Universidade de Lisboa

Instituto Superior de Agronomia

QUÍMICA

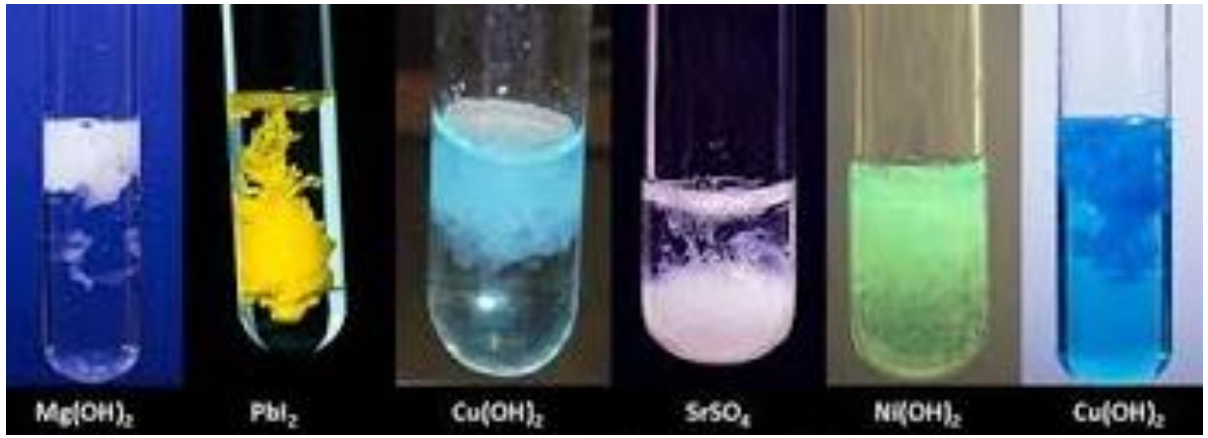
8º Capítulo – Reações de precipitação e de complexação

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**.

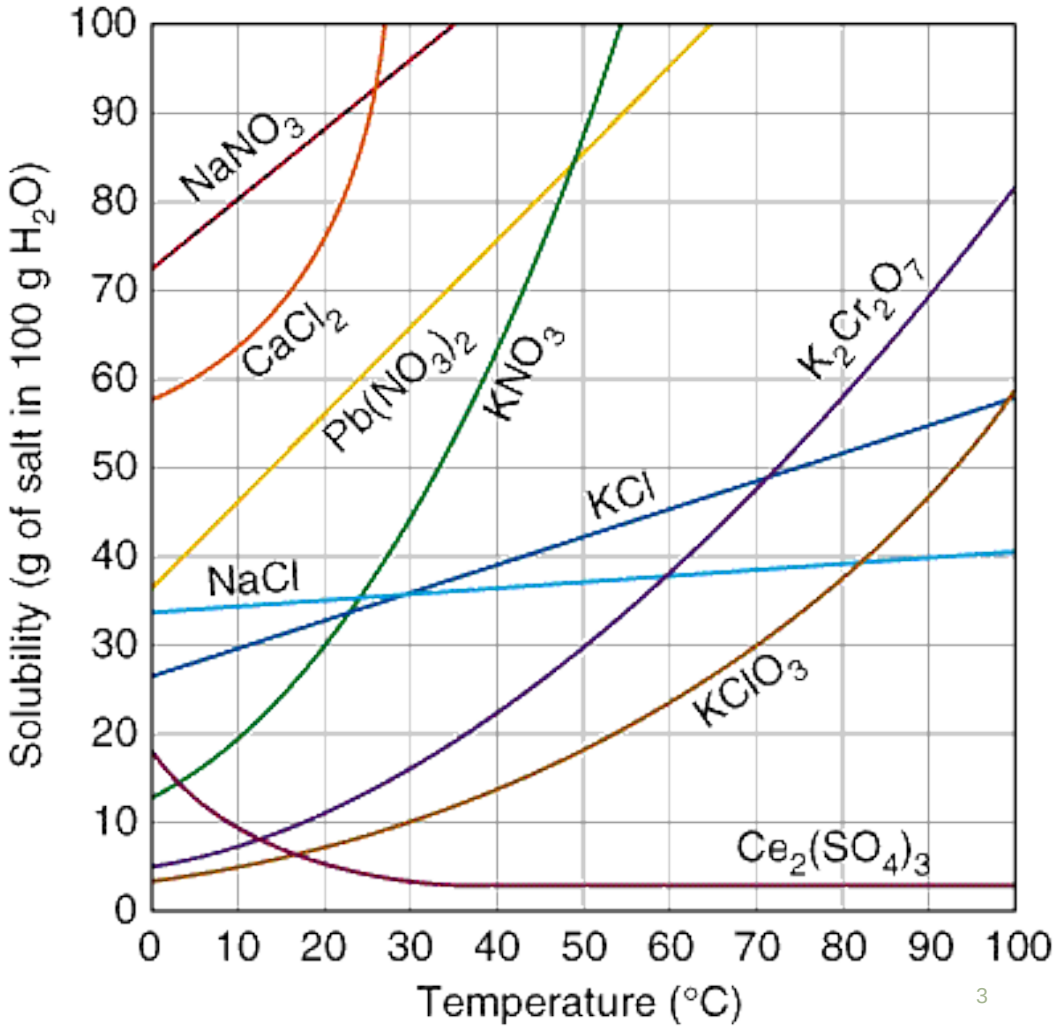
SOLUBILIDADE DE UM SAL é a quantidade máxima de sal que pode ser dissolvida num certo volume de solução (g/L ou mol/L), a dada temperatura.
A solubilidade também pode ser expressa em massa de sal que pode ser dissolvida por cada 100 g de massa de solvente (água) (g/100g).

