



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL 1200

Fatores que afetam a solubilidade

Professor: Juliano Carvalho Ramos

03/10/2022

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE

Efeito do íon comum



$$K_{ps} = 5,3 \times 10^{-9}$$

↑ [F⁻]

Adição de Ca²⁺ ou F⁻ reduz a solubilidade

A solubilidade de CaF₂ diminui acentuadamente quando um íon comum (F⁻) é adicionado à solução.

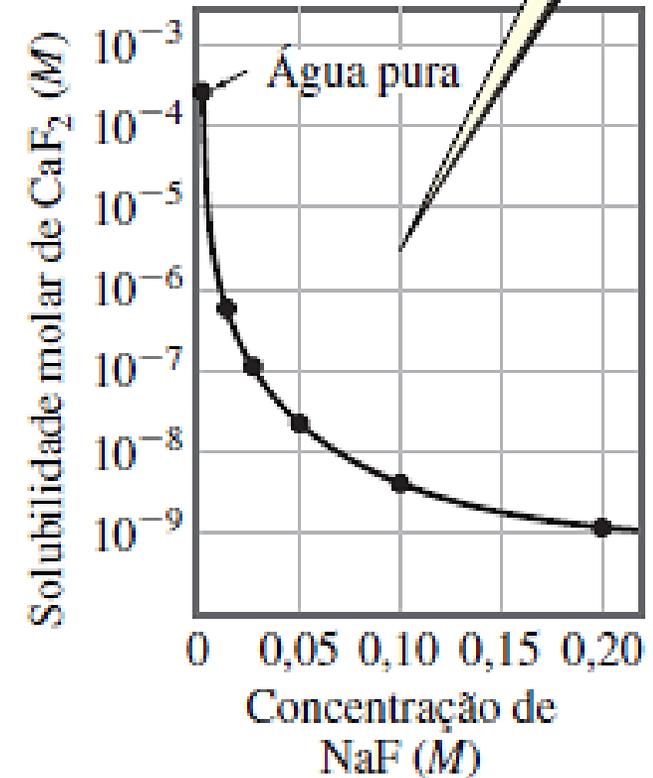
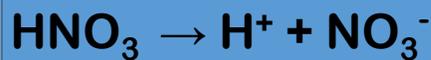


Figura 17.17 Efeito do íon comum. Observe que a solubilidade de CaF₂ está em escala logarítmica.

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE

pH

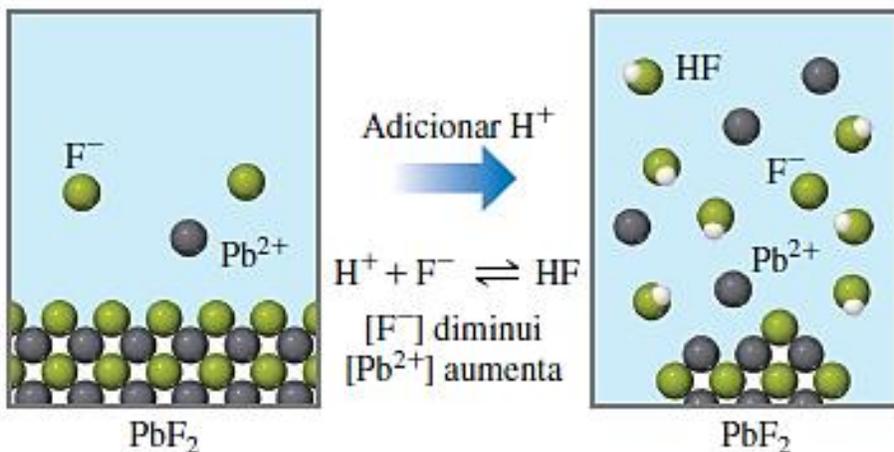


HF

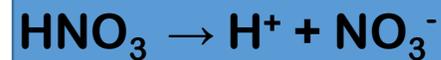


Aumento da solubilidade do PbF_2

Sal cujo ânion é a base conjugada do ácido fraco: a solubilidade aumenta à medida que o pH diminui.



(a)

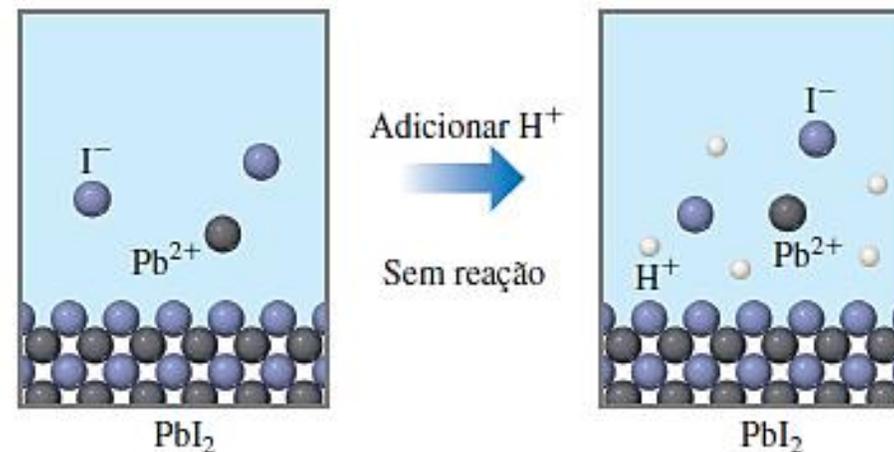


HI



Não altera a solubilidade do PbI_2

Sal cujo ânion é a base conjugada do ácido forte: a solubilidade não é afetada por alterações no pH.



