

LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

Universidade de Lisboa
Instituto Superior de Agronomia



INSTITUTO
SUPERIOR DE
AGRONOMIA
Universidade de Lisboa

QUÍMICA

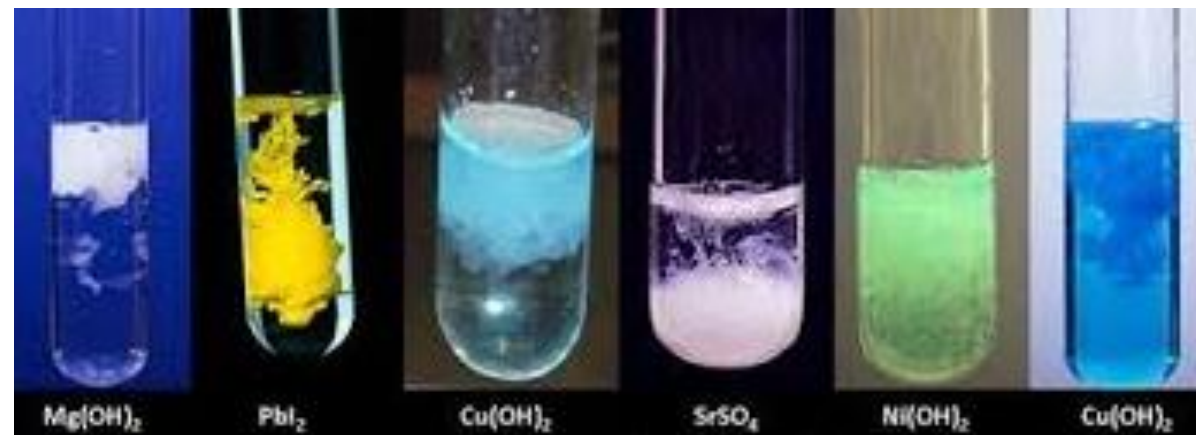
8º Capítulo – Reações de precipitação e de complexação

PAULA ALVARENGA

PRECIPITAÇÃO E SOLUBILIDADE DE UM SAL

Existem alguns *sais muito pouco solúveis* em solução aquosa.

Estes sais dão origem a **REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO**, que são caracterizadas pela formação de um composto insolúvel, ou precipitado.



Um **PRECIPITADO** é um sólido insolúvel que se separa da solução, depositando num fundo do recipiente.

Estes sais têm valores de **SOLUBILIDADE MUITO BAIXOS**.

SOLUBILIDADE DE UM SAL é a quantidade máxima de sal que pode ser dissolvida num certo volume de solução (g/L ou mol/L), a dada temperatura.

A solubilidade também pode ser expressa em massa de sal que pode ser dissolvida por cada 100 g de massa de solvente (água) (g/100g).

