o da solução diminui

O fenômeno pode ser explicado pelo equilíbrio dinâmico:



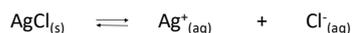
Medindo-se a radioatividade do precipitado e da solução ao longo do tempo permite a determinação da velocidade com a qual o sistema atinge o equilíbrio

Produto de Solubilidade



Produto de Solubilidade – A expressão de K_{ps}

Na realidade, o equilíbrio



Deve ser pensado como:



Onde $AgCl_{(aq)}$ é a concentração de AgCl na **solução saturada de AgCl**, ou seja, a solução que atingiu a solubilidade máxima do sal. O equilíbrio de dissociação desta reação (K_d) pode ser escrito como

$$K_d = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl_{(aq)}}$$

Produto de Solubilidade – A expressão de K_{ps}

Para uma solução saturada de AgCl, a $[AgCl_{(aq)}]$ é constante – independente da quantidade de AgCl adicionada a solução

Assim, a equação: $K_d = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl_{(aq)}}$ Pode ser reescrita como:

$$K_d [AgCl_{(aq)}] \rightleftharpoons [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

A expressão geral de K_{ps}



$$K_{ps} = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n$$

Importante: Essas expressões só valem para **soluções saturadas**

Problemas de solubilidade

Dois tipos:

- 1- Somente o sólido em contato com a solução aquosa
- 2- Sólido em equilíbrio com uma solução que contém um dos íons do sólido

Tipo 1

1. Calcular as concentrações de Ca^{2+} e CO_3^{2-} e a solubilidade do $CaCO_3$. Qual é a massa em mg de $CaCO_3$ dissolvido 1L de água em equilíbrio com 10 g de $CaCO_3$?
O K_{ps} do $CaCO_3$ é $4,8 \times 10^{-9}$

Problemas de solubilidade

Tipo 1

2. Calcular as concentrações de Ag^+ e CrO_4^{2-} e a solubilidade do Ag_2CrO_4 . Qual é a massa em mg de Ag_2CrO_4 dissolvido 250 mL de água em equilíbrio com 10 g de Ag_2CrO_4 ?
O K_{ps} do Ag_2CrO_4 é $1,9 \times 10^{-12}$

Tipo 2

1. Calcular as concentrações de Ag^+ e CrO_4^{2-} e a solubilidade do Ag_2CrO_4 em uma solução saturada de Ag_2CrO_4 em equilíbrio com Na_2CrO_4 0,10 mol / L?
O K_{ps} do Ag_2CrO_4 é $1,9 \times 10^{-12}$
2. Qual é a concentração de Ba^{2+} necessária para **iniciar a precipitação** de $BaSO_4$ em uma solução de SO_4^{2-} 0,0010 mol/L?
 K_{ps} $BaSO_4 = 1,0 \times 10^{-10}$

Problemas de solubilidade

Tipo 2

3. Qual é a concentração de Ba^{2+} em equilíbrio necessária para **remoção quantitativa** de SO_4^{2-} de solução de SO_4^{2-} 0,0010 mol/L? Considere que em uma remoção quantitativa sobram em solução, em equilíbrio com o precipitado, 0,1% da concentração de SO_4^{2-} inicial.
Quanto moles de Ba^{2+} precisam ser adicionados considerando 1 L de solução?
 K_{ps} $BaSO_4 = 1,0 \times 10^{-10}$

Problemas de solubilidade

Precipitação fracionada

Imagine uma solução que contenha Pb^{2+} e Mn^{2+} , ambos 0,010 mol/L. Sabe-se que esses íons forma precipitados pouco solúveis com sulfeto (S^{2-}), cujos valores de K_{ps} são:

$$K_{ps} PbS = 7 \times 10^{-29}$$

$$K_{ps} MnS = 7 \times 10^{-16}$$

1. Qual é a concentração de S^{2-} que deve ser mantida na solução para que $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ mol/L?
2. Nesta concentração haverá precipitação de MnS ?
3. O que se pode dizer sobre a separação entre Mn^{2+} e Pb^{2+} por precipitação fracionada ?

Problemas de solubilidade

Problemas envolvendo equilíbrios de precipitação e ácido base

1. Calcular a $[H^+]$ em equilíbrio para dissolver totalmente 0,0010 mols de $AgCN$ em 1 L de solução
Qual é o número de mols de H^+ que devem ser adicionados para dissolver o sal? Sabendo que
 $K_{ps} AgCN = 1,6 \times 10^{-14}$ e que $K_a HCN = 7,2 \times 10^{-10}$

Separações com o uso de H₂S



$$1,1 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Como, a 25 °C, a [H₂S] em uma solução aquosa saturada em H₂S (um gás) é ~ 0,1 mol L⁻¹

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

Como é possível separar Pb²⁺ de Mn²⁺, ambos 0,01 mol L⁻¹, manipulando a acidez de uma solução saturada de H₂S?