(b)

Figura 17.19 Resposta de dois compostos iônicos à adição de um ácido forte. (a) A solubilidade de PbF_2 aumenta com adição de ácido. (b) A solubilidade de PbI_2 não é afetada pela adição de ácido. Para facilitar a compreensão, as moléculas de água e o ânion do ácido forte foram omitidos.

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE

Formação de íons complexos

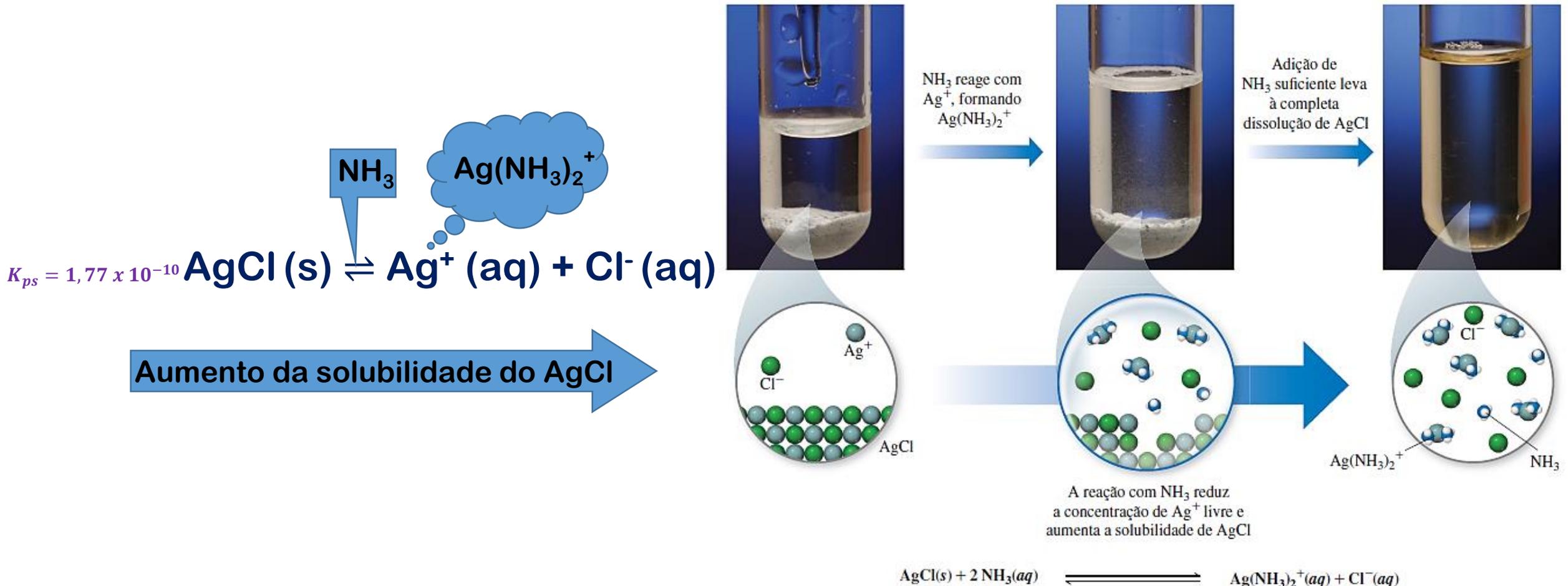


Figura 17.20 O $\text{NH}_3(\text{aq})$ concentrado dissolve o AgCl(s) , que tem solubilidade muito baixa em água.

