

AULA 12

PRECIPITAÇÃO FRACIONADA E TRANSFORMAÇÕES METATÉTICAS

OBJETIVOS

- ✓ Definir precipitação fracionada.
- ✓ Determinar as condições para ocorrer a precipitação fracionada.
- ✓ Definir transformações metatéticas.
- ✓ Determinar as condições para ocorrer as transformações metatéticas entre compostos.

Como já visto, o produto de solubilidade dos compostos é de grande importância na química analítica, pois com seu auxílio, é possível não só explicar como também prever as reações de precipitação. Uma outra aplicação importante do produto de solubilidade está ligada à separação de dois ou mais íons em solução. Esta separação é possível devido ao fato dos diferentes compostos possuírem diferentes solubilidades e, conseqüentemente, diferentes produtos de solubilidade.

A maneira mais comumente usada para separar os íons consiste em tratar a solução com um agente precipitante capaz de formar um composto pouco solúvel com apenas um dos cátions presentes. No caso de o precipitante utilizado ser capaz de formar compostos pouco solúveis com mais de um dos íons, a separação será possível se as solubilidades dos precipitados forem suficientemente diferentes. Se as solubilidades forem diferentes, mesmo que as diferenças sejam pequenas, podemos precipitar um só cátion de cada vez através do controle da concentração do agente precipitante. Nesse caso, a concentração deve ser controlada de maneira que o $PI > K_{ps}$ para apenas um dos íons presentes na solução. Este processo de precipitação gradativa é denominado **Precipitação Fracionada** ou **Precipitação Controlada**.

Duas questões são importantes nesse processo:

- 1) Qual sal precipitará primeiro?
- 2) Estará o primeiro sal completamente precipitado quando o segundo começar a precipitar?

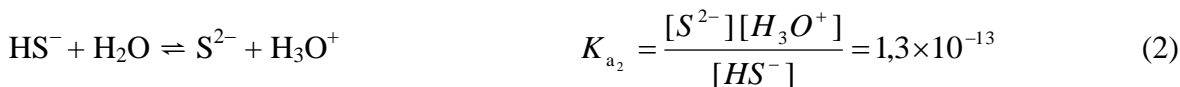
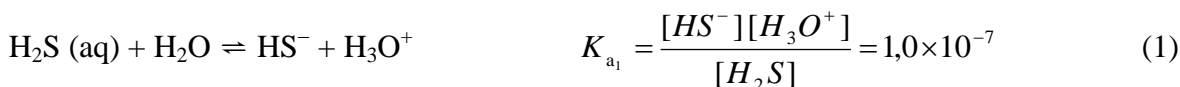
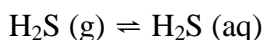
Alguns tipos de precipitação fracionada são particularmente importantes na química analítica e entre eles estão: precipitação fracionada como sulfeto, hidróxido, carbonato, cromato e sulfato.

Como exemplo, citaremos a precipitação dos sulfetos e hidróxidos e responderemos às duas questões importantes neste processo.

A - Precipitação como sulfetos

A precipitação fracionada como sulfetos é feita controlando-se a concentração de íons sulfeto, S^{2-} , pelo controle do pH do meio. À temperatura ambiente e pressão atmosférica, uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio, H_2S , tem a concentração aproximada de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

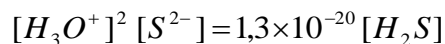
Nessa solução existem os seguintes equilíbrios:



Somando as duas equações, temos a reação global



Rearranjando (3), temos



como $[H_2S] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, então

$$[H_3O^+]^2 [S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-21}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1,3 \times 10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$$

Dessa equação, podemos concluir que a concentração de íons sulfeto presente no equilíbrio é função do pH do meio. Assim, em meio mais ácido a $[S^{2-}]$ é pequena, e somente os sulfetos pouco solúveis podem ser precipitados. Enquanto em soluções alcalinas ou neutras, a concentração de sulfeto é alta o suficiente para a precipitação dos sulfetos mais solúveis.