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.: nitrato de potássio, KNO_3

Porém, existem sais cuja solubilidade **diminui** com o aumento da temperatura.
Ex.: sulfato de cério, $Ce_2(SO_4)_3$



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:

$$AgCl\,(aq) \rightarrow Ag^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq)$$

(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**.

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq)$$

(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

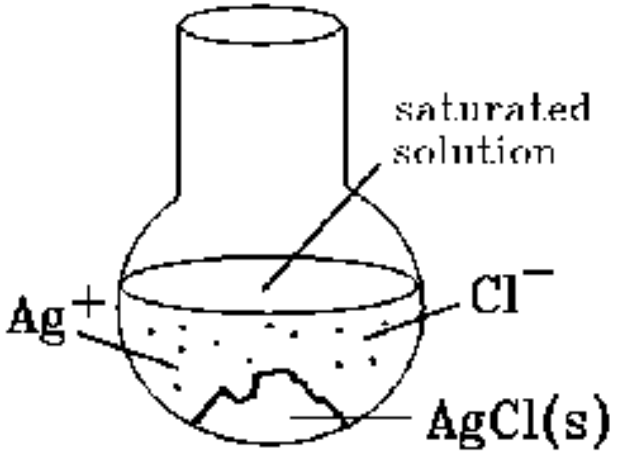
Ou seja, se a quantidade de sal adicionada for em excesso em relação à solubilidade desse sal a essa temperatura, forma-se uma **solução saturada** de iões em solução aquosa e uma **fase sólida precipitada** no fundo.

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

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq)$$

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:

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



CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE (K_{PS})

Constantes de produto de solubilidade (a 25 ºC)

Substância	**Fórmula**	**K_{ps}**
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	$2,4\times10^{-4}$
Sulfato de prata	Ag_2SO_4	$1,4\times10^{-5}$
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$8,1\times10^{-9}$
Cloreto de prata	$AgCl$	$1,2\times10^{-10}$
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$1,8\times10^{-14}$
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$3,5\times10^{-18}$
Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	$1,2\times10^{-26}$
Sulfureto de chumbo	PbS	$3,4\times10^{-28}$
Sulfureto de cobre	CuS	$6,0\times10^{-37}$

Solubilidade aumenta

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.

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

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: **$K_{ps}(AgCl)^{25ºC} = 1,2x10^{-10}$**

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

$$\mathbf{AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^{+}\ (aq) + Cl^{-}\ (aq)}$$

x	x	x
(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)

$K_{ps}(AgCl)^{25ºC} = [Ag^+][Cl^-]$

$\Leftrightarrow\ 1,2x10^{-10} = [Ag^+][Cl^-]$

$\Leftrightarrow\ 1,2x10^{-10} = x \,.\, x = x^2$

$\Leftrightarrow x^2 = 1,2x10^{-10}$

$\Leftrightarrow x = 1,1x10^{-5}$ ⇨ **$s(AgCl) = 1,1x10^{-5}$ mol/L**, multiplicando pela M(AgCl) = 143,35 g/mol:

$s(AgCl) = 1,6x10^{-3}$ g/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 contante 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 **$K_{ps}(AgCl)^{25ºC} = 1{,}2 \times 10^{-10}$**

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

se, $[\mathbf{Ag^+}][\mathbf{Cl^-}] = K_s$ **solução saturada**

se, $[\mathbf{Ag^+}][\mathbf{Cl^-}] > K_s$ **ocorre precipitação**

CARACTERÍSTICAS DE SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS IÓNICOS EM ÁGUA A 25ºC

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

- Todos os sais dos metais alcalinos (Li^+, Na^+, K^+) são solúveis.
- Todos os compostos de amónio (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 excepções são os hidróxidos de metais alcalinos e o hidróxido de bário, $Ba(OH)_2$.
- O hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ é pouco solúvel.
- A maioria dos compostos contendo iões cloreto (Cl^-), brometo(Br^-) ou iodeto (I^-) é solúvel. As excepções 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 excepções são os compostos de amónio 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.

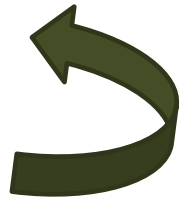
EFEITO DO IÃO COMUM

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

Exemplo:

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq)$$

$$NaCl\,(aq) \rightarrow Na^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq)$$



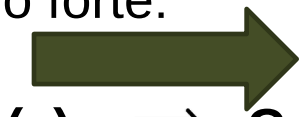
O equilíbrio vai deslocar-se no sentido de **formação de mais precipitado**, ficam menos moles de AgCl dissolvidas – diminui a solubilidade do sal.