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE

Anfoterismo

$$K_{ps} = 1,3 \times 10^{-33}$$



H⁺ ou OH⁻

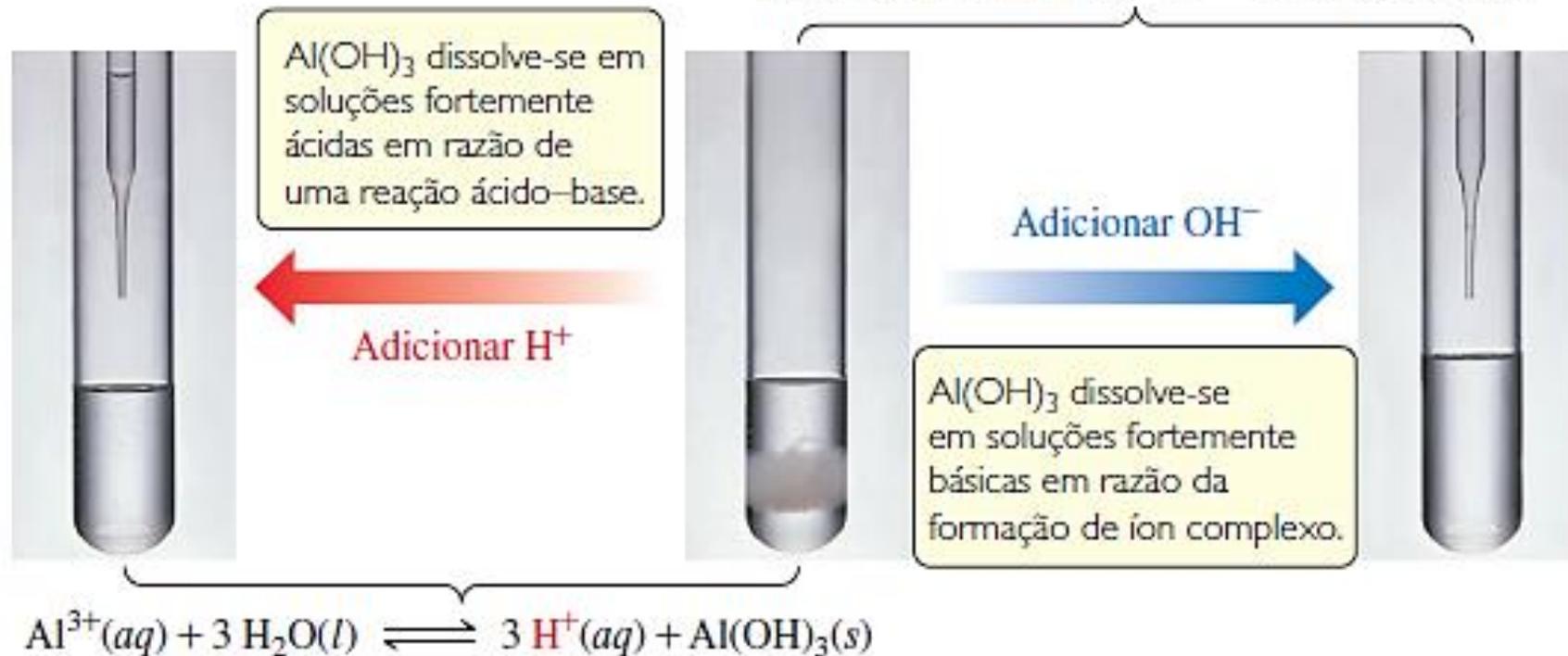
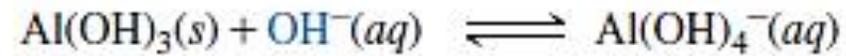


Figura 17.21 Anfoterismo. Alguns óxidos e hidróxidos metálicos, como Al(OH)₃, são anfotéricos. Isso significa que se dissolvem em soluções fortemente ácidas e fortemente básicas.

HIDROLISE SALINA

É muito frequente o pensamento de que uma solução aquosa de um sal é neutra. Isso, no entanto, nem sempre é verdadeiro, como mostra três dos quatro resultados experimentais (A), (B), (C) e (D) mostrados abaixo.

(A) NaCN (aq)

(B) NH_4Cl (aq)

(C) NaCl (aq)

(D) NH_4CN (aq)

EFEITO DE ÂNIONS BÁSICOS NA SOLUBILIDADE DE SAIS POUCO SOLÚVEIS

Qualquer sal que contenha um ânion que é a base conjugada de um ácido fraco se dissolverá em água em maior quantidade do que a prevista pelo K_{ps} .

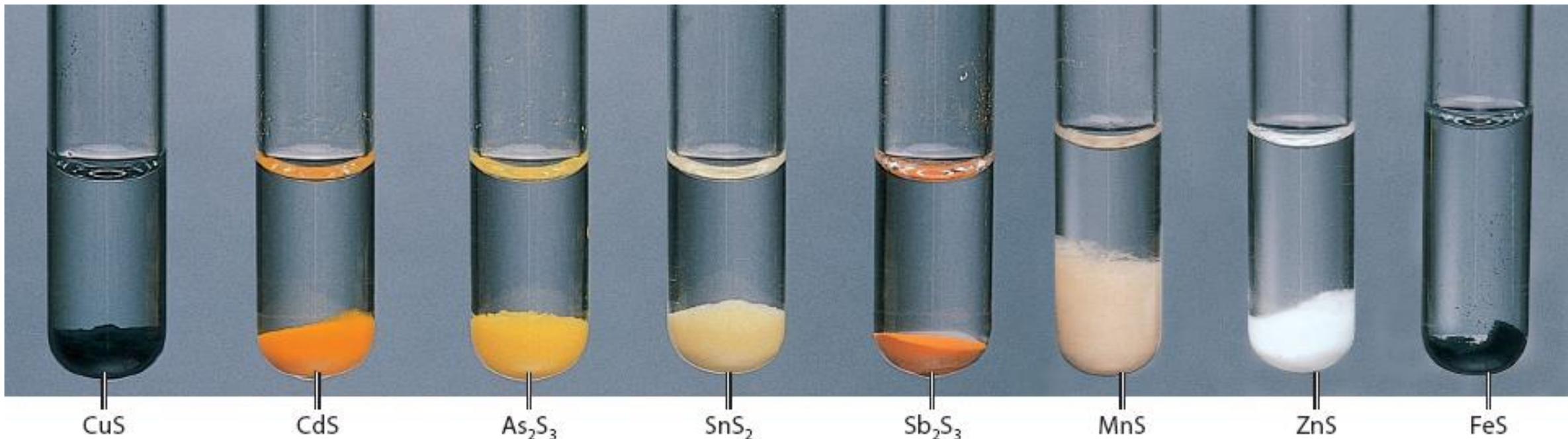
Isso significa que sais de **fosfato, acetato, carbonato e cianeto** bem como **sulfetos**, podem ser afetados porque todos esses ânions sofrem reação de hidrólise geral:



O sulfeto de chumbo, $PbS (s) \rightleftharpoons Pb^{2+} (aq) + S^{2-} (aq)$
 $K_{ps} = 3 \times 10^{-28}$
PbS, que é encontrado na natureza como minério galena $S^{2-} (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons HS^- (aq) + OH^- (aq)$
é um exemplo deste equilíbrio. $K_b = 1 \times 10^{-5}$

SOLUBILIDADE DOS SULFETOS

Os sulfetos da maioria dos metais apresentam solubilidade muito pequena em água. Muitos desses sulfetos têm cores características, que podem ser usadas para ajudar na identificação do íon metálico presente em uma solução.



CONSTANTE DE SOLUBILIDADE DOS SULFETOS

TABELA 17.2

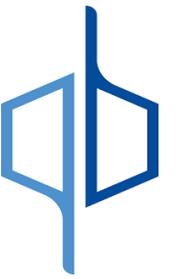
Íons Metálicos Separáveis por Precipitação Seletiva de Sulfetos^a

Íon metálico	Sulfeto	K_{ps}	K_{ps}
Sulfetos Insolúveis em Ácido			
Hg ²⁺	HgS (forma preta)	2×10^{-32}	2×10^{-53}
Ag ⁺	Ag ₂ S	6×10^{-30}	6×10^{-51}
Cu ²⁺	CuS	6×10^{-16}	6×10^{-37}
Cd ²⁺	CdS	8×10^{-7}	8×10^{-28}
Pb ²⁺	PbS	3×10^{-7}	3×10^{-28}
Sn ²⁺	SnS	1×10^{-5}	1×10^{-26}
Sulfetos Insolúveis em Bases (Sulfetos Solúveis em Ácidos)			
Zn ²⁺	α-ZnS	2×10^{-4}	2×10^{-25}
	(β-ZnS)	3×10^{-2}	3×10^{-23}
Co ²⁺	CoS	5×10^{-1}	5×10^{-22}
Ni ²⁺	NiS	4×10^1	4×10^{-20}
Fe ²⁺	FeS	6×10^2	6×10^{-19}
Mn ²⁺	MnS (forma rosa)	3×10^{10}	3×10^{-11}
	MnS (forma verde)	3×10^7	3×10^{-14}

^a Os dados são para 25 °C. Veja R. J. Meyers. *J. Chem. Ed.*, vol. 63, 1986, p. 687.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL 1200

Cálculos na previsão da formação de precipitados

Professor: Juliano Carvalho Ramos

03/10/2022

COMO DETERMINAR SE OCORRERÁ A FORMAÇÃO DE UM PRECIPITADO EM UMA SOLUÇÃO?

Quando usamos uma solução aquosa onde há vários íons dissolvidos, antes de prosseguirmos o experimento devemos nos questionar:

“Pode ocorrer alguma combinação entre os íons desejados, nas concentrações utilizadas, de modo que gere um sal demasiadamente insolúvel?”

Para prever a formação de um precipitado através do uso do K_{ps} e dos valores iniciais das molaridades dos íons, devemos primeiro utilizar as concentrações destes mesmos íons para calcular os produto iônico (ou quociente reacional, Q).

Precipitado	Condição	Tipo de solução
Haverá formação	$Q > K_{ps}$	Saturada (com corpo de fundo)
Não haverá formação	$Q = K_{ps}$	Saturada (sem corpo de fundo)
Não haverá formação	$Q < K_{ps}$	Não saturada

COMO PREVER SE HAVERÁ PRECIPITADO

Ocorrerá formação de um precipitado em uma solução de CaSO_4 ($K_{ps} = 4,93 \times 10^{-5}$) onde a concentração de Ca^{2+} é $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ e a de SO_4^{2-} é $0,0030 \text{ mol L}^{-1}$?



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$4,93 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$Q = 0,0025 \times 0,0030$$

$$Q = 0,0000075$$

$$Q = 7,5 \times 10^{-6}$$

$Q < K_{ps}$, não haverá precipitação

CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NECESSÁRIA PARA PRECIPITAÇÃO

Calcular a concentração dos íons OH^- necessária para ocorrer a precipitação do composto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Mg^{2+} , dado que o K_{ps} $5,61 \times 10^{-12}$.



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$5,61 \times 10^{-12} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$5,61 \times 10^{-12} = 0,01 \times [\text{OH}^-]^2$$

$$5,61 \times 10^{-10} = [\text{OH}^-]^2$$

$$0,000023685 = [\text{OH}^-]$$

arredondando...

$$[\text{OH}^-] = 0,00002 \text{ mol L}^{-1}$$

Quando a $[\text{OH}^-]$ for $>$ (maior) que $0,00002 \text{ mol L}^{-1}$, haverá precipitação.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL 1200

Precipitação fracionada ou seletiva

Professor: Juliano Carvalho Ramos

03/10/2022

SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS

A precipitação seletiva ou fracionada é muito importante nos processos de separação de espécies iônicas de interesse (cátions e ânions) quando possuem solubilidades distintas e suficientemente diferentes para promover a separação das mesmas de uma solução, empregando-se um reagente de precipitação selecionado.