Para efetuar a separação por precipitação fracionada como sulfeto, por controle do pH, este deve ser ajustado a um valor tal que apenas um dos íons se precipita. Após a precipitação do primeiro íon, o pH é reajustado para iniciar a precipitação do outro íon. O ajuste do pH é efetuado com uma solução tampão adequada e a diferença entre os valores de pH deve ser tal que possa ser experimentalmente controlável. A separação quantitativa ocorrerá somente se a concentração do íon que se precipitar em primeiro lugar se reduzir a um valor 10^5 vezes menor do que a sua concentração inicial, no momento em que o segundo íon começar a precipitar.

Exemplo 1 – É possível separar quantitativamente os íons níquel, Ni^{2+} , e íons cobre, Cu^{2+} , de uma mistura, ambos na concentração de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, por precipitação fracionada como sulfeto?

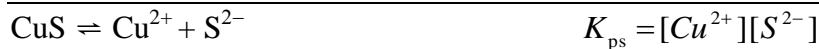
$$K_{ps \ NiS} = 3,0 \times 10^{-21}$$

$$K_{ps \ CuS} = 8,0 \times 10^{-37}$$

Para responder a essa questão devemos saber:

a) Qual sulfeto se precipitará primeiro?

O primeiro sulfeto a se precipitar é o sulfeto de cobre (II), CuS , pois de acordo com o cálculo de solubilidade, esse sulfeto é o menos solúvel.



$$[\text{Cu}^{2+}] = s$$

$$[\text{S}^{2-}] = s$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] \Rightarrow K_{\text{ps}} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{\text{ps}}} \Rightarrow s = 8,94 \times 10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$$



$$[\text{Ni}^{2+}] = s$$

$$[\text{S}^{2-}] = s$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] \Rightarrow K_{\text{ps}} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{\text{ps}}} \Rightarrow s = 5,48 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

b) Qual a concentração dos íons sulfeto, para iniciar a precipitação do sulfeto menos solúvel?



$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{8,0 \times 10^{-37}}{10^{-2}} = 8,0 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$$

c) Qual deve ser a concentração dos íons H_3O^+ , para obtermos tal concentração de íons sulfeto?

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1,3 \times 10^{-21}}{8,0 \times 10^{-35}} = 1,6 \times 10^{13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$$

Esse resultado indica que o sulfeto de cobre (II) se precipitará em qualquer valor de pH que se consiga no laboratório, pois esse valor não tem significado real.

d) Em que pH o sulfeto mais solúvel começa a precipitar?

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ni}^{2+}]} = \frac{3,0 \times 10^{-21}}{10^{-2}} = 3,0 \times 10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K}{[S^{2-}]} = \frac{1,3 \times 10^{-21}}{3,0 \times 10^{-19}} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 6,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pH = 1,18$$

e) Quanto de cobre ainda resta na solução sem precipitar?

Nesse pH a $[Cu^{2+}]$ que ainda resta na solução é:

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = \frac{8,0 \times 10^{-37}}{3,0 \times 10^{-19}} = 2,7 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

Inicialmente a $[Cu^{2+}]$ era $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e quando o níquel começa a precipitar ela é $2,7 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$. Logo essa concentração é $3,7 \times 10^{15}$ vezes menor que a inicial, $\left(\frac{10^{-2}}{2,7 \times 10^{-18}} = 3,7 \times 10^{15} \right)$. Concluímos, a partir desses cálculos, que é possível realizar a separação quantitativa dos dois íons.

OBSERVAÇÃO

Podemos comparar a solubilidade de dois sais usando os valores dos K_{ps} , somente quando os sais possuírem a mesma estequiometria. Caso contrário, devemos calcular a solubilidade de cada um.