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A SOLUBILIDADE DE UM SAL

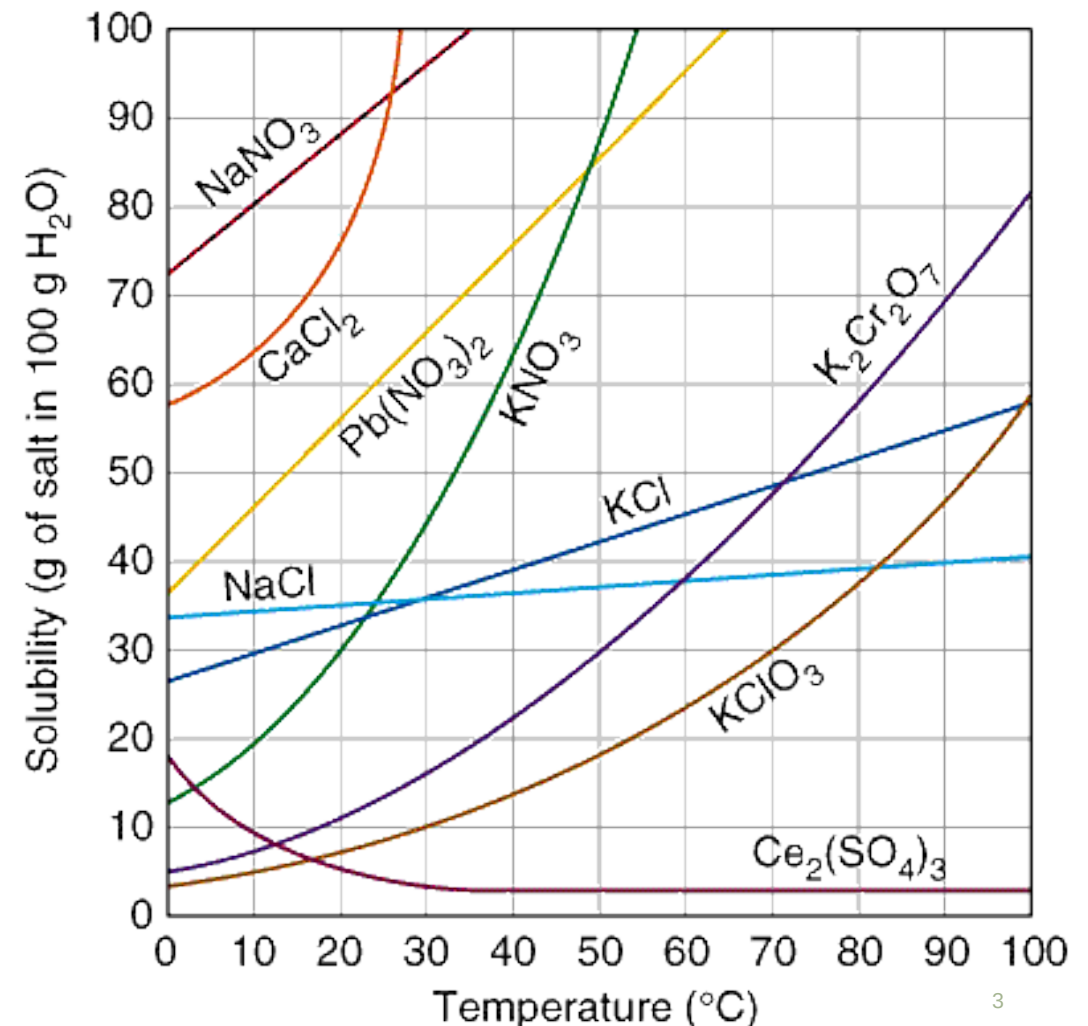
A SOLUBILIDADE DE UM SAL DEPENDE DA TEMPERATURA.

De uma maneira geral, a solubilidade de um sal **aumenta** com o aumento da temperatura.

Ex.: KNO_3

Porém, existem sais cuja solubilidade **diminui** com o aumento da temperatura.

Ex.: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$



PRECIPITAÇÃO E SOLUBILIDADE DE UM SAL

Quando se tenta dissolver em água um destes sais pouco solúveis, por exemplo o **cloreto de prata, AgCl**, o que acontece pode ser dividido em três etapas:

(1) Para pequenas quantidades de sal adicionadas, o sal dissolve-se completamente e os seus iões passam à solução aquosa:



(2) Chega um momento em que, *já está em solução a quantidade máxima de iões que a água têm capacidade de dissolver*. Diz-se que nesse momento se atingiu a **saturação**.

(3) No momento seguinte, para mais uma pequena quantidade de sal adicionado, começa a observar-se **precipitação** do sal.

PRECIPITAÇÃO E SOLUBILIDADE DE UM SAL

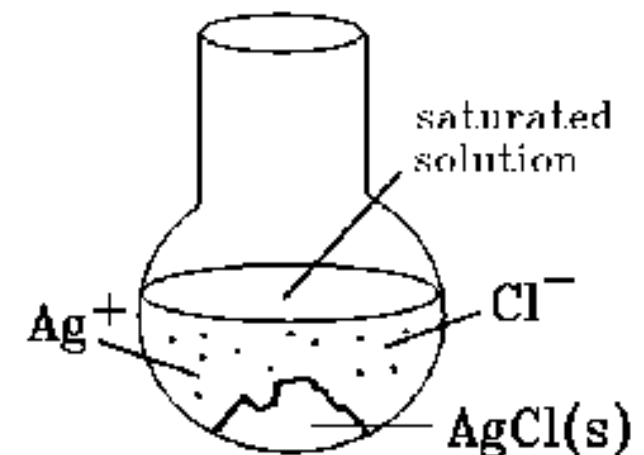
Ou seja, se a quantidade de sal adicionada for em excesso em relação à solubilidade desse sal a essa temperatura, forma-se uma **solução saturada** de íões em solução aquosa e uma **fase sólida precipitada** no fundo.

Estabelece-se **equilíbrio entre a fase sólida e os íões em solução aquosa** saturada desse sal, designado **equilíbrio de solubilidade**:



Chama-se **constante do produto de solubilidade (K_{ps})**, a uma determinada temperatura, à **constante de equilíbrio** de um determinado equilíbrio de solubilidade. No exemplo anterior, será:

$$K_{ps} (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$



CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE (K_{ps})

Constantes de produto de solubilidade (a 25 °C)



Substância	Fórmula	K_{ps}
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	$2,4 \times 10^{-4}$
Sulfato de prata	Ag_2SO_4	$1,4 \times 10^{-5}$
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$
Cloreto de prata	$AgCl$	$1,6 \times 10^{-10}$
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$1,8 \times 10^{-14}$
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$3,5 \times 10^{-18}$
Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	$1,2 \times 10^{-26}$
Sulfureto de chumbo	PbS	$3,4 \times 10^{-28}$
Sulfureto de cobre	CuS	$6,0 \times 10^{-37}$

CONSTANTE DE SOLUBILIDADE (K_{ps})

Com o conhecimento do valor da **constante do produto de solubilidade, K_{ps}** , para determinado sal, podemos obter duas informações importantes:

- (1) Podemos calcular através dele o valor da **solubilidade** de um sal.
- (2) Permite-nos prever quando é que ocorre **precipitação** de um determinado sal.

$$K_{ps}(\text{AgCl})^{25^\circ\text{C}} = 1,2 \times 10^{-10}$$



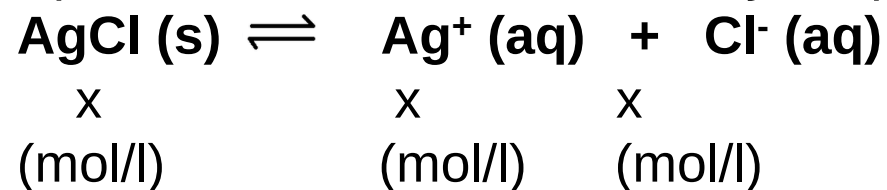
CÁLCULO DA SOLUBILIDADE A PARTIR DO VALOR DE K_{ps}

(1) Exemplo de cálculo da solubilidade a partir do valor de K_{ps} :

A solubilidade é a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida num certo volume de solução, a dada temperatura.

Vamos calcular a **solubilidade do AgCl**, sabendo que: $K_{ps}(\text{AgCl})^{25^\circ\text{C}} = 1,2 \times 10^{-10}$

Então, consideremos que passam x mol/l de sal à solução, quando se tenta dissolver esse sal:



$$K_{ps}(\text{AgCl})^{25^\circ\text{C}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\Leftrightarrow 1,2 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\Leftrightarrow 1,2 \times 10^{-10} = x \cdot x = x^2$$

$$\Leftrightarrow x^2 = 1,2 \times 10^{-10}$$

$$\Leftrightarrow x = 1,1 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad s(\text{AgCl}) = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

PREVISÃO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

(2) Previsão de precipitação química:

Todas as vezes que o *produto das concentrações*, elevadas às potências respectivas, dos *iões em solução* - **PRODUTO IÓNICO, P.I.** - exceder o valor da correspondente constante do produto de solubilidade, K_{ps} , a combinação catião/anião precipita até que o produto das concentrações desses iões, que ainda permanecem em solução atinja o valor do K_{ps} .

Sendo **PI = $[Ag^+][Cl^-]$** o produto iónico de AgCl e **$K_{ps}(AgCl)^{25^\circ C} = 1,2 \times 10^{-10}$**

se, **$[Ag^+][Cl^-] < K_s$** não ocorre precipitação

se, **$[Ag^+][Cl^-] = K_s$** solução saturada

se, **$[Ag^+][Cl^-] > K_s$** ocorre precipitação

CARACTERÍSTICAS DE SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS IÔNICOS EM ÁGUA A 25°C