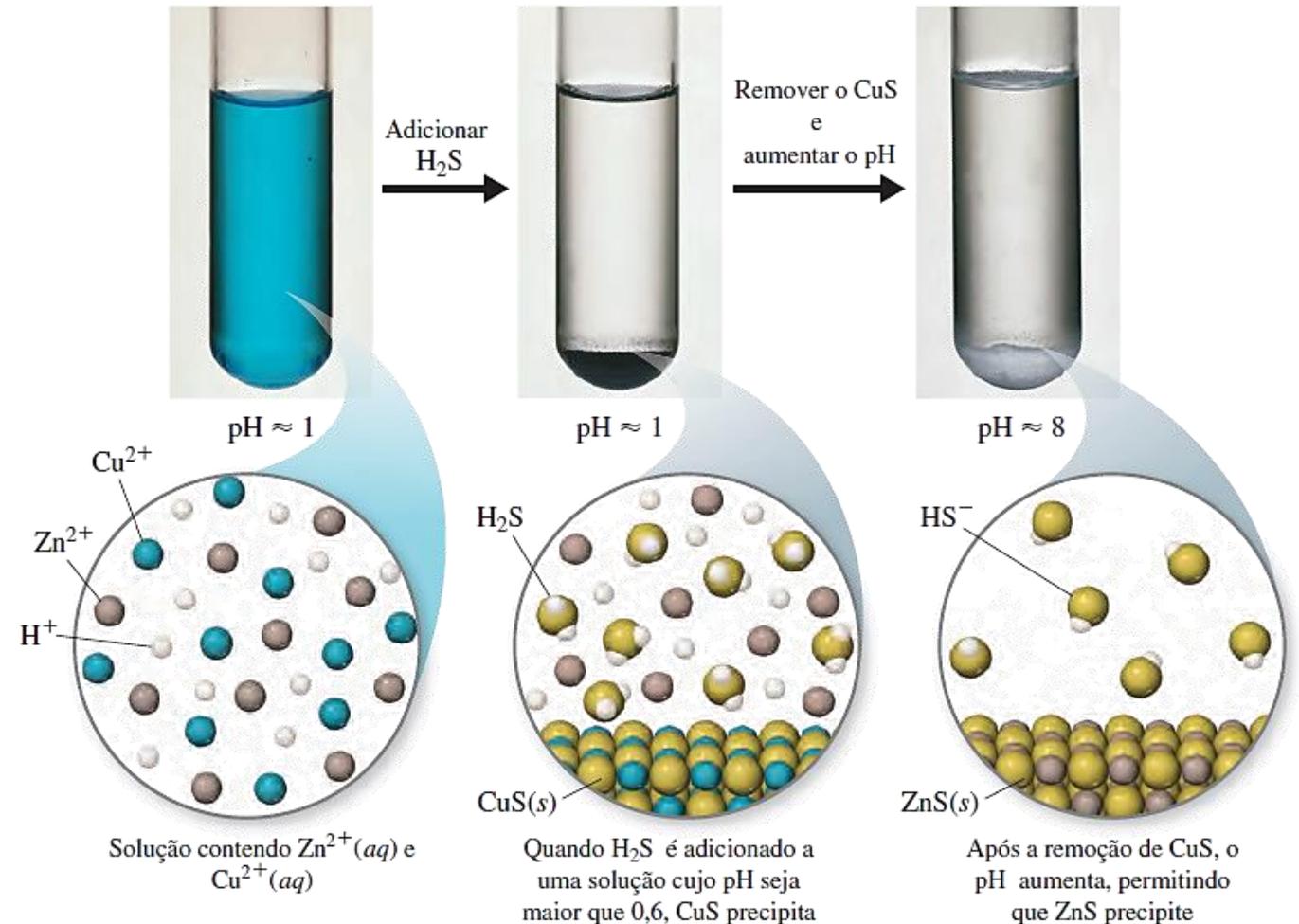


Figura 17.22 Precipitação seletiva. Neste exemplo, íons Cu^{2+} são separados de íons Zn^{2+} .

DIFERENÇAS NAS SOLUBILIDADES

A escolha do reagente de precipitação deve levar em consideração a razão dos produtos de solubilidade ou as solubilidades relativas dos precipitados.

Produto de solubilidade em água de alguns composto de magnésio, cálcio, estrôncio e bário a 25 °C.

