

# Equilíbrios de precipitação – parte 3

Química Analítica Avançada

Profa. Márcia Veiga

# Interação com o cátion

Muitos íons metálicos hidratados se comportam como ácidos polipróticos de Brønsted:



$\beta_0$  = fração do cátion hidratado



$$\beta_0 = \frac{[M^{2+}]}{C_M} \quad \beta_1 = \frac{[MOH^+]}{C_M} \quad \beta_2 = \frac{[M(OH)_2]}{C_M}$$



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][MOH^+]}{[M^{2+}]} = \frac{[H_3O^+]\beta_1 C_M}{\beta_0 C_M} = \frac{[H_3O^+]\beta_1}{\beta_0} \quad \beta_1 = \frac{K_{a1}\beta_0}{[H_3O^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][M(OH)_2]}{[MOH^+]} = \frac{[H_3O^+]\beta_2 C_M}{\beta_1 C_M} = \frac{[H_3O^+]\beta_2}{\beta_1}$$

$$\beta_2 = \frac{K_{a2}\beta_1}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} \frac{K_{a1}\beta_0}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}K_{a2}\beta_0}{[H_3O^+]^2}$$

$$1 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 \qquad 1 = \beta_0 + \frac{K_{a1}\beta_0}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}\beta_0}{[H_3O^+]^2}$$

$$1 = \beta_0 \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right) \qquad \frac{1}{\beta_0} = \left( \frac{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right)$$

$$\beta_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

→ S

$$\beta_0 = \frac{[M]}{C_M}$$

A solubilidade de uma substância MX, em que M é um ácido de Brønsted

$$K_{PS} = [M][X] = (\beta_0 S)x(S)$$

$$S^2 = \frac{K_{PS}}{\beta_0} \quad S = \sqrt{\frac{K_{PS}}{\beta_0}}$$

Se X for uma base de Brønsted:

$$K_{PS} = (\beta_0 S)x(\alpha_0 S)$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{PS}}{\beta_0 \alpha_0}}$$

Nos casos que envolvem  $\alpha_0$  e  $\beta_0$  ao mesmo tempo, os efeitos de pH sobre a solubilidade tendem a se cancelar, pois enquanto  $\alpha_0$  aumenta,  $\beta_0$  diminui com a elevação do pH.

Calcular a solubilidade de CuS em pH = 9,0

$$K_{PS} \text{ CuS} = 6,3 \times 10^{-36}$$

$$\text{H}_2\text{S}: K_{a1} = 8,9 \times 10^{-8} \text{ e } K_{a2} = 1,2 \times 10^{-15}$$

# Influência da complexação na solubilidade

A solubilidade dos sais levemente solúveis é afetada pela presença de bases de Lewis capazes de formar complexos com o íon metálico

Considerando o íon metálico M e um ligante L que formam uma série de complexos ML, ML<sub>2</sub>, ML<sub>3</sub>...

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots$$

$$C_M = [M](1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots)$$

K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> são as sucessivas constantes de formação dos complexos metálicos.

$$K_{\text{diss}} = \frac{1}{K_f}$$

K<sub>f</sub>

β

$$K_1 \times K_2 \times K_3 \dots$$

Se  $\beta_0$  são as sucessivas constantes de formação dos complexos metálicos,  $C_M$ :

$$\frac{C_M}{[M]} = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2$$

$$\frac{1}{\beta_0} = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2$$

$$\beta = \frac{[M]}{C_M}$$

$$[M] = \beta_0 C_M$$

A solubilidade de MX, em presença do ligante L:

$$K_{PS} = [M][X]$$

$$K_{PS} = \beta_0 C_M [X]$$

Se S, a solubilidade de MX, é igual a  $C_M$ :

$$K_{PS} = (\beta_0 S)x(S)$$

$$K_{PS} = \beta_0 S^2$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{PS}}{\beta_0}}$$