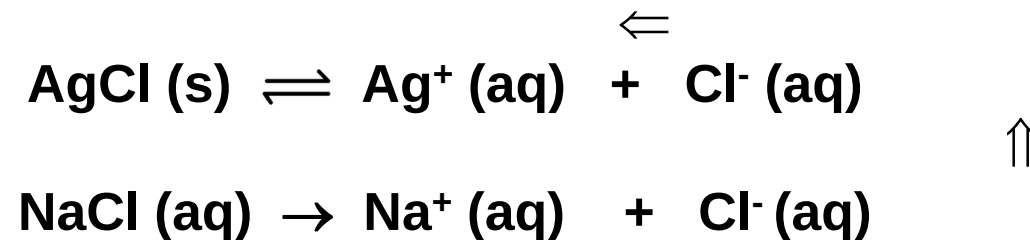
Existem algumas regras que nos permitem ter ideia se determinado sal é ou não pouco solúvel:

- Todos os metais alcalinos são solúveis.
- Todos os compostos de amônio (NH_4^+) são solúveis.
- Todos os compostos contendo nitrato (NO_3^-), clorato (ClO_3^-) ou perclorato (ClO_4^-) são solúveis.
- A maioria dos hidróxidos (OH^-) é insolúvel. As exceções são os hidróxidos de metais alcalinos e o hidróxido de bário, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- O hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é pouco solúvel.
- A maioria dos compostos contendo íons cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) ou iodeto (I^-) é solúvel. As exceções são os compostos contendo Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} .
- Todos os carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) e sulfitos (S^{2-}) são insolúveis. As exceções são os compostos de amônio e de metais alcalinos.
- A maioria dos sulfatos (SO_4^{2-}) é solúvel. O sulfato de cálcio (CaSO_4) e o sulfato de prata (Ag_2SO_4) são pouco solúveis. O sulfato de bário (BaSO_4), o sulfato de mercúrio (II) (HgSO_4) e o sulfato de chumbo (PbSO_4) são insolúveis.

EFEITO DO IÃO COMUM

A solubilidade de um electrólito sólido pode ser reduzida pela presença de aniões ou catiões comuns aos sólidos de baixa solubilidade.

Exemplo:



O equilíbrio vai deslocar-se no sentido de **formação de mais precipitado**, ficam menos moles de AgCl dissolvidas.

⇒ Diminuição da solubilidade do AgCl por ***efeito do ião comum***.

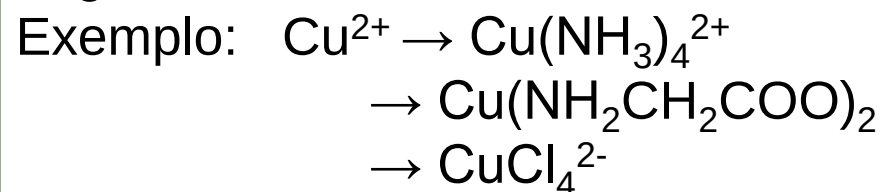
Dito de outra forma: a solubilidade de AgCl em água é maior do que numa solução com um ião comum com esse sal.

REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

A maior parte dos íões metálicos (nomeadamente metais de transição) reage com dadores de pares de electrões (ou *ligandos*) para formar **compostos de coordenação ou complexos**.

NÚMERO DE COORDENAÇÃO DE UM CATIÃO: número de ligações covalentes que ele tende a formar com espécies dadores de pares de electrões.

O complexo formado pode ser positivo, negativo ou neutro.



1	2											3	4	5	6	7	0
																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Metais de transição										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

DADOR OU LIGANDO: ião ou molécula que forma uma ligação covalente com um catião ou um metal neutro partilhando com ele um par de electrões (ex: água, amónia e cloretos).

Ligando com 1 grupo dador: unidentado

Ligando com 2 grupos dadores: bidentado

Ligando com 3 grupos dadores: tridentado

Ligando com 4 grupos dadores: tetradentado

etc. (polidentado)

QUELATO: complexo cíclico formado quando um catião é ligado por dois ou mais grupos dadores de um único ligando.