$\Rightarrow$ Diminuição da solubilidade do sal 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.

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS

Quando o anião do sal pouco solúvel é uma base conjugada de um ácido fraco, esse sal pode ser solubilizado pela adição de um ácido forte:



$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$$

$$CO_3^{2-}\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) \rightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(l)$$

Com a diminuição do nº de moles de iões CO_3^{2-} em solução, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido da **dissolução do sal precipitado (sentido direto)**, diminuindo a quantidade de sal precipitado – aumento da solubilidade do sal.

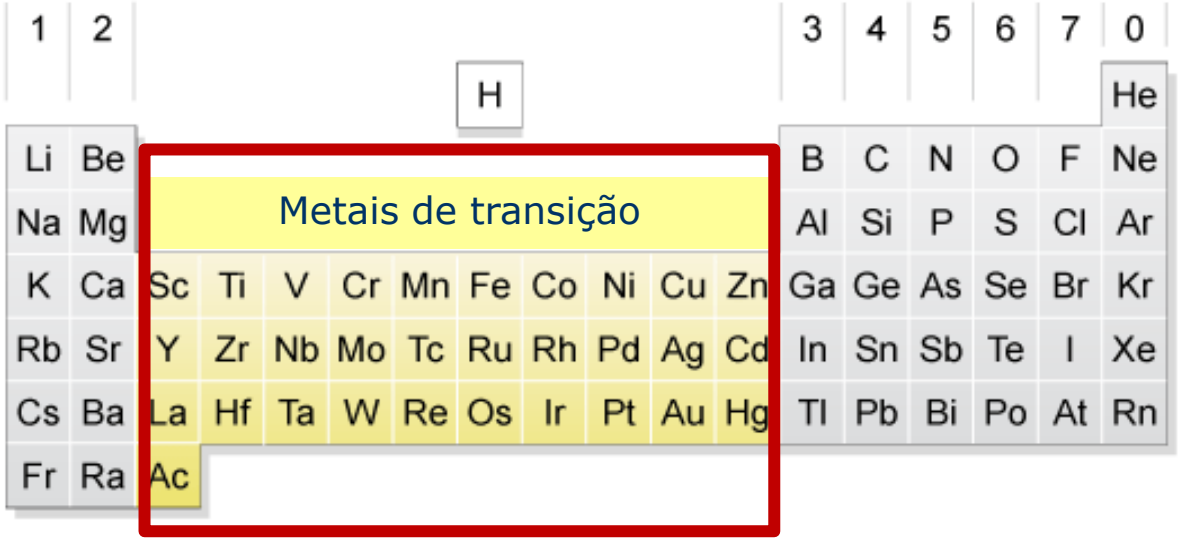
⇒ Aumento da solubilidade do sal por ***efeito da adição de um ácido***.

Os carbonatos, hidróxidos e fosfatos, para além de outros sais pouco solúveis em água, podem dissolver-se em ácidos fortes.

METAIS DE TRANSIÇÃO: DISTRIBUIÇÕES ELETRÓNICAS E NÚMEROS DE OXIDAÇÃO

Os **metais de transição do bloco d** têm vários valores de número de oxidação pois, como as **orbitais *(n-1)* d e *n* s têm energias muito próximas**, o metal pode perder eletrões da **orbital s** (uma orbital, máximo de 2 eletrões) e também das **orbitais d** (cinco orbitais, máximo de 10 eletrões).

Experimentalmente verifica-se que, para os metais de transição, **são os eletrões da orbital mais externa (a orbital s) os primeiros a ser extraídos quando o átomo se ioniza.**



METAIS DE TRANSIÇÃO: DISTRIBUIÇÕES ELETRÓNICAS E NÚMEROS DE OXIDAÇÃO

$_{21}$Sc	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn
$4s^2\ 3d^1$	$4s^2\ 3d^2$	$4s^2\ 3d^3$	$4s^1\ 3d^5$	$4s^2\ 3d^5$	$4s^2\ 3d^6$	$4s^2\ 3d^7$	$4s^2\ 3d^8$	$4s^1\ 3d^{10}$	$4s^2\ 3d^{10}$
				+7					
			+6	+6	+6				
		+5	+5	+5		+5			
	+4	+4	+4	**+4**	+4	+4	+4		
+3	**+3**	**+3**	**+3**	+3	**+3**	**+3**	+3	+3	
	+2	+2	+2	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**
		+1	+1	+1	+1	+1	+1	**+1**	

Os números de oxidação a negrito são os mais comuns.

Cada metal de transição pode formar mais do que um catião estável.