Exemplo 2 – É possível separar quantitativamente os íons chumbo (II), Pb^{2+} , e estanho (II), Sn^{2+} , de suas soluções $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ por precipitação como sulfeto?

a) Qual sulfeto precipitará primeiro?

$$K_{ps \text{ PbS}} = 7,0 \times 10^{-29} \qquad K_{ps \text{ SnS}} = 1,0 \times 10^{-26}$$

O primeiro sulfeto a precipitar é o sulfeto de chumbo (II), PbS , pois de acordo com o cálculo da solubilidade, esse sulfeto é o menos solúvel. Nesse caso pode-se comparar a solubilidade desses dois sais usando os valores dos K_{ps} , pois possuem a mesma estequiometria.

a) Qual a concentração dos íons sulfeto para iniciar a precipitação do sulfeto menos solúvel?

$$[Pb^{2+}][S^{2-}] = 7,0 \times 10^{-29}$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]} = \frac{7,0 \times 10^{-29}}{10^{-2}} = 7,0 \times 10^{-27} \text{ mol L}^{-1}$$

c) Qual deve ser a concentração de íons de hidrogênio do meio para obtermos tal concentração de íons sulfeto?

$$[H_3O^+]^2 [S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-21}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K}{[S^{2-}]} = \frac{1,3 \times 10^{-21}}{7,0 \times 10^{-27}} = 1,9 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 431 \text{ mol L}^{-1}$$

Notamos que esse valor é tão alto que ele não tem significado real e a conclusão prática é que o sulfeto de chumbo (II) se precipita em qualquer valor de pH que se consiga obter num laboratório.

d) Em que concentração de íons H_3O^+ , o sulfeto mais solúvel começa a se precipitar?

O sulfeto de estanho (II), SnS, que é o sulfeto mais solúvel. Este começará a se precipitar quando

$$[S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Sn^{2+}]} = \frac{1,0 \times 10^{-26}}{10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-24} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração de íons H_3O^+ necessária para precipitar esse sulfeto é

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K}{[S^{2-}]} = \frac{1,3 \times 10^{-21}}{1,0 \times 10^{-24}} = 1,3 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 36 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pH = -1,6$$

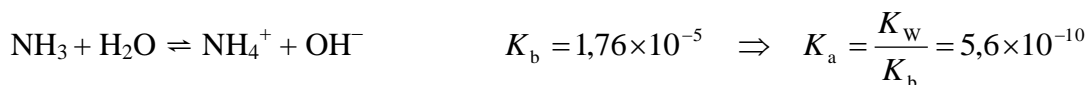
Novamente, o resultado indica que o sulfeto de estanho (II) se precipitará em qualquer pH. Dessa forma, concluímos que não podemos separar os dois cátions por precipitação fracionada como sulfeto.

B - Precipitação como hidróxidos

Esse método, analogamente ao da precipitação fracionada como sulfeto, se baseia nas diferentes solubilidades dos hidróxidos metálicos.

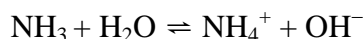
Nesse tipo de precipitação a concentração dos íons hidroxila, $[OH^-]$, tem papel decisivo. O controle da concentração de íons OH^- , $[OH^-]$, em um determinado valor permite estabelecer condições tais que somente um hidróxido seja precipitado a cada vez.

O controle da $[OH^-]$, e, conseqüentemente do pH, é mantido por meio de uma solução tampão, constituída de uma base fraca e seu sal. O tampão mais comumente utilizado na precipitação como hidróxido é a mistura NH_3/NH_4Cl na qual o principal equilíbrio é:



A partir deste equilíbrio podemos calcular a quantidade de sal de amônio que deve ser adicionada ao sistema para evitar a precipitação de um dado hidróxido, desde que a $[OH^-]$ seja conhecida. A adição desse sal fornece ao sistema os íons amônio, NH_4^+ , que servem para inibir a ionização da amônia, diminuindo assim a $[OH^-]$. Pela expressão do K_a observa-se que o pH da solução depende da razão entre a $[NH_3]$ e de $[NH_4^+]$. Assim, essa razão poderá ser ajustada de modo a resultar em uma concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , ou de íons hidroxila, OH^- , adequada para proporcionar a separação dos diferentes hidróxidos.