Ânions	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
OH ⁻	5,9 x 10 ⁻¹²	-	-	-
CO ₃ ²⁻	1,0 x 10 ⁻⁵	4,8 x 10 ⁻⁹	7,0 x 10 ⁻¹⁰	4,9 x 10 ⁻⁹
C ₂ O ₄ ²⁻	8,6 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁹	5,6 x 10 ⁻⁸	2,3 x 10 ⁻⁸
SO ₄ ²⁻	-	6,1 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁷	1,0 x 10 ⁻¹⁰
CrO ₄ ²⁻	-	7,1 x 10 ⁻⁴	3,6 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻¹⁰

TABELA 17.1 Constantes de Produtos de Solubilidade

Tipo	Sal	Íons do Sal	K _{ps} (25 °C)	
Haletos	CaF ₂	⇌ Ca ²⁺ + 2F ⁻	3,4 × 10 ⁻¹¹	
	PbF ₂	⇌ Pb ²⁺ + 2F ⁻	3,3 × 10 ⁻⁸	
	AgCl	⇌ Ag ⁺ + Cl ⁻	1,8 × 10 ⁻¹⁰	
	AgBr	⇌ Ag ⁺ + Br ⁻	5,4 × 10 ⁻¹³	
	AgI	⇌ Ag ⁺ + I ⁻	8,5 × 10 ⁻¹⁷	
	PbCl ₂	⇌ Pb ²⁺ + 2Cl ⁻	1,7 × 10 ⁻⁵	
	PbBr ₂	⇌ Pb ²⁺ + 2Br ⁻	6,6 × 10 ⁻⁶	
	PbI ₂	⇌ Pb ²⁺ + 2I ⁻	9,8 × 10 ⁻⁹	
Hidróxidos	Al(OH) ₃	⇌ Al ³⁺ + 3OH ⁻	3 × 10 ⁻³⁴ (a)	
	Ca(OH) ₂	⇌ Ca ²⁺ + 2OH ⁻	5,0 × 10 ⁻⁶	
	Fe(OH) ₂	⇌ Fe ²⁺ + 2OH ⁻	4,9 × 10 ⁻¹⁷	
	Fe(OH) ₃	⇌ Fe ³⁺ + 3OH ⁻	2,8 × 10 ⁻³⁹	
	Mg(OH) ₂	⇌ Mg ²⁺ + 2OH ⁻	5,6 × 10 ⁻¹²	
	Zn(OH) ₂	⇌ Zn ²⁺ + 2OH ⁻	3 × 10 ⁻¹⁷ (b)	
Carbonatos	Ag ₂ CO ₃	⇌ 2Ag ⁺ + CO ₃ ²⁻	8,5 × 10 ⁻¹²	
	MgCO ₃	⇌ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	6,8 × 10 ⁻⁸	
	CaCO ₃	⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	3,4 × 10 ⁻⁹ (c)	
	SrCO ₃	⇌ Sr ²⁺ + CO ₃ ²⁻	5,6 × 10 ⁻¹⁰	
	BaCO ₃	⇌ Ba ²⁺ + CO ₃ ²⁻	2,6 × 10 ⁻⁹	
	CoCO ₃	⇌ Co ²⁺ + CO ₃ ²⁻	1,0 × 10 ⁻¹⁰	
	NiCO ₃	⇌ Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻	1,4 × 10 ⁻⁷	
	ZnCO ₃	⇌ Zn ²⁺ + CO ₃ ²⁻	1,5 × 10 ⁻¹⁰	
	Cromatos	Ag ₂ CrO ₄	⇌ 2Ag ⁺ + CrO ₄ ²⁻	1,1 × 10 ⁻¹²
		PbCrO ₄	⇌ Pb ²⁺ + CrO ₄ ²⁻	1,8 × 10 ⁻¹⁴ (d)
Sulfatos	CaSO ₄	⇌ Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	4,9 × 10 ⁻⁵	
	SrSO ₄	⇌ Sr ²⁺ + SO ₄ ²⁻	3,4 × 10 ⁻⁷	
	BaSO ₄	⇌ Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻	1,1 × 10 ⁻¹⁰	
	PbSO ₄	⇌ Pb ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,5 × 10 ⁻⁸	
Oxalatos	CaC ₂ O ₄	⇌ Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	2,3 × 10 ⁻⁹	
	MgC ₂ O ₄	⇌ Mg ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	4,8 × 10 ⁻⁶	
	BaC ₂ O ₄	⇌ Ba ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	1,2 × 10 ⁻⁷	
	FeC ₂ O ₄	⇌ Fe ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	2,1 × 10 ⁻⁷	
	PbC ₂ O ₄	⇌ Pb ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	2,7 × 10 ⁻¹¹	

^aForma alfa. ^bForma amorfa. ^cForma calcita. ^dA 10 °C

SEPARAÇÕES DE ÍONS NO LABORATÓRIO

Conhecendo-se as propriedades e solubilidades dos compostos, é possível fazer diversas separações de espécies iônicas em uma análise qualitativa e/ou quantitativa.