Por exemplo, para o $_{29}$Cu, de configuração: [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$, os iões mais frequentes são:

Cu^+: [Ar] $3d^{10}$

Cu^{2+}: [Ar] $3d^9$

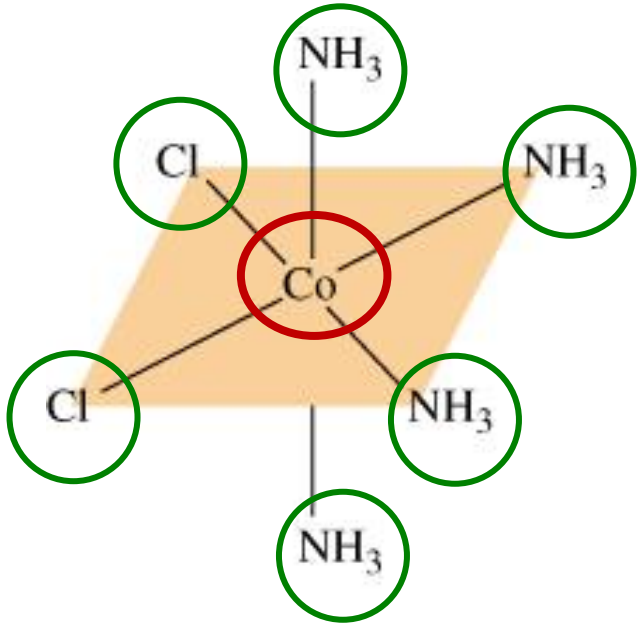
Adaptado de: Miguel Mourato, ISA 2015

IÕES COMPLEXOS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os **metais de transição** têm elevada tendência para reagir com dadores de pares de eletrões (ou **ligandos**) para formar **iões complexos**.

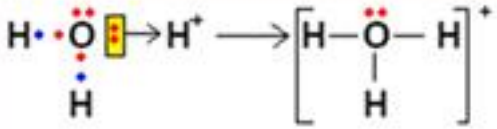
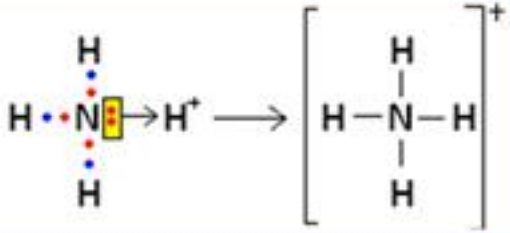
Chama-se **ião complexo** a uma espécie que contém um ião de um metal central, ligado a um ou mais **ligandos** à sua volta.

Os **ligandos** podem ser moléculas neutras e/ou iões, que têm pelo menos um par de eletrões não partilhado *que cedem ao ião metálico central - forma-se uma* ***ligação covalente de coordenação ou ligação covalente dativa***.



IÕES COMPLEXOS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

O que é uma ligação covalente de coordenação ou ligação covalente dativa?

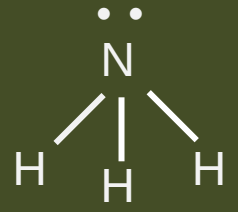
Formação do hidrônio (H_3O^+)	Formação do amônio (NH_4^+)
Água + cátion hidrogênio → hidrônio	Amônia + cátion hidrogênio → amônio
$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$	$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$
	

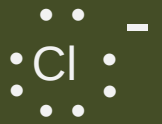
Os complexos (ou compostos de coordenação) podem ser iões positivos, negativos ou compostos de coordenação neutros, formados por iões complexos e outros de carga oposta.
Exemplos com o ião Cu^{2+} :

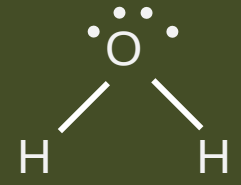
→ $Cu(NH_3)_4^{2+}$
→ $Cu(NH_2CH_2COO)_2$
→ $CuCl_4^{2-}$

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

LIGANDOS

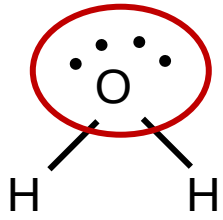


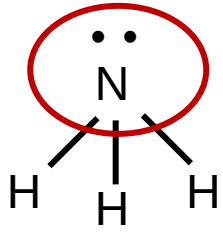




Chama-se átomo dador – ao átomo no ligando que está directamente unido ao átomo central, fornecendo o par de eletrões para a ligação covalente.

Número de coordenação dos complexos - o número de átomos dadores que rodeiam o átomo central num ião complexo.



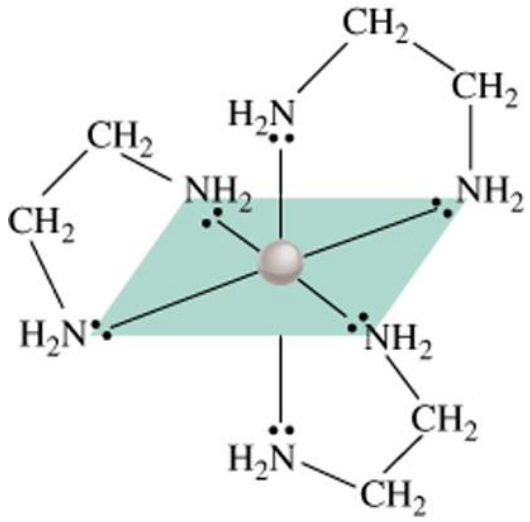


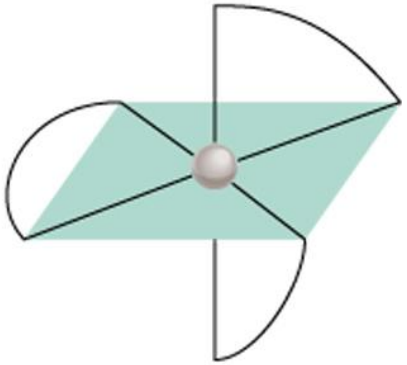
Exemplo: $[Ag(NH_3)_2]^+$: **nº de coordenação (NC) = 2**; $[Cu(NH_3)_4]^{2-}$: **NC = 4**