Além do tampão estabelecer uma certa concentração de íons hidroxila, ele serve também para manter essa concentração, isto é, garantir a produção de íons hidroxila a medida que pequenas quantidades são retiradas da solução para formar o precipitado. Esta ação requer que as concentrações tanto da base quanto do sal sejam elevadas de tal modo que os deslocamentos do equilíbrio, causados pela remoção do íon hidroxila, não afetem de maneira acentuada a razão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. A medida que os íons hidroxila são removidos para formar o precipitado mais NH_3 se ioniza recompondo os íons hidroxila removidos.



Exemplo:

1) Desejamos precipitar fracionadamente o hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e o hidróxido de ferro (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de uma solução que é $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em cada íon:

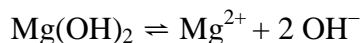
a) Que hidróxido se precipitará primeiro?

$$K_{\text{ps Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{ps Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \times 10^{-38}$$

Como a estequiometria dos compostos é diferente será necessário fazer o cálculo da solubilidade de cada hidróxido para saber qual deles precipitará primeiro.

Para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$



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

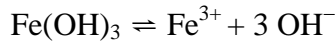
$$[\text{Mg}^{2+}] = s$$

$$[\text{OH}^-] = 2s$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = s(2s)^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{6 \times 10^{-10}}{4}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow s = 5,31 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Para o $\text{Fe}(\text{OH})_3$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

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

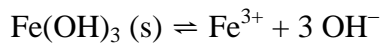
$$[\text{OH}^-] = 3s$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow K_{\text{ps}} = s(3s)^3 \Rightarrow K_{\text{ps}} = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{ps}}}{27}} \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{3,2 \times 10^{-38}}{27}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow s = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

→ Portanto, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é menos solúvel do que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e por isso se precipita primeiro.

b) Em que pH?

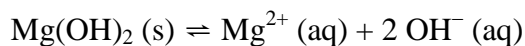


$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{3,2 \times 10^{-38}}{0,010} = 3,2 \times 10^{-36} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,47 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow p\text{OH} = 11,83 \Rightarrow p\text{H} = 2,17$$

c) Em que pH o segundo íon começará a se precipitar?



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

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Mg}^{2+}]} = \frac{6,0 \times 10^{-10}}{0,010} = 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow p\text{OH} = 3,61 \Rightarrow p\text{H} = 10,39$$

d) Que fração do primeiro íon estará sem precipitar quando começar a precipitação do segundo íon? A separação será quantitativa?

$$3,2 \times 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}][2,45 \times 10^{-4}]^3$$

$$\text{Portanto, } [Fe^{3+}] = \frac{3,2 \times 10^{-38}}{1,47 \times 10^{-11}} = 2,18 \times 10^{-27} \text{ mol L}^{-1}$$

$$10^{-2} \quad \rightarrow 100$$

$$2,18 \times 10^{-27} \quad \rightarrow x \sim 10^{-23} \%$$

Esse valor significa a fração do íon que ficou em solução, sem precipitar.

$$\Rightarrow \frac{10^{-2}}{2,18 \times 10^{-27}} \sim 5 \times 10^{24} \text{ logo a precipitação foi quantitativa.}$$

TRANSFORMAÇÕES METATÉTICAS – TROCA DE POSIÇÃO

Reações de dupla troca são exemplos de reações metatéticas que são úteis para solubilização de precipitados.