Alguns Ligandos Comuns

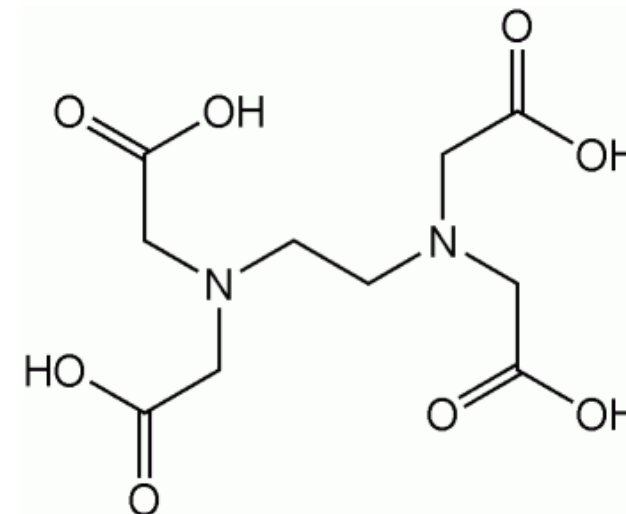
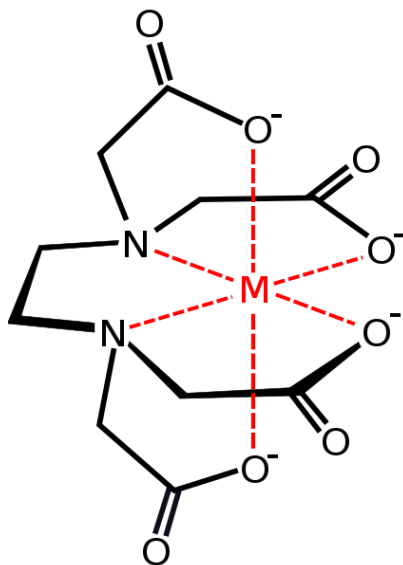
Nome	Estrutura
<i>Ligandos monodentados</i>	
Amoníaco	$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Monóxido de carbono	$:\text{C} \equiv \text{O}:$
Ião cloreto	$:\ddot{\text{Cl}}:^{-}$
Ião cianeto	$[:\text{C} \equiv \text{N}:]^{-}$
Ião tiocianato	$[:\ddot{\text{S}} - \text{C} \equiv \text{N}:]^{-}$
<i>Ligandos bidentados</i>	
Etilenodiamina	$\text{H}_2\ddot{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Ião oxalato	$\left[\begin{array}{cc} :\ddot{\text{O}}: & :\ddot{\text{O}}: \\ // & // \\ :\ddot{\text{O}}: - \text{C} & - \text{C} - \ddot{\text{O}}: \\ // & // \\ :\ddot{\text{O}}: & :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right]^{2-}$
<i>Ligandos polidentados</i>	
Ião etilenodiamina-tetraacetato (EDTA)	$\left[\begin{array}{cc} :\ddot{\text{O}}: & :\ddot{\text{O}}: \\ & \\ :\ddot{\text{O}}: - \text{C} & - \text{CH}_2 - \ddot{\text{N}} - \text{CH}_2 - \ddot{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{C} - \ddot{\text{O}}: \\ & \\ :\ddot{\text{O}}: & :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right]^{4-}$

Adaptado de: Miguel Mourato, ISA 2015

REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

O **EDTA** (do inglês *Ethylenediamine tetraacetic acid*) **ácido etilenodiamina tetra-acético**, é um composto orgânico que age como agente quelante, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos. É um dos agentes complexantes mais utilizados.

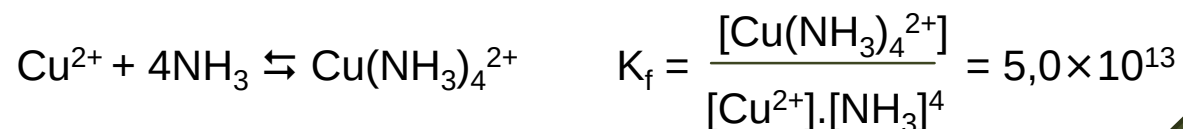
Um **ligando hexadentado** (4 grupos carboxílicos e 2 grupos amina)



O EDTA reage de 1 para 1 com todos os cátions independentemente da carga destes.

CONSTANTES DE FORMAÇÃO (K_f)

Para medir a tendência que um metal tem de formar um complexo utilizam-se **CONSTANTES DE FORMAÇÃO (K_f)**:



Complexo	Equilíbrio	K_f
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.5×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{21}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.0×10^{13}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	2.0×10^6
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

Valor muito elevado, significa que o complexo é muito estável.