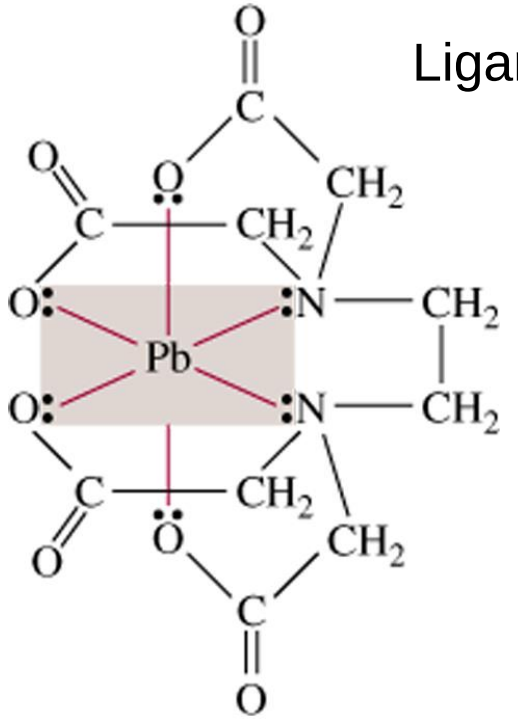
Ligandos com:

1 átomo dador	*monodentados*	H_2O, NH_3, Cl^-
2 átomos dadores	*bidentados*	Etilenodiamina (en)
3 ou mais átomos dadores	*polidentados*	EDTA

LIGANDOS

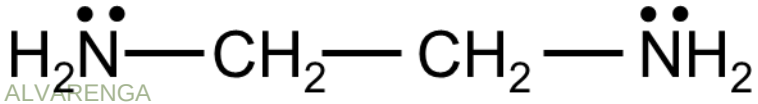






Ligando polidentado (EDTA)

ligando bidentado: etilenodiamina (en)

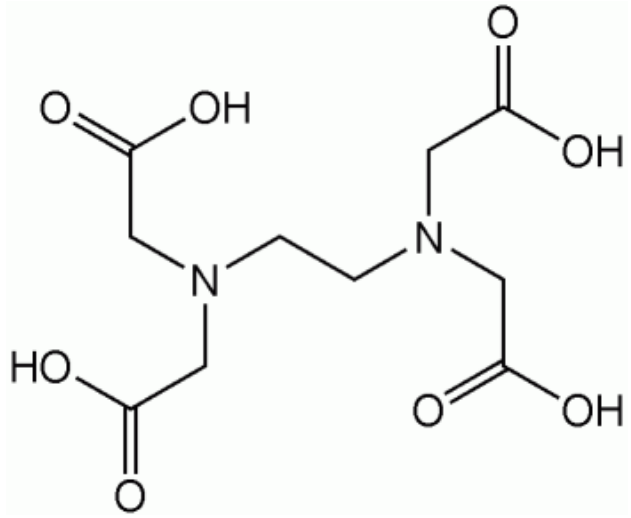


PAULA ALVARENGA

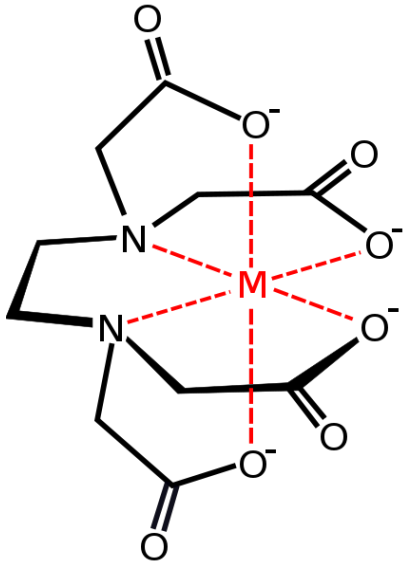
QUELATO: complexo cíclico formado quando um catião é ligado por dois ou mais grupos dadores de um único ligando.

LIGANDOS

O **EDTA** (do inglês *Ethylenediamine tetraacetic acid*) **ácido etilenodiamina tetra-acético**, ou sua base conjugada, **ião etilenodiamina tetra-acetato**, é um composto orgânico que age como **agente quelante**, formando complexos muito estáveis com diversos iões 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 catiões independentemente da carga destes.