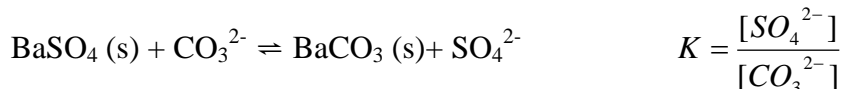
Os sulfato de bário, $BaSO_4$, sulfato de chumbo (II), $PbSO_4$, e sulfato de estrôncio, $SrSO_4$, são dificilmente solúveis em ácido, já que o ânion sulfato, SO_4^{2-} , é uma base fraca; porém esses sulfatos podem ser transformados nos correspondentes carbonatos; dessa maneira se consegue a solubilização uma vez que o ânion carbonato é facilmente removível do sistema.

Os equilíbrios envolvidos são:



A metátese pode ser conseguida se a diferença entre as solubilidades dos dois precipitados não for muito grande. Nesse caso, o equilíbrio pode ser deslocado utilizando-se uma solução mais concentrada contendo o ânion carbonato.

Exemplo 1 – Que fração de 0,200 g de sulfato de bário, $BaSO_4$, será transformada em carbonato de bário, $BaCO_3$, por tratamento com 20 mL de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio, Na_2CO_3 ?



Multiplicando e dividindo o 2º termo da igualdade por $[\text{Ba}^{2+}]$, chegamos a seguinte expressão:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \times \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

Podemos substituir o numerador e o denominador pelos respectivos K_{ps} :

$$K = \frac{K_{ps \text{ BaSO}_4}}{K_{ps \text{ BaCO}_3}}$$

Resolvendo,

$$K = \frac{9,2 \times 10^{-4}}{8,1 \times 10^{-9}} = 1,1 \times 10^{-2}$$

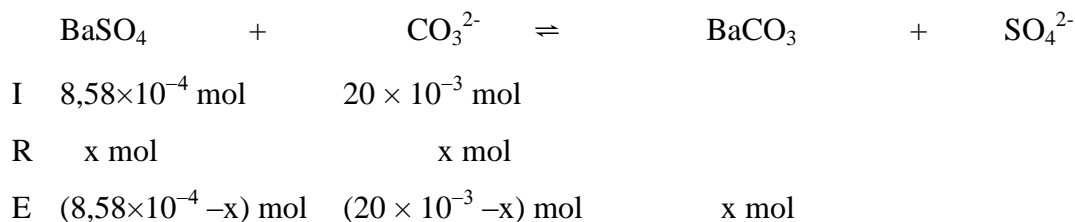
Sabendo que quantidade de matéria = n, temos

$$n \text{ de } \text{BaSO}_4 = \frac{m}{M} = \frac{0,200 \text{ g}}{233 \text{ g/mol}}$$

$$n \text{ de } \text{BaSO}_4 = 8,58 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n \text{ de } \text{BaCO}_3 = C (\text{mol L}^{-1}) \times V(\text{L})$$

$$n \text{ de } \text{BaCO}_3 = 1,0 \text{ mol L}^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 20 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1,1 \times 10^{-2}$$

$$K = \frac{x}{20 \times 10^{-3} - x}$$

$$2,2 \times 10^{-4} - 1,1 \times 10^{-2} x = x$$

$$2,2 \times 10^{-4} = x + 1,1 \times 10^{-2} x$$

$$x = 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$8,58 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \rightarrow \quad 100 \%$$

$$2,18 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \rightarrow \quad X$$

A fração de sulfato de bário transformada em carbonato de bário é de 25,36 %

Autoavaliação

- 1) Defina precipitação fracionada.
- 2) Defina transformações metatéticas?
- 3) Desejamos separar íons manganês (II), Mn^{2+} , de íons cobre (II), Cu^{2+} , ambos na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, por precipitação fracionada como sulfetos.
 - a) Calcule a concentração de sulfeto, S^{2-} , necessária para formar cada um dos precipitados.
 - b) Calcule o pH que cada sulfeto começa a se precipitar.
 - c) Qual é a concentração dos íons cobre (II) quando o sulfeto de manganês (II) começa a se precipitar?

Dados:

