

A partir de $1 \text{ mol Cr}^{3+} \approx 1 \text{ mol Cr(IO}_3)_3$,

$$[\text{Cr}^{3+}] = s$$

A partir de 3 mols $\text{IO}_3^- \approx 1 \text{ mol Cr(IO}_3)_3$,

$$[\text{IO}_3^-] = 3s$$

Escreva a expressão de K_{ps} em termos de s .

$$K_{ps} = [\text{Cr}^{3+}][\text{IO}_3^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$$

A partir de $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$,

$$s = \{(5,0 \times 10^{-6})/27\}^{1/4} = 0,021$$

Uma nota em boa prática: Um modo de obter a raiz quártica é obter a raiz quadrada duas vezes em sucessão.

A solubilidade molar do $\text{Cr(IO}_3)_3$ é, portanto, $0,021 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Teste 12.11A O produto de solubilidade do sulfato de prata, Ag_2SO_4 , é $1,4 \times 10^{-5}$. Estime a solubilidade molar do sal.

[Resposta: $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Teste 12.11B O produto de solubilidade do fluoreto de chumbo(II), PbF_2 , é $3,7 \times 10^{-8}$. Estime a solubilidade molar do sal.

O produto de solubilidade é a constante do equilíbrio entre um sal dissolvido e seus íons em uma solução saturada.

12.9 Efeito de íon comum

Às vezes, temos de precipitar um íon de um sal pouco solúvel. Por exemplo, íons de metais pesados, como o chumbo e o mercúrio, podem ser removidos da água de estações de tratamento por precipitação na forma de hidróxidos. Entretanto, como os íons estão em equilíbrio dinâmico com o sal sólido, alguns íons dos metais pesados permanecem em solução. Como podemos remover uma quantidade maior dos íons?

Podemos usar o princípio de Le Chatelier como guia. Ele diz que, se adicionarmos um segundo sal ou um ácido que fornece um dos mesmos íons – um “íon comum” – a

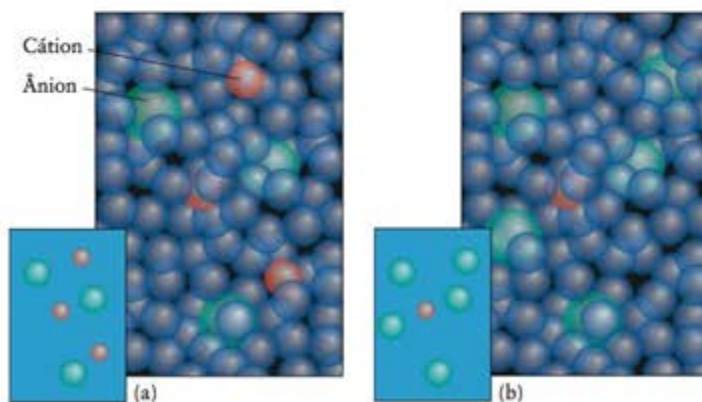


FIGURA 12.15 Se a concentração de um dos íons de um sal ligeiramente solúvel aumenta, a concentração do outro decresce, para manter um valor constante de K_{ps} . (a) Os cations (em cor-de-rosa) e os anions (em verde) em solução. (b) Quando mais anions são adicionados (juntamente com os íons espectadores que não são mostrados), a concentração de cations decresce. Em outras palavras, a solubilidade do composto original é reduzida pela presença de um íon comum. No detalhe, o fundo azul representa o solvente (água).

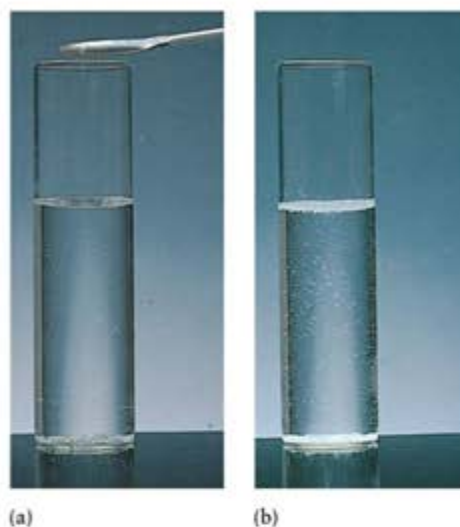
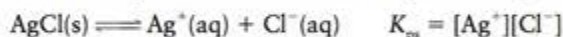


FIGURA 12.16 (a) Solução saturada de acetato de zinco em água. (b) Quando íons acetato são adicionados, na forma de um cristal de acetato de sódio sólido na espátula mostrada na parte (a), a solubilidade do acetato de zinco é reduzida significativamente e mais acetato de zinco precipita.

uma solução saturada de um sal, então o equilíbrio tende a se ajustar, diminuindo a concentração dos íons adicionados (Fig. 12.15). Em outras palavras, a solubilidade do sal original decresce e ele precipita. Podemos concluir que a adição de íons OH^- , em excesso, à água deveria precipitar mais íons dos metais pesados na forma de hidróxidos. A diminuição da solubilidade provocada pela adição de um íon comum é chamada de **efeito de íon comum**.