Adaptado de: Miguel Mourato, ISA 2015

LIGANDOS

Alguns Ligandos Comuns

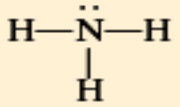
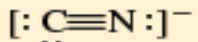
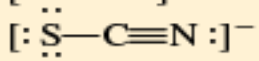
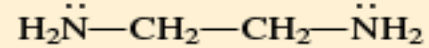
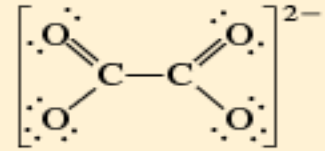
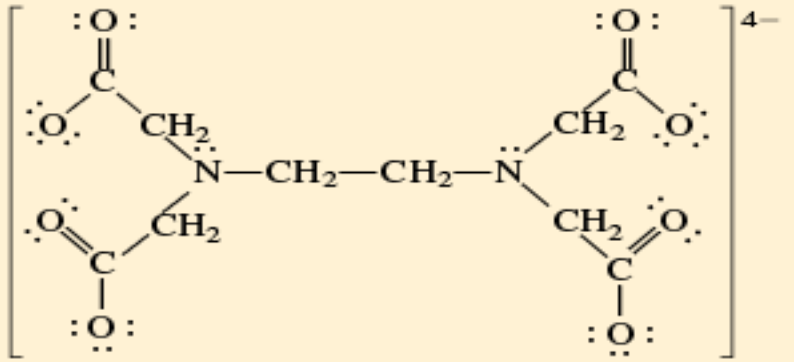
Nome	Estrutura
	Ligandos monodentados
Amoníaco	
Monóxido de carbono	
Ião cloreto	
Ião cianeto	
Ião tiocianato	
	Ligandos bidentados
Etilenodiamina	
Ião oxalato	
	Ligandos polidentados
Ião etilenodiamina-tetraacetato (EDTA)	

TABELA 22.4

Nomes de Ligandos Comuns em Compostos de Coordenação

Ligando	Nome do Ligando no Composto
Brometo, Br^-	Bromo
Cloreto, Cl^-	Cloro
Cianeto, CN^-	Ciano
Hidróxido, OH^-	Hidroxo
Óxido, O^{2-}	Oxo
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato
Nitrito, NO_2^-	Nitro
Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Amoníaco, NH_3	Amina
Monóxido de carbono, CO	Carbonilo
Água, H_2O	Aquo
Etilenodiamina	Etilenodiamina
Etilenodiaminatetraacetato	Etilenodiaminatetraacetato

NOMENCLATURA DOS COMPLEXOS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

1. No composto de coordenação nomeia-se o anião **antes** do catião.
2. Dentro do ião complexo nomeiam-se primeiro os ligandos, por **ordem alfabética** e o nome do metal vem no fim.
3. Os nomes dos ligandos aniónicos terminam com a letra ***o***, enquanto um ligando neutro é geralmente chamado pelo **nome da molécula**. As excepções são H_2O (aquo), CO (carbonilo) e NH_3 (amina).
4. Quando estão presentes vários ligandos de uma dada espécie, usamos os prefixos *di-, tri-, tetra-, penta-, e hexa-* para os nomear. Se o próprio ligando contém um prefixo grego, usamos os prefixos ***bis*** (2), ***tris*** (3) e ***tetraquis*** (4) para indicar o número de ligandos presente.
5. O número de oxidação do metal é escrito em numeração romana entre paréntesis a seguir ao nome do metal.

6. Se o complexo é um anião, o seu nome termina em ***-ato***.

EXEMPLOS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO:

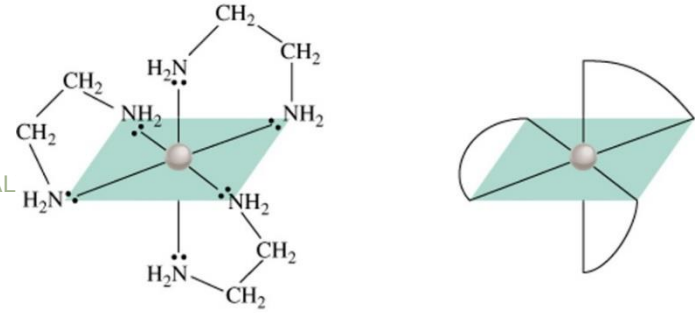
1. Qual o <u>número de oxidação</u> do átomo metálico central nos seguintes compostos:

a) Tetrahidroxoaurato (III) de potássio: $K[Au(OH)_4]$? R.: +3

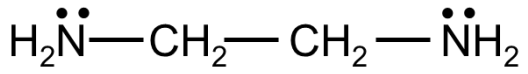
b) Nitrato de hexaaminacrómio (III): $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$? R.: +3

2. Diga qual é o <u>número de coordenação</u> no complexo sulfato de *tris*(etilenodiamina)cobalto(II): $[Co(en)_3]SO_4$

Número de coordenação dos complexos - o número de átomos dadores que rodeiam o átomo central num ião complexo.