As questões importantes em um problema desse tipo são: **que sal precipitará primeiro e quanto do primeiro sal vai precipitar antes que o segundo íon comece a reagir com o reagente de precipitação?**

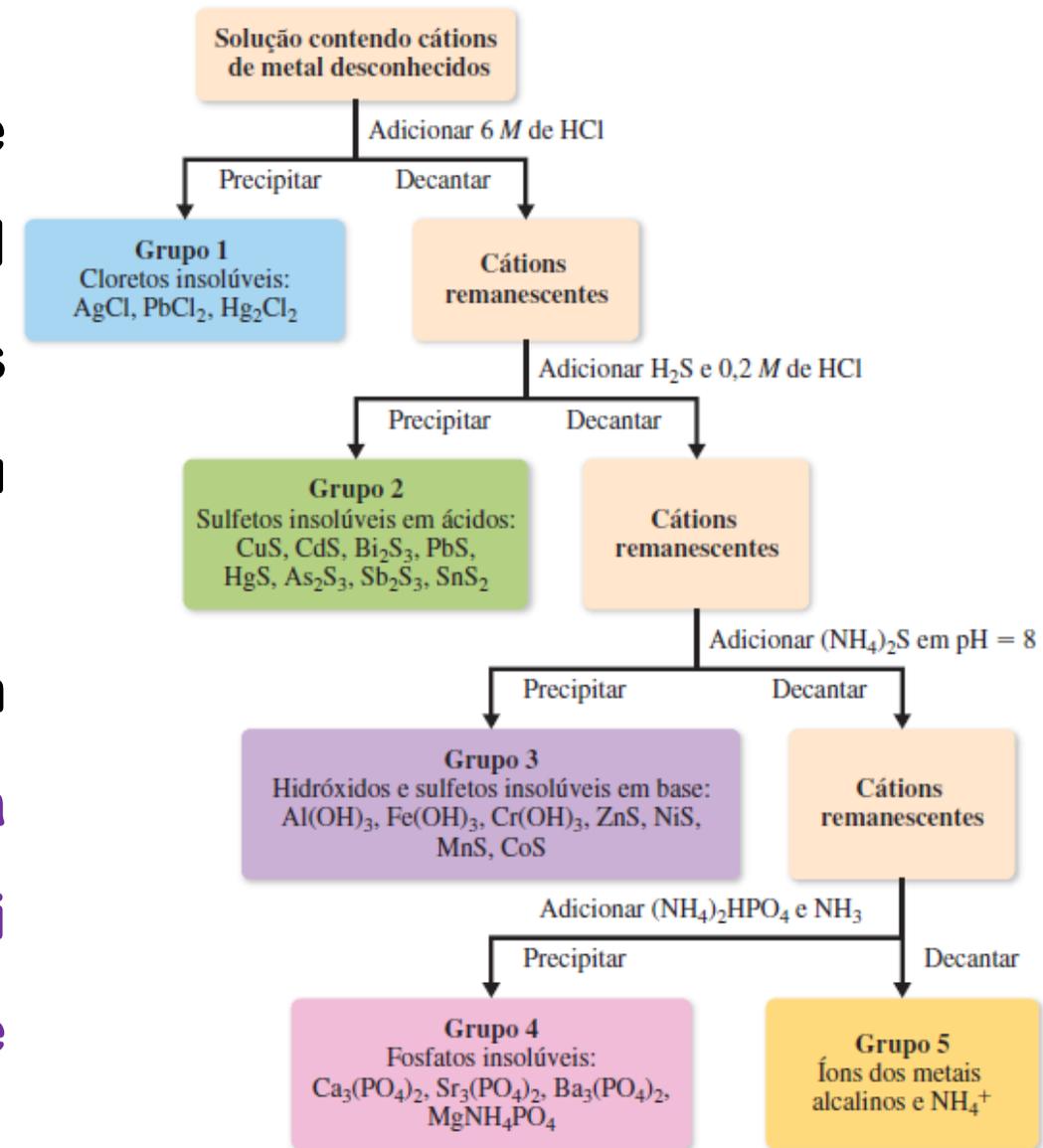


Figura 17.23 Análise qualitativa. O fluxograma mostra um regime comum para a identificação de cátions.

EXEMPLO QUANTITATIVO NA SEPARAÇÃO DE ÍONS

Considere o seguinte experimento. Adicionou-se gota a gota uma solução de Na_2SO_4 (aq) concentrada a uma solução contendo Ba^{2+} (aq) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e Sr^{2+} $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (juntos). Considerando que não há variação do volume final e que o $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$ e $K_{ps}(\text{SrSO}_4) = 2,8 \times 10^{-7}$, calcule:

- A concentração de SO_4^{2-} na qual BaSO_4 começa a precipitar
- A concentração de SO_4^{2-} na qual SrSO_4 começa a precipitar
- A concentração de Ba^{2+} na solução quando SrSO_4 começa a precipitar.

SEPARAÇÃO Ba^{2+} E Sr^{2+}

a) A concentração de SO_4^{2-} na qual $BaSO_4$ começa a precipitar



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

$$1,1 \times 10^{-10} = 1,0 \times 10^{-2} \times [SO_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-8} = [SO_4^{2-}]$$

Quando a $[SO_4^{2-}]$ for $>$ (maior) que $1,1 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, haverá precipitação de $BaSO_4$.

SEPARAÇÃO Ba^{2+} E Sr^{2+}

b) A concentração de SO_4^{2-} na qual $SrSO_4$ começa a precipitar



$$K_{ps} = [Sr^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$$

$$2,8 \times 10^{-7} = [Sr^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$$

$$2,8 \times 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-2} \times [SO_4^{2-}]$$

$$2,8 \times 10^{-5} = [SO_4^{2-}]$$

Quando a $[SO_4^{2-}]$ for $>$ (maior) que $2,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, haverá precipitação de $SrSO_4$.