Vimos no exemplo anterior que seria necessário ter [S²⁻] = 7 x 10⁻²⁴ mol L⁻¹. Em que [H⁺] isso é possível?

$$1,1 \times 10^{-22} = [\text{H}^+]^2 \cdot 7 \times 10^{-24} \quad [\text{H}^+] = 3,96 \text{ mol L}^{-1}$$

Separações com o uso de H₂S

Qual seria a [H⁺] necessária para iniciar a precipitação de MnS a partir da solução de Mn²⁺ 0,010 mol L⁻¹?

$$7 \times 10^{-16} = [\text{S}^{2-}] \times 0,010 \quad [\text{S}^{2-}] = 7 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Substituindo em } 1,1 \times 10^{-22} = [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{H}^+] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, se **4 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ < [H⁺] < 3,96 mol L⁻¹** pode-se precipitar PbS e deixar Mn²⁺ em solução – separa-se por filtração ou centrifugação

Separação de Ca²⁺ e Mg²⁺ por reação com (NH₄)₂CO₃ e OH⁻ em presença de NH₄Cl



Na presença de NH₄Cl:



Diminui [CO₃²⁻] e o Kps do sal misto de Mg²⁺ não é atingido – não forma o precipitado, ou o dissolve. Para o Ca²⁺ não há dissolução

No caso de OH⁻ de NaOH ou NH₄OH



Diminui [OH⁻] e o Kps do Mg(OH)₂ não é atingido – não forma o precipitado, ou o dissolve



Volumetria de Precipitação

- Volumetria de precipitação é baseada em reações que geram compostos de baixa solubilidade.
- Velocidade de formação de muitos precipitados limita o uso de reagentes que podem ser usados nas titulações de precipitação.

Métodos Argentimétricos

NITRATO DE PRATA: reagente precipitante mais usado.

Usado na determinação de:

- haleto: Cl⁻, Br⁻, I⁻
- pseudo-haleto: (SCN⁻, CN⁻)
- mercaptanas

Curvas de Titulação de Precipitação

Exemplo: Calcule o pAg e o pCl de uma solução durante a titulação de 50,00

mL de NaCl 0,1000 M com AgNO₃ 0,1000 M após a adição de:

a) 0,00 mL: ponto inicial

nenhuma alíquota da solução de AgNO₃ foi adicionada pAg = indefinido
[Cl⁻] = 0,1000 \implies pCl = -log [Cl⁻] = 1

b) 25,00 mL: antes do ponto estequiométrico

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M} - 25,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M}}{50,00 + 25,00} = 0,0333 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pCl} = 1,48$$

[Ag⁺] = ? Aqui tem um problema do segundo tipo – o precipitado em uma solução com um dos seus íons – Cl⁻ no caso

Curvas de Titulação de Precipitação

Após a adição de 25,0 mL de AgNO_3 0,1000 M:

$[\text{Ag}^+]$ é muito pequena para ser computada a partir da relação estequiométrica: usar equilíbrio de precipitação



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

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{0,0333} = \frac{1,56 \times 10^{-10}}{0,0333} = 4,69 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log(4,69 \times 10^{-9}) = 8,33$$

Curvas de Titulação de Precipitação

c) 50,00 mL: ponto estequiométrico

Aqui temos um problema do primeiro tipo

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

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,56 \times 10^{-10}} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = \text{pCl} = 4,90$$

Curvas de Titulação de Precipitação

c) 50,50 mL: após o ponto estequiométrico - a solução contém excesso de Ag^+ - Novamente problema do segundo tipo

$$[\text{Ag}^+] = \frac{50,50 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M} - 50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M}}{100,50} = 4,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = 3,30$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{ps}/[\text{Ag}^+] = 1,56 \times 10^{-10}/4,97 \times 10^{-4} = 3,14 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

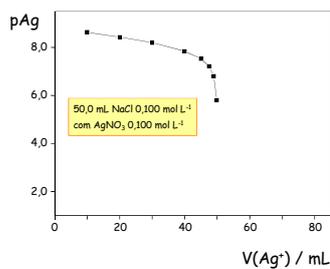
$$\text{pCl} = 6,50$$

Curvas de Titulação de Precipitação

$V(\text{Ag}^+)/\text{mL}$	pAg
0	—
10,00	8,63
20,00	8,43
30,00	8,20
45,00	7,53
49,90	5,81

50,0 mL NaCl 0,100 mol L⁻¹
com AgNO_3 0,100 mol L⁻¹

Curvas de Titulação de Precipitação

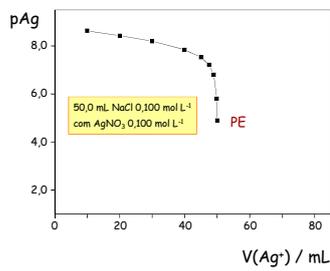


Curvas de Titulação de Precipitação

$V(\text{Ag}^+)/\text{mL}$	pAg
0	—
10,00	8,63
20,00	8,43
30,00	8,20
45,00	7,53
49,90	5,81
50,00	4,87