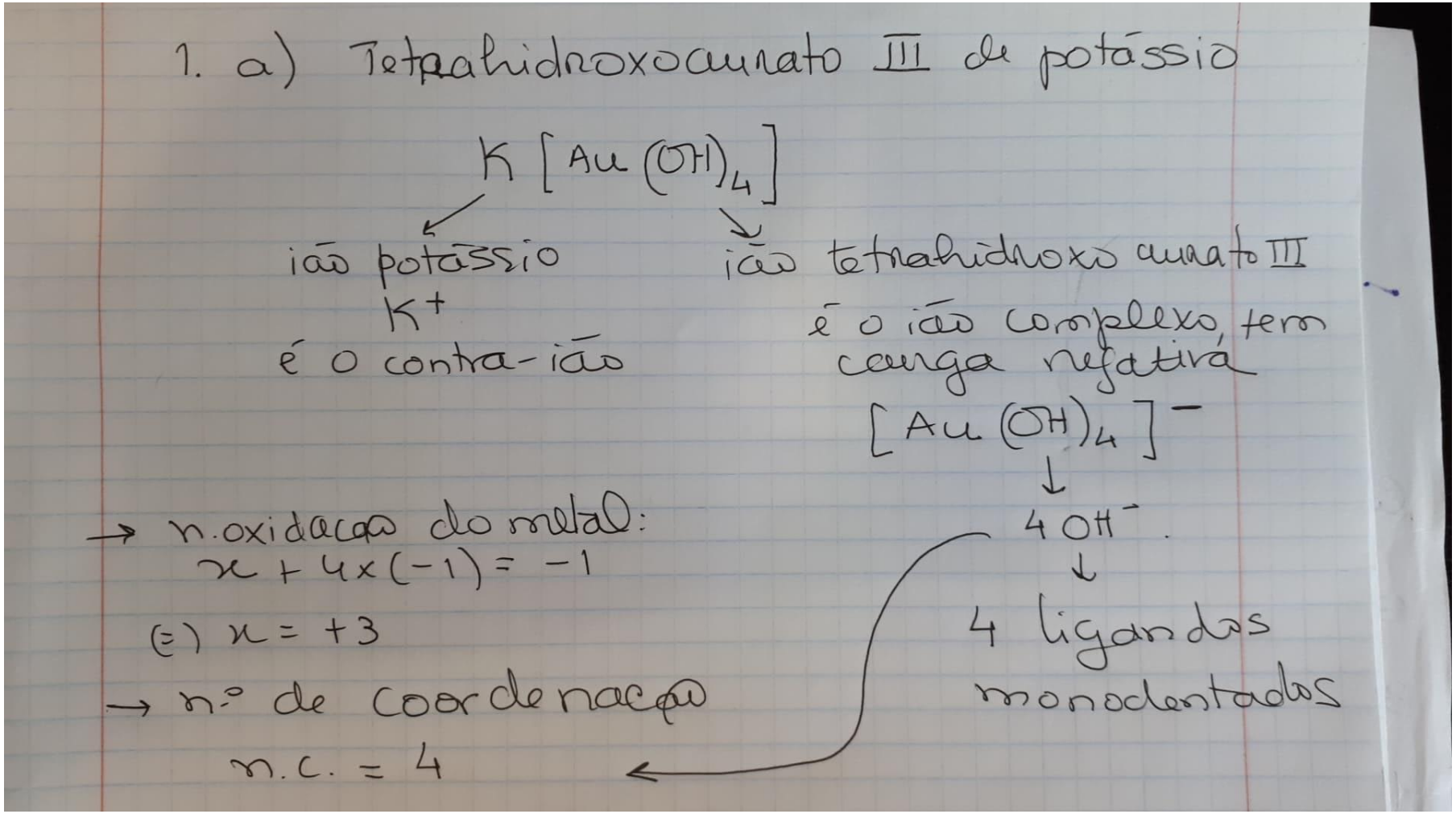


ligando bidentado: etilenodiamina (en)