Podemos entender quantitativamente o efeito de íon comum determinando como a mudança de concentração de um dos íons afeta o produto de solubilidade. Suponha que temos uma solução saturada de cloreto de prata em água:



Experimentalmente, $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$, em 25°C , e a solubilidade molar do AgCl em água é $13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Se adicionamos cloreto de sódio à solução, a concentração de íons Cl^- aumenta. Para que a constante de equilíbrio permaneça constante, a concentração de íons Ag^+ deve decrescer. Como existe, agora, menos Ag^+ em solução, a solubilidade de AgCl é menor em uma solução de NaCl do que em água pura. Um efeito semelhante ocorre quando dois sais que têm um íon em comum são misturados (Fig. 12.16).

Prever o valor numérico do efeito do íon comum é difícil. Como os íons interagem fortemente uns com os outros, cálculos simples de equilíbrio raramente são válidos: as atividades dos íons diferem consideravelmente de suas molaridades. Entretanto, ainda podemos ter uma ideia da dimensão do efeito do íon comum resolvendo a expressão de K_{ps} em uma equação para a concentração de um íon que não seja o íon comum.

Ponto para pensar: Será que a adição de outro sal, *sem* um íon comum, afeta a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel?

EXEMPLO 12.9

Estimativa do efeito de um íon comum sobre a solubilidade

Estime a solubilidade do cloreto de prata em uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{NaCl}(aq)$, em 25°C .

Antecipe Devido à presença de um íon comum, devemos esperar que a solubilidade do AgCl em uma solução de $\text{NaCl}(aq)$ seja inferior à solubilidade em água.

PLANEJE Escreva a equação do produto de solubilidade e resolva para a concentração dos íons prata.

O que devemos levar em conta? Que a concentração de íons cloreto do AgCl é insignificante em comparação com a dos íons cloreto da solução de cloreto de sódio.

RESOLVA Para uma dada concentração de íons Cl^- , a concentração de íons Ag^+ deve satisfazer K_{ps} .

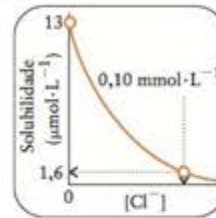
$$\text{De } K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

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

Segue-se que o cloreto de prata dissolve em uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{NaCl}(\text{aq})$, em que $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, até que a concentração de íons Ag^+ seja:

Com $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$,

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{1,6 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-4}} \\ &= 1,6 \times 10^{-6} \end{aligned}$$



Avalie A concentração dos íons Ag^+ e, por sua vez, a solubilidade das fórmulas unitárias de AgCl , é $1,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que é 10 vezes menor do que a solubilidade do AgCl em água pura, como esperado.

Teste 12.12A Qual é a solubilidade molar aproximada do carbonato de cálcio em uma solução $0,20 \text{ M}$ de $\text{CaCl}_2(\text{aq})$?

[Resposta: $44 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Teste 12.12B Qual é a solubilidade molar aproximada do brometo de prata em uma solução $0,10 \text{ M}$ de $\text{CaBr}_2(\text{aq})$?

O efeito do íon comum é a redução da solubilidade de um sal pouco solúvel por adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum com ele.

12.10 Predição da precipitação

Às vezes, é importante saber em que condições um precipitado se forma. Por exemplo, ao analisar uma mistura de íons, podemos querer que só precipite um tipo de íon, para separá-lo da mistura. Vimos, na Seção 10.5, como prever a direção em que uma reação ocorre examinando os valores relativos de Q , o quociente de reação, e K , a constante de equilíbrio. Pode-se usar exatamente as mesmas técnicas para decidir se um precipitado tem probabilidade de se formar ou não, a partir dos íons de duas soluções de dois eletrólitos misturadas. Neste caso, a constante de equilíbrio é o produto de solubilidade, K_{ps} , e o quociente da reação é denominado Q_{ps} . Quando as concentrações dos íons são altas, Q_{ps} é maior do que K_{ps} , e ocorre precipitação. O valor de Q_{ps} se iguala a K_{ps} (Fig. 12.17).

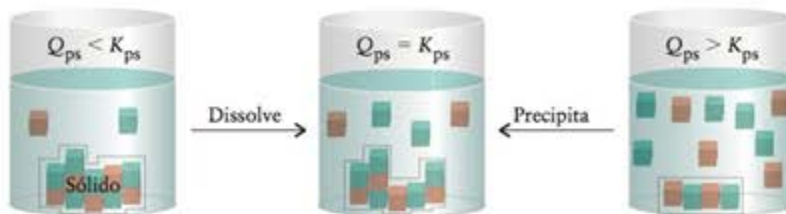


FIGURA 12.17 As grandezas relativas do quociente de solubilidade, Q_{ps} , e a constante do produto de solubilidade, K_{ps} , são usadas para decidir se um sal irá dissolver (à esquerda) ou precipitar (à direita). Quando as concentrações dos íons em solução são baixas (à esquerda), Q_{ps} é menor do que K_{ps} ; quando as concentrações são elevadas (à direita), Q_{ps} é maior do que K_{ps} .

EXEMPLO 12.10

Predição da formação de precipitado quando duas soluções são misturadas

Suponha que misturamos duas soluções de igual volume, uma sendo 0,2 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e a outra 0,2 M de $\text{KI}(\text{aq})$ em água em 25°C. Será que haverá precipitação de iodeto de chumbo(II)?

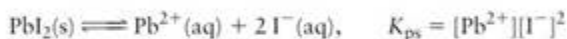
Antecipe Como as concentrações de íons Pb^{2+} e I^- são altas e o produto de solubilidade do PbI_2 é pequeno, devemos esperar precipitação.

PLANEJE Calcule, inicialmente, os novos valores das concentrações de íons na solução misturada, antes da ocorrência de reação. Neste caso, como volumes iguais foram misturados, o volume final é duas vezes maior e as novas molaridades passam a ser a metade dos valores originais.

O que devemos levar em conta? Que o iodeto de chumbo está totalmente dissociado em água.

SOLUÇÃO Sabemos, pela Tabela 12.4, que $K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$ para PbI_2 , em 25°C.

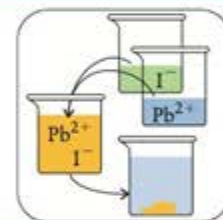
Escreva a equação química e sua constante de equilíbrio.



Calcule as novas molaridades dos íons.

$$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}): (0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})/2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{I}^-(\text{aq}): (0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})/2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



$$\text{De } Q_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2,$$

$$Q_{ps} = 0,1 \times (0,1)^2 = 1 \times 10^{-3}$$

Avalie O valor de Q_{ps} é consideravelmente maior do que K_{ps} , logo, como previsto, ocorrerá precipitação (Fig. 12.18).

Teste 12.13A Será que haverá formação de um precipitado de cloreto de prata quando 200. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ M de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ e 900. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-6}$ M de $\text{KCl}(\text{aq})$ forem misturados? Considere a dissociação completa.

[Resposta: Não ($Q_{ps} = 1,5 \times 10^{-11} < K_{ps}$)]

Teste 12.13B Será que haverá formação de um precipitado de fluoreto de bário quando 100. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e 200. mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de $\text{KF}(\text{aq})$ forem misturados? Ignore a possível protonação do F^- .

Um sal precipita se Q_{ps} é maior do que K_{ps} .

12.11 Precipitação seletiva

É, às vezes, possível separar cátions diferentes, em uma solução, pela adição de um sal solúvel que contém um ânion com o qual eles formam sais insolúveis. Por exemplo, a água do mar é uma mistura de muitos íons diferentes. É possível precipitar o íon magnésio da água do mar pela adição de íons hidróxido. Entretanto, outros cátions também estão presentes. A concentração de cada um deles e as solubilidades relativas de seus hidróxidos determinam que cátion precipitará primeiro quando uma certa quantidade de hidróxido for adicionada. A separação de dois componentes é mais eficiente quando o Q_{ps} excede o K_{ps} de uma espécie, mas é significativamente menor do que o K_{ps} da segunda espécie. O Exemplo 12.11 ilustra uma estratégia de predição da ordem de precipitação.



FIGURA 12.18 A adição de algumas gotas de solução de nitrato de chumbo(II) a uma solução de iodeto de potássio provoca a precipitação imediata de iodeto de chumbo(II), amarelo.



EXEMPLO 12.11

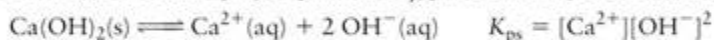
Predição da ordem de precipitação

Uma amostra de água de mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ e $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$. (a) Use as informações da Tabela 12.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita com a adição progressiva de NaOH sólido. Dê a concentração de OH^- quando a precipitação de cada um deles começa. Suponha que não há mudança de volume com a adição de NaOH e que a temperatura é 25°C . (b) Se o primeiro composto a precipitar é $\text{X}(\text{OH})_2$, calcule a concentração de íons X^{2+} que permanecem em solução quando o segundo íon precipita.

Antecipe Em (a), como $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ é muito menor do que $K_{ps}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ e as fórmulas são semelhantes, devemos esperar que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ irá precipitar primeiro. Em (b), como uma grande parte do íon X^{2+} precipitou na forma de $\text{X}(\text{OH})_2$ e não está mais em solução, devemos esperar que sua concentração seja muito baixa quando o segundo íon precipitar.

PLANEJE Um sal começa a precipitar quando as concentrações de seus íons são tais que $Q_{ps} > K_{ps}$. (a) Calcule o valor de $[\text{OH}^-]$ necessário para a precipitação de cada sal escrevendo a expressão de K_{ps} para cada sal e, então, substituindo os dados fornecidos. (b) Calcule a concentração restante do primeiro cátion a precipitar substituindo o valor de $[\text{OH}^-]$ na expressão de K_{ps} para aquele hidróxido.

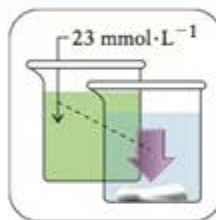
RESOLVA (a) Escreva a equação química e K_{ps} para a dissolução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



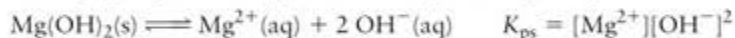
e da Tabela 12.4, $K_{ps} = 5,5 \times 10^{-6}$. Então:

Encontre $[\text{OH}^-]$ a partir de $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ na forma $[\text{OH}^-] = \{K_{ps}/[\text{Ca}^{2+}]\}^{1/2}$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{5,5 \times 10^{-6}}{0,010} \right)^{1/2} = 0,023$$



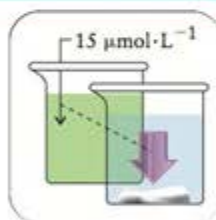
Escreva a equação química e K_{ps} para a dissolução de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



e da Tabela 12.4, $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-11}$

Encontre $[\text{OH}^-]$ a partir de $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ na forma $[\text{OH}^-] = \{K_{ps}/[\text{Mg}^{2+}]\}^{1/2}$.

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{1,1 \times 10^{-11}}{0,050} \right)^{1/2} = 1,5 \times 10^{-5}$$



Avalie Podemos concluir que os hidróxidos precipitam na ordem $\text{Mg}(\text{OH})_2$, em $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{OH}^-(\text{aq})$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em $0,023 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{OH}^-(\text{aq})$.

(b) Encontre a concentração de íons magnésio quando $[\text{OH}^-] = 0,023$:

Encontre $[\text{Mg}^{2+}]$ a partir de $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ na forma $[\text{Mg}^{2+}] = K_{ps}/[\text{OH}^-]^2$.

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1,1 \times 10^{-11}}{(0,023)^2} = 2,1 \times 10^{-8}$$

Avalie A concentração de íons magnésio que permanece em solução quando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ começa a precipitar é muito pequena.

Continua →

EXEMPLO 12.11 Continuação

Teste 12.14A Carbonato de potássio é adicionado a uma solução que contém as seguintes concentrações de cátions: $0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ e $0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$. (a) Use as informações da Tabela 12.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita quando a concentração de K_2CO_3 aumenta e diga qual é a concentração de CO_3^{2-} quando começar a precipitação de cada um. (b) Calcule a concentração do primeiro íon que precipita quando o segundo íon precipita.

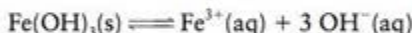
[Resposta: (a) CaCO_3 precipita primeiro, em $8,7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CO_3^{2-} , depois, MgCO_3 , em $0,33 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CO_3^{2-} (b) $26 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+}]

Teste 12.14B O íon cloreto é adicionado a uma solução que contém as seguintes concentrações de sais solúveis: $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e $0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$. (a) Use as informações da Tabela 12.4 para determinar a ordem em que cada íon precipita quando a concentração de íon cloreto aumenta e diga qual é a concentração de Cl^- quando a começar a precipitação de cada um. (b) Calcule a concentração do primeiro íon que precipita quando o segundo íon precipita.

Uma mistura de íons em solução pode ser separada por adição de um ânion de carga oposta, com o qual eles formam sais de solubilidades muito diferentes.

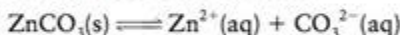
12.12 Dissolução de precipitados

Quando um precipitado se forma durante a análise qualitativa dos íons de uma solução, pode ser necessário redissolvê-lo para identificar o cátion ou o ânion. Uma estratégia é remover um dos íons do equilíbrio de solubilidade, para que o precipitado continue a dissolver ao buscar inutilmente o equilíbrio. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido, como o hidróxido de ferro(III) esteja em equilíbrio com seus íons em solução:

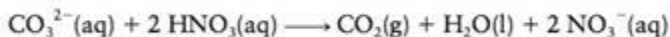


Para dissolver mais sólido, podemos adicionar ácido. Os íons H_3O^+ do ácido removem os íons OH^- convertendo-os em água, e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dissolve.

Muitos precipitados de carbonatos, sulfitos e sulfetos podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido para formar um gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, ZnCO_3 sólido está em equilíbrio com seus íons:

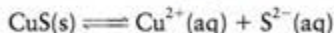


Os íons CO_3^{2-} reagem com ácido para formar CO_2 :

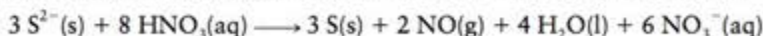


A dissolução de carbonatos por ácido é um resultado indesejado da chuva ácida, que já danificou muitos monumentos históricos de mármore e de pedra calcária (Fig. 12.19; o mármore e a pedra calcária são formas de carbonato de cálcio).

Outro procedimento para remover um íon de uma solução é mudar sua identidade alterando seu estado de oxidação. Os íons de metal em precipitados muito insolúveis e sulfetos de metais pesados podem ser dissolvidos pela oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar. Por exemplo, o sulfeto de cobre(II), CuS , participa do equilíbrio



A adição de ácido nítrico, porém, oxida os íons sulfeto a enxofre elementar:



Essa oxidação complicada remove os íons sulfeto do equilíbrio e os íons Cu^{2+} se dissolvem na forma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Alguns precipitados dissolvem quando a temperatura muda. Essa estratégia é usada para purificar precipitados. A mistura é aquecida para dissolver o sólido e filtrada para remover impurezas insolúveis. Quando a temperatura cai, o sólido precipita novamente e é removido da solução por uma segunda filtração. A formação de íons complexos (Seção 12.13) também pode ser usada para dissolver íons de metais.



(a)



(b)

FIGURA 12.19 O estado das inscrições em baixo relevo da Agulha de Cleópatra piorou muito, devido à ação de chuva ácida: (a) após 3.500 anos no Egito, (b) após mais 90 anos no Central Park, na cidade de Nova York, nos Estados Unidos da América.



A solubilidade de um sólido pode ser aumentada pela remoção de um íon da solução. Pode-se usar um ácido para dissolver hidróxidos, sulfetos, sulfitos ou carbonatos precipitados. O ácido nítrico pode ser usado para oxidar sulfetos de metais a enxofre e um sal solúvel. Alguns sólidos podem dissolver por mudança da temperatura.

12.13 Formação de íons complexos

A solubilidade de sais pode aumentar se conseguirmos “esconder” íons em solução porque então o processo de dissolução continua, na tentativa de alcançar o equilíbrio. Para remover um íon, podemos usar o fato de que muitos cátions de metais são ácidos de Lewis (Seção 11.2). Quando um ácido e uma base de Lewis reagem, eles formam uma ligação covalente coordenada e o produto é chamado de complexo de coordenação. Veremos, nesta seção, os complexos em que o ácido de Lewis é um cátion de metal, como Ag^+ . Um exemplo é a formação de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ quando uma solução de amônia, uma base de Lewis em água é adicionada a uma solução que contém íons prata:

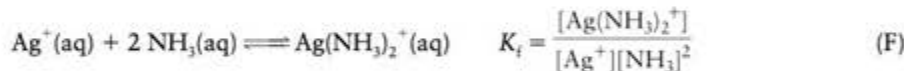
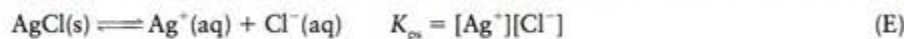


Na presença de amônia em quantidade suficiente, todo o precipitado de halogeneto de prata se dissolve. Um procedimento semelhante é usado para remover a emulsão de halogeneto de prata de filmes fotográficos já expostos à luz, após a revelação. Nesse caso, o reagente usado para formar o íon complexo é o íon tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



A formação de complexo remove alguns íons Ag^+ da solução. Como resultado, para manter o valor de K_{ps} , mais cloreto de prata se dissolve. A formação de complexo *aumenta* a solubilidade de um composto pouco solúvel.

Para tratar quantitativamente a formação de complexos, temos de lembrar que a formação de complexos e a dissolução do sal são processos de equilíbrio. Podemos escrever



A constante de equilíbrio da formação do íon complexo é chamada de **constante de formação**, K_f . Em 25°C , $K_f = 1,6 \times 10^7$ para a reação F. Valores para outros complexos estão na Tabela 12.5. O Exemplo 12.12 mostra como usá-los.

EXEMPLO 12.12

Cálculo da solubilidade molar quando há formação de complexo

Calcule a solubilidade molar do cloreto de prata em uma solução $0,10 \text{ M}$ de $\text{NH}_3(\text{aq})$, sabendo que $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$ para o cloreto de prata e $K_f = 1,6 \times 10^7$ para o complexo entre amônia e íons Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Antecipe Como os íons prata formam um complexo com amônia, devemos esperar que a solubilidade do cloreto de prata seja maior na solução de amônia do que em água.

Continua →

TABELA 12.5 Constantes de formação em água, em 25°C

Equilíbrio	K_f
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$5,6 \times 10^8$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$	$1,6 \times 10^7$
$\text{Au}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$2,0 \times 10^{38}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	$1,2 \times 10^{13}$
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}(\text{aq})$	$1,2 \times 10^5$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$	$7,7 \times 10^{36}$
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{aq})$	$5,6 \times 10^8$

O que devemos levar em conta? Que a reação de amônia com água não afeta significativamente este equilíbrio.

PLANEJE Em primeiro lugar, escreva a equação química do equilíbrio entre o soluto sólido e o complexo em solução como a soma das equações dos equilíbrios de solubilidade e de formação de complexo. A constante do equilíbrio total é, portanto, o produto das constantes de equilíbrio dos dois processos. Depois, construa uma tabela de equilíbrio e resolva para as concentrações, no equilíbrio, dos íons em solução.

RESOLVA O equilíbrio total é a soma das reações E e F:



A constante de equilíbrio da reação total é o produto das constantes de equilíbrio das duas reações:

$$K = K_{ps} \times K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Como 1 mol $\text{AgCl} \approx 1$ mol Cl^- , a solubilidade molar de AgCl é dada pela equação $s = [\text{Cl}^-]$. Da equação geral balanceada, temos que $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ na solução saturada. A tabela de equilíbrio, com todas as concentrações, em mols por litro, é

	NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	Cl^-
<i>Etapa 1</i> Molaridade inicial	0,10	0	0
<i>Etapa 2</i> Variação de molaridade	-2x	+x	+x
<i>Etapa 3</i> Molaridade de equilíbrio	0,10 - 2x	x	x

Agora, determine o valor de K e use a informação da tabela.

De $K = K_{ps} \times K_f$,

$$K = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1,6 \times 10^7) = 2,6 \times 10^{-3}$$

Encontre $[\text{Cl}^-]$ a partir de $K = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]/[\text{NH}_3]^2$.

$$K = \frac{x \times x}{(0,10 - 2x)^2} = 2,6 \times 10^{-3}$$

Obtenha a raiz quadrada de cada lado:

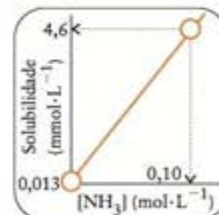
$$\frac{x}{0,10 - x} = 5,1 \times 10^{-2}$$

Resolva para x.

$$x = 5,1 \times 10^{-2} \times (0,10 - 2x)$$

Logo,

$$x = 4,6 \times 10^{-3}$$



Avalie Da Etapa 3, $x = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 4,6 \times 10^{-3}$. Logo, a solubilidade molar do cloreto de prata em uma solução 0,10 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$ é $4,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, mais de 100 vezes a solubilidade molar do cloreto de prata em água pura ($13 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), como esperado.

Teste 12.15A Use os dados das Tabelas 12.4 e 12.5 para calcular a solubilidade molar do brometo de prata em uma solução 1,0 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$.

[Resposta: $3,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Teste 12.15B Use os dados das Tabelas 12.4 e 12.5 para calcular a solubilidade molar do sulfeto de cobre(II) em uma solução 1,2 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$.