50,0 mL NaCl 0,100 mol L⁻¹
com AgNO_3 0,100 mol L⁻¹

Curvas de Titulação de Precipitação

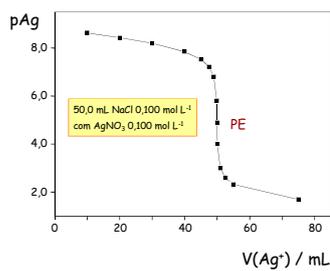


Curvas de Titulação de Precipitação

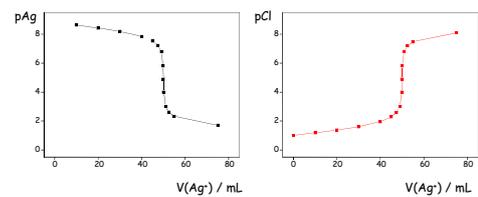
V(Ag ⁺) / mL	pAg
0	—
10,00	8,63
20,00	8,43
30,00	8,20
45,00	7,53
49,90	5,81
50,00	4,90
50,10	4,00
51,00	3,00
75,00	1,70

50,0 mL NaCl 0,100 mol L⁻¹
com AgNO₃ 0,100 mol L⁻¹

Curvas de Titulação de Precipitação

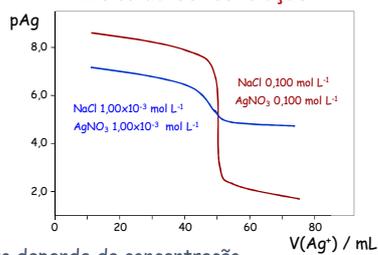


Curvas de Titulação de Precipitação

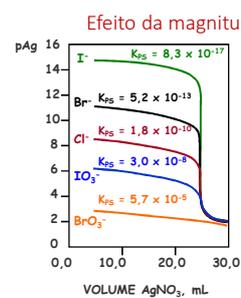


50,0 mL NaCl 0,100 mol L⁻¹
com AgNO₃ 0,100 mol L⁻¹

Curvas de Titulação de Precipitação Efeito da Concentração



Curvas de Titulação de Precipitação Efeito da magnitude do K_{ps}



O salto depende da solubilidade e da concentração dos reagentes

INDICADORES PARA TITULAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

- São de 4 tipos os indicadores de ponto final empregados nas titulações argentimétricas:

indicadores químicos

potenciométricos, condutométricos e amperométricos

INDICADORES QUÍMICOS:

- baseados na **mudança de cor**: deve ocorrer num intervalo limitado de pAg e, de preferência na região do salto
- baseados na **mudança de turbidez** (aparição/desaparecimento de turbidez)

MÉTODO DE MOHR - íon cromato

descrito em 1865 pelo químico-farmacêutico alemão K. F. Mohr



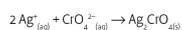
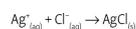
- o cromato serve como indicador na titulação de cloreto, brometo e cianeto formando um precipitado vermelho indicativo do ponto final

MÉTODO DE MOHR - íon cromato



Titulação de 50,00 mL de NaCl 0,1000 M com $AgNO_3$ 0,1000 M

método de Mohr



MÉTODO DE MOHR - íon cromato

- A concentração de Ag^+ no ponto estequiométrico numa titulação de cloreto com $AgNO_3$ é:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,56 \times 10^{-10}} = 1,25 \times 10^{-5} M$$

- A concentração de CrO_4^{2-} necessária para a formação de Ag_2CrO_4 é:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,3 \times 10^{-12}}{(1,25 \times 10^{-5})^2} = 8,3 \times 10^{-3} M$$

- uma quantidade de CrO_4^{2-} (8,3 mM) deveria ser adicionada momentos antes do p.e. do $AgCl$

MÉTODO DE MOHR - íon cromato

- No entanto, a solução de **cromato** produz uma **cor amarela** intensa, que mascara a formação do precipitado vermelho.
- Assim sendo, concentrações menores de cromato são adicionadas e um **excesso de $AgNO_3$** é necessário antes que a precipitação de Ag_2CrO_4 ocorra

ERRO SISTEMÁTICO POSITIVO

Sumário

Equilíbrios envolvendo a formação de sais pouco solúveis

O conceito do K_{ps} – lembre-se, só vale para soluções saturadas, com o precipitado em equilíbrio com a solução

Problemas do primeiro e do segundo tipos – o efeito do íon comum

O conceito da precipitação quantitativa nas separações por precipitação fracionada

Volumetria de precipitação - argentometria

Simulações de curvas

Indicadores – o método de Mohr