SEPARAÇÃO Ba^{2+} E Sr^{2+}

c) A concentração de Ba^{2+} na solução quando $SrSO_4$ começa a precipitar

Quando $SrSO_4$ começa a precipitar, a $[SO_4^{2-}] > 2,8 \times 10^{-5}$



$$K_{ps} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}] \times 2,8 \times 10^{-5}$$

$$0,000003928 = [Ba^{2+}]$$

arredondando...

$$[Ba^{2+}] = 3,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

SEPARAÇÃO Ba^{2+} E Sr^{2+}

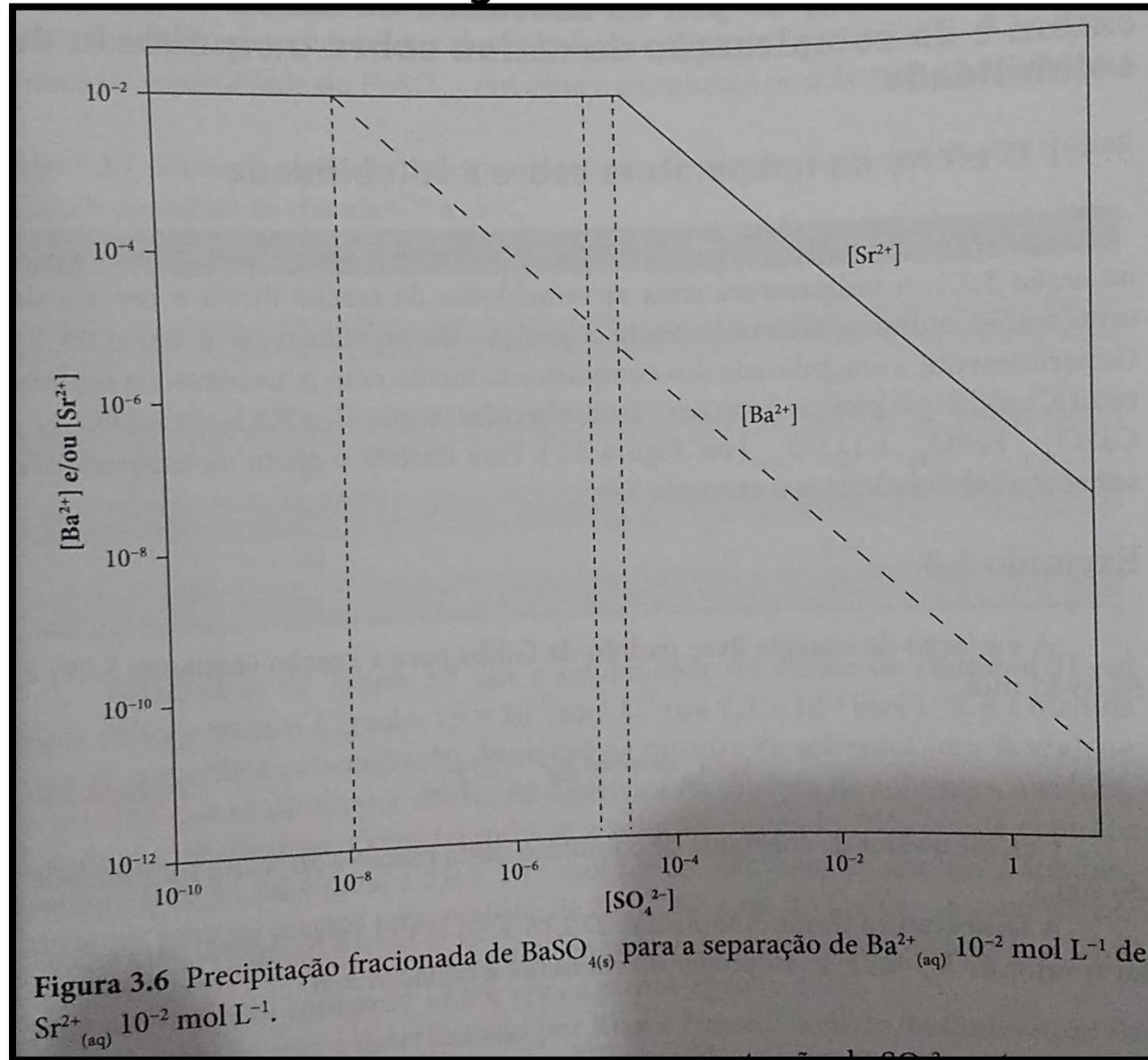


Figura 3.6 Precipitação fracionada de $\text{BaSO}_{4(s)}$ para a separação de $\text{Ba}^{2+}_{(aq)} 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Sr}^{2+}_{(aq)} 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

BÔNUS

Uma solução concentrada de Na_2SO_4 é adicionada a uma solução contendo Sr^{2+} $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ e Pb^{2+} $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Considerando que não há alteração no volume, qual será a concentração de Pb^{2+} na solução, quando $\text{SrSO}_4(\text{s})$ começar a precipitar? Dado $K_{\text{ps}}(\text{SrSO}_4) = 2,8 \times 10^{-7}$ e $K_{\text{ps}}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \times 10^{-8}$.