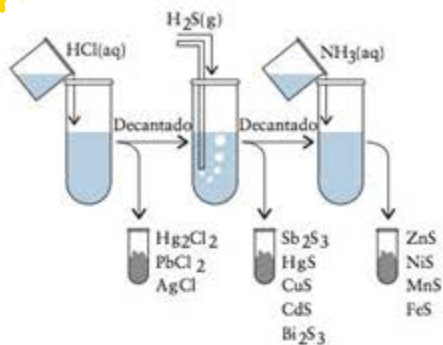


FIGURA 12.20 Parte de um esquema simples de análise qualitativa usado para separar determinados cátions. Na primeira etapa, três cátions se separam como cloretos insolúveis. Na segunda etapa, cátions que formam sulfetos muito insolúveis são removidos por precipitação em pH baixo e, na terceira etapa, os cátions remanescentes são precipitados como sulfetos em um pH mais elevado.

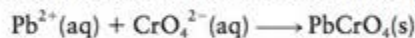
A solubilidade de um sal aumenta se ele puder formar um íon complexo com outras espécies em solução.

12.14 Análise qualitativa

A formação de complexos, a precipitação seletiva e o controle do pH de uma solução desempenham um papel importante na análise qualitativa de misturas. Existem muitos esquemas diferentes de análise, mas eles seguem os mesmos princípios gerais. Vamos acompanhar a identificação de vários cátions seguindo um procedimento que pode ser usado em laboratório. Veremos como cada etapa utiliza os equilíbrios de solubilidade.

Suponha que temos uma solução que contém os íons chumbo(II), mercúrio(I), prata, cobre(II) e zinco. O método está esquematizado na Fig. 12.20, que inclui outros íons, e ilustrado na Figura 12.21. Os cloretos são geralmente solúveis, logo, a adição de ácido clorídrico à mistura de sais só provoca a precipitação de alguns cloretos (veja a Tabela 12.4). O cloreto de prata e o cloreto de mercúrio(I) têm K_{ps} tão pequeno que mesmo em baixas concentrações de íons Cl^- os cloretos precipitam. O cloreto de chumbo(II), que é pouco solúvel, precipita também se a concentração do íon cloreto for suficientemente alta. Os íons hidrônio fornecidos pelo ácido não desempenham papel algum nesta etapa. Eles só acompanham os íons cloreto. Neste ponto, o precipitado pode ser separado da solução com o auxílio de uma centrífuga, para compactar o sólido, e decantação posterior da solução. A solução contém, agora, os íons cobre(II) e zinco, e o sólido contém PbCl_2 , Hg_2Cl_2 e AgCl .

Como PbCl_2 é ligeiramente solúvel, a lavagem do precipitado com água quente dissolve o cloreto de chumbo(II). A solução pode ser separada do precipitado. A adição de cromato de sódio à solução fará com que o chumbo(II) precipite na forma de cromato de chumbo(II):



Neste ponto, os cloretos de prata(I) e de mercúrio(I) permanecem precipitados. Para separar os íons Ag^+ e Hg_2^{2+} , adiciona-se uma solução de amônia em água à mistura sólida. O precipitado de prata se dissolve com formação do complexo solúvel $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

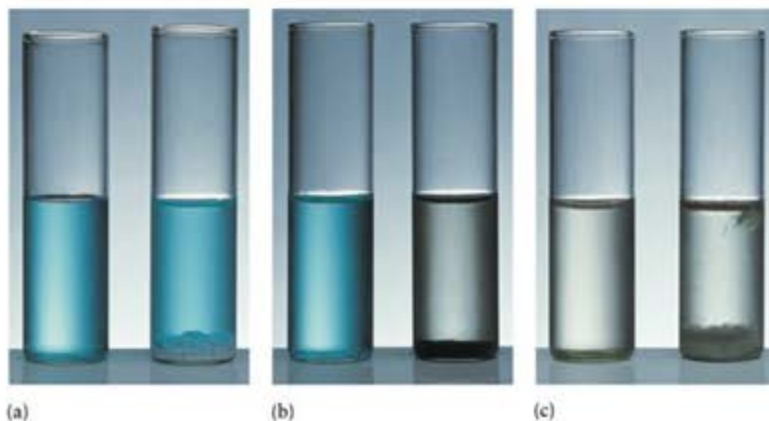
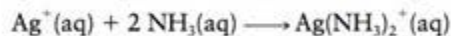
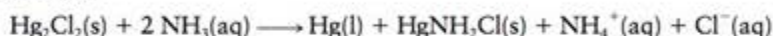


FIGURA 12.21 As etapas da análise de cátions por precipitação seletiva. (a) A solução original contém os íons Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+} (à esquerda). A adição de HCl precipita AgCl , Hg_2Cl_2 e PbCl_2 , que podem ser removidos por decantação ou filtração (à direita), como se vê na Fig. 12.22. (b) Adição de H_2S à solução remanescente, na primeira etapa, (à esquerda) precipita CuS , que pode ser removido (à direita). (c) Fazendo a solução da segunda etapa (à esquerda) tornar-se básica por adição de amônia, o ZnS precipita (à direita).