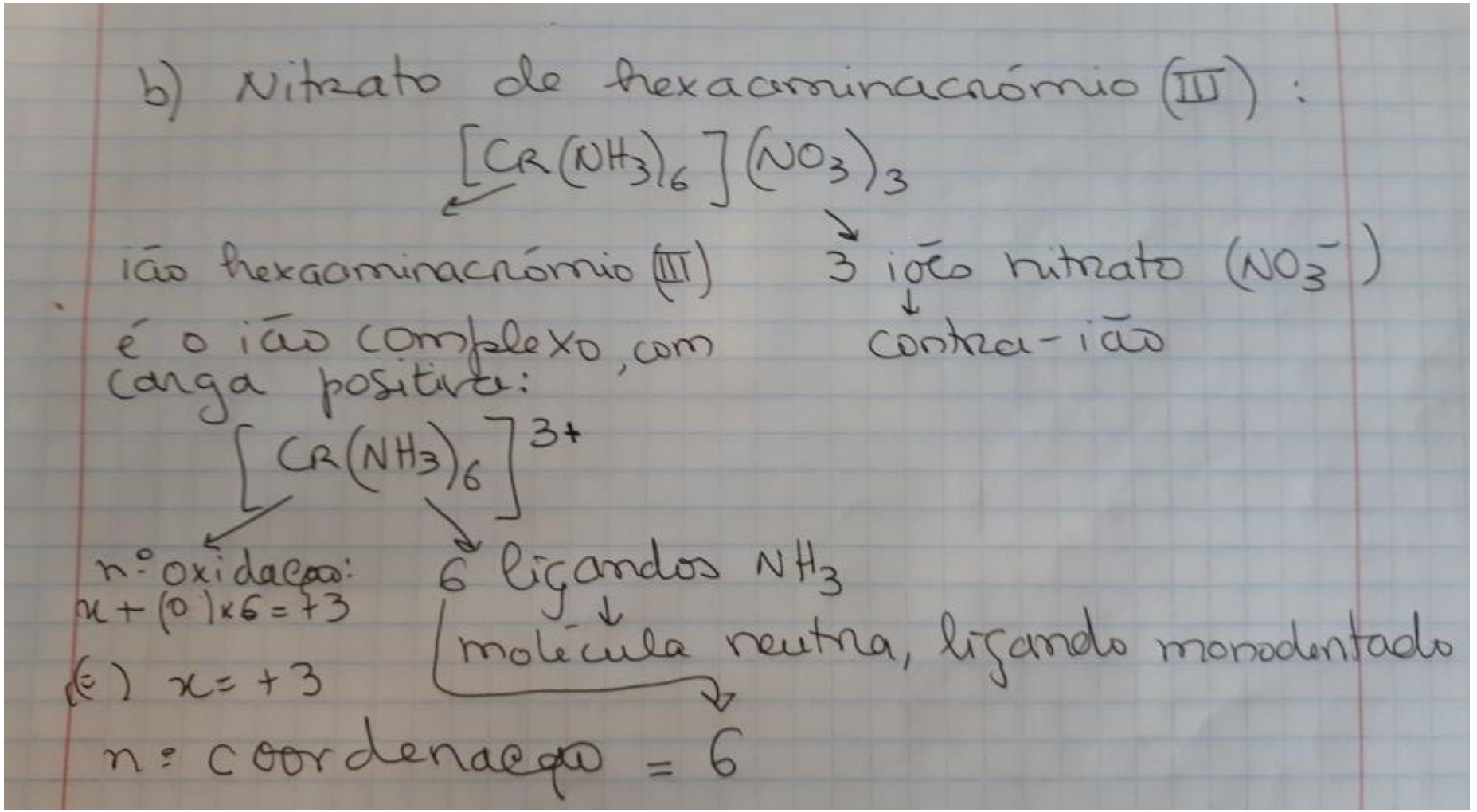


R.: Nº coordenação: 6

RESOLUÇÃO 1.a):



RESOLUÇÃO 1. b):



EXEMPLOS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E IÕES COMPLEXOS:

1. Qual o <u>número de oxidação</u> do átomo metálico central e qual o <u>número de coordenação</u> nos compostos e iões complexos:

Nitrato de hexaaminacrómio (III):	**$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$**
Tetrahidroxoaurato (III) de potássio:	**$K[Au(OH)_4]$**

Compostos de coordenação

Ião tetraaquodibromocrómio (III):	**$[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$**
Ião hexaaminacobre (II):	**$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$**

Catiões complexos

Ião hexacianoferrato (II):	**$[Fe(CN)_6]^{4-}$**
Ião diaminatetraiodocobaltato (III):	**$[Co(NH_3)_2I_4]^-$**

Aniões complexos

TABELA 22.5

Nomes de Aniões que Contêm Átomos de Metal

Metal	Nome do Metal no Complexo Aniónico
Alumínio	Aluminato
Chumbo	Plumbato
Cobalto	Cobaltato
Cobre	Cuprato
Crómio	Cromato
Estanho	Estanato
Ferro	Ferrato
Manganês	Manganato
Molibdénio	Molibdato
Níquel	Niquelato
Ouro	Aurato
Prata	Argentato
Tungsténio	Tungstato
Zinco	Zincato

CONSTANTES DE FORMAÇÃO (K_f)

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

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrows Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}].[NH_3]^4} = 5{,}0\times10^{13}$$

Complexo	Equilíbrio	K_f
$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	1.5×10^7
$Ag(CN)_2^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	1.0×10^{21}
$Cu(CN)_4^{2-}$	$Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2-}$	5.0×10^{13}
$Cd(CN)_4^{2-}$	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$	2.0×10^6
$HgCl_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$Hg(CN)_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

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

Adaptado de: Miguel Mourato, ISA 2015

EFEITO DA FORMAÇÃO DE IÕES COMPLEXOS NA SOLUBILIDADE DE SAIS

Quando se forma um ião complexo com iões do sal pouco solúvel, vai diminuir a concentração desses iões em solução:

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

$$Ag^+\,(aq) + 2\,NH_3\,(aq) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+\,(l)$$

Adicionando o ligando NH_3, forma-se o ião complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$

Pelo Princípio de Le Châtelier, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido da **dissolução do sal precipitado (sentido direto)**, diminuindo a quantidade de sal precipitado – aumento da solubilidade do sal.

$\Rightarrow$ Aumento da solubilidade do sal por ***efeito da formação de iões complexos***.

Adicionando o ligando NH_3, forma-se o ião complexo com o ião Ag^+ aumentando a solubilidade do sal a essa temperatura.