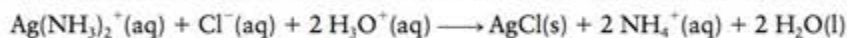
FIGURA 12.22 Quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de prata, o precipitado dissolve. Entretanto, quando amônia é adicionada ao precipitado de cloreto de mercúrio(I), formam-se o metal mercúrio e íons mercúrio(II) em uma reação redox e a massa se torna cinza. Da esquerda para a direita: cloreto de prata em água, cloreto de prata em amônia em água, cloreto de mercúrio(I) em água, cloreto de mercúrio(I) em amônia em água.



O mercúrio(I) reage com amônia para formar um sólido acinzentado que contém íons mercúrio(II) precipitados na forma de $\text{HgNH}_2\text{Cl}(s)$, branco, e o metal mercúrio, preto (Fig. 12.22):



Neste ponto, Hg_2^{2+} precipitou e todo Ag^+ presente está em solução. A solução é separada do sólido e a presença de íons prata em solução pode ser verificada por adição de ácido nítrico. O ácido retira a amônia do complexo na forma de NH_4^+ , permitindo que o cloreto de prata precipite:



Sulfetos com solubilidades e produtos de solubilidade muito diferentes podem ser precipitados seletivamente pela adição de íons S^{2-} à solução obtida pela remoção dos cloretos na primeira etapa (veja a Figura 12.20). Alguns sulfetos de metal (como CuS , HgS e Sb_2S_3) têm produtos de solubilidade extremamente pequenos e precipitam na presença de traços de íons S^{2-} na solução. Concentrações de S^{2-} adequadas podem ser obtidas pela adição de sulfeto de hidrogênio, H_2S , a uma solução acidificada. A maior concentração de íon hidrônio desloca o equilíbrio



para a esquerda e garante que quase todo o H_2S esteja na forma totalmente protonada e que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos muito insolúveis na presença dos cátions apropriados.

Para verificar a presença de íons Zn^{2+} na solução que permanece após as duas primeiras etapas, adiciona-se H_2S seguido por amônia. A base remove o íon hidrônio do equilíbrio do H_2S e o desloca no sentido dos íons S^{2-} . A maior concentração de íons S^{2-} aumenta os valores de Q_{ps} de qualquer sulfeto metálico remanescente, levando-o para valores superiores a K_{ps} e provocando a precipitação.

A análise qualitativa envolve a separação e a identificação de íons por precipitação seletiva, formação de complexos e controle de pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- 1 Calcular o pH de uma solução tampão (Exemplo 12.1).
- 2 Calcular a mudança de pH quando se adiciona um ácido ou uma base a uma solução tampão (Exemplo 12.2).
- 3 Especificar a composição de uma solução tampão com um determinado pH (Exemplo 12.3).
- 4 Interpretar as características da curva de pH da titulação de um ácido forte ou um ácido fraco com uma base forte e de uma base forte ou base fraca com um ácido forte (Seções 12.4 e 12.5).
- 5 Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação base forte-ácido forte (Caixa de Ferramentas 12.1 e Exemplo 12.4).
- 6 Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação base forte-ácido fraco e base fraca-ácido forte (Caixa de Ferramentas 12.2 e Exemplos 12.5 e 12.6).
- 7 Selecionar um indicador apropriado para uma determinada titulação (Seção 12.6).
- 8 Identificar a espécie principal em solução e o equilíbrio de transferência de próton em qualquer ponto da titulação de um ácido poliprótico (Teste 12.9).
- 9 Estimar um produto de solubilidade a partir da solubilidade molar e vice-versa (Exemplos 12.7 e 12.8).
- 10 Descrever o efeito do íon comum e estimar sua magnitude (Exemplo 12.9).
- 11 Predizer se um sal irá precipitar (conhecidas as concentrações de seus íons em água) (Exemplo 12.10).
- 12 Predizer a ordem de precipitação de uma série de sais (Exemplo 12.11).
- 13 Calcular a solubilidade molar quando ocorre a formação do íon complexo (Exemplo 12.12).
- 14 Usar um esquema simples de análise qualitativa e justificar as etapas em termos de equilíbrios de solubilidade (Seção 12.14).