

## A.2.4 Reações de precipitação

No ano anterior (ver B.3 - 11º ano) vimos que quando misturamos uma pequena porção de um sal com água e ele se dissolve totalmente, a dissociação do sal nos seus iões constituintes é completa. É o que acontece, por exemplo, com o cloreto de sódio, um sal muito solúvel:



Define-se solubilidade,  $s$ , como a porção máxima de substância que é possível dissolver num determinado volume ou massa de solvente, a uma dada temperatura. Assim, pode dizer-se, por exemplo, que a solubilidade do cloreto de potássio, KCl, a 50 °C, é 35 g / 100 g de água. A solubilidade pode também ser expressa em termos de concentração da solução saturada, isto é, em moles de soluto por decímetro cúbico de solução saturada, a uma dada temperatura. No caso do cloreto de potássio, a 50 °C, a solubilidade é 5,3 mol/dm<sup>3</sup>.

Se for um **sal pouco solúvel**, como o AgCl(s), é mais difícil que se dissolva totalmente e, nesse caso, estabelece-se um estado de equilíbrio químico heterogéneo, chamado **equilíbrio de solubilidade**. No caso de AgCl escreve-se:



Para qualquer solução saturada de cloreto de prata, o produto dos valores das concentrações dos iões Ag<sup>+</sup>(aq) e Cl<sup>-</sup>(aq), quando expressos em mol/dm<sup>3</sup>, presentes num estado de equilíbrio, a uma dada temperatura, é constante. Esse produto (sem unidades), que define a constante de equilíbrio para a reação representada anteriormente, chama-se **constante de produto de solubilidade**,  $K_s$ , e escreve-se:

$$K_s = [\text{Ag}^+]_e \times [\text{Cl}^-]_e$$

A 25 °C, o valor de  $K_s$  para o cloreto de prata é  $1,77 \times 10^{-10}$ .

A presença de iões Ag<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> em solução também pode resultar da dissolução de outros sais que não AgCl. Pode resultar, por exemplo, da dissolução conjunta de cloreto de sódio (NaCl) e de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>). Neste caso, sempre que o produto da concentração de iões Ag<sup>+</sup> pela concentração de iões Cl<sup>-</sup> na solução for superior ao valor de  $K_s$  de AgCl, à temperatura da solução, ocorrerá precipitação.

A **precipitação** corresponde ao aparecimento de um sólido numa solução quando esta está saturada ou fica sobressaturada em determinado sal. Ao sal formado chama-se **precipitado**.

Podemos calcular o valor do quociente da reação,  $Q$ , compará-lo com o de  $K_s$ , à mesma temperatura, e prever o tipo de solução resultante e se haverá, ou não, formação de precipitado. As diferentes situações resumem-se na tabela 9.

$Q < K_s$	$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] < 1,77 \times 10^{-10}$	Solução não saturada	Não há precipitação
$Q = K_s$	$[\text{Ag}^+]_e \times [\text{Cl}^-]_e = 1,77 \times 10^{-10}$	Solução saturada	Não há precipitação
$Q > K_s$	$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] > 1,77 \times 10^{-10}$	Solução sobressaturada	Há precipitação de AgCl

Tabela 9 – Relação entre  $Q$  e  $K_s$  para uma mesma temperatura.

### 2.4.1 Solubilidade e equilíbrio de solubilidade

É possível relacionar a **solubilidade**,  $s$ , de um sal com a **constante de produto de solubilidade**,  $K_s$ , que para os sais pouco solúveis tem valores pequenos, inferiores à unidade, podendo ser muito inferiores.

Considere-se o exemplo do cloreto de chumbo(II),  $\text{PbCl}_2$ , cujo valor de  $K_s$ , a 25 °C, é  $1,70 \times 10^{-5}$ .

A dissociação deste sal pouco solúvel, pode traduzir-se pela equação:

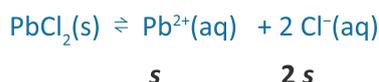


A constante de equilíbrio,  $K_s$ , tem a forma:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{Cl}^{-}]^2 \quad \text{equação 2}$$

Com o equilíbrio heterogéneo que se estabelece na solução saturada nos iões do sal, obtida por dissolução do sal em água, tendo em conta a estequiometria da reação, pode relacionar-se o valor da solubilidade do sal,  $s$ , com as concentrações dos iões:  $s = [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]$ ;  $s = \frac{1}{2} [\text{Cl}^{-}(\text{aq})]$ .

Sabendo a equação 1 e respeitando a sua estequiometria, podemos escrever:



Nestas condições de uma solução saturada obtida por dissolução do cloreto de chumbo(II) em água, a expressão de  $K_s$  (equação 2) virá:  $K_s = s \times (2s)^2 \Leftrightarrow K_s = 4s^3$

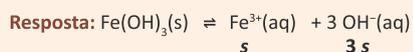
Podemos agora conhecer o valor da solubilidade,  $s$ , do cloreto de chumbo em água, a 25 °C:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \Leftrightarrow s = 1,62 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

### Questão



Calcula o produto de solubilidade  $K_s$  (a 25 °C) do hidróxido de ferro(III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a partir do valor da sua solubilidade,  $s = 9,28 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ , em água.



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^{-}]^3 \Leftrightarrow K_s = s \times (3s)^3 \Leftrightarrow K_s = 27s^4 \Leftrightarrow K_s = 27 \times (9,28 \times 10^{-11})^4 \Leftrightarrow K_s = 2,0 \times 10^{-39}$$

Analisando os valores de  $K_s$  de sais, podemos ter uma noção da extensão das respetivas dissociações e, conseqüentemente, da solubilidade de cada um em água. Assim, podemos dizer que o cloreto de chumbo(II) é pouco solúvel, mas o hidróxido de ferro(III) é ainda menos solúvel, a 25 °C. Tal verifica-se comparando os valores das respetivas solubilidades as quais, como se demonstrou, dependem dos correspondentes valores de  $K_s$ . Também se verificou que o valor de  $K_s$  do hidróxido de ferro(III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que é  $2,0 \times 10^{-39}$ , é muito menor que o valor de  $K_s$  do cloreto de chumbo(II), que é  $1,70 \times 10^{-5}$ .

Assim, a solubilidade relativa dos sais em água não deve ser avaliada apenas pelo valor de  $K_s$ , porque pode acontecer que o valor de  $K_s$  de um sal seja superior ao de outro, mas acontecer o inverso com os valores das suas solubilidades. Isto verifica-se para sais que tenham diferentes estequiometrias e valores muito próximos de  $K_s$ . Por exemplo:

$K_s(\text{PbF}_2) = 3,7 \times 10^{-8}$  e a sua solubilidade em água,  $s = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

$K_s(\text{CuBr}) = 4,2 \times 10^{-8}$  e a sua solubilidade em água,  $s = 2,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

A formação de sais pouco solúveis tem grande importância na promoção de qualidade ambiental, pois está relacionada com diversos processos de tratamento de águas (Tab. 10).

Aplicações	Sal pouco solúvel	Equilíbrio heterogéneo
Ajuste da dureza	Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
Remoção de ferro	Hidróxido de ferro	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
Remoção de fosfatos	Fosfato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$
Fluoretação	Fluoreto de cálcio	$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$

Tabela 10 – Alguns sais pouco solúveis usados no tratamento de águas.

### 2.4.2 Alteração da solubilidade de sais pouco solúveis

A solubilidade de um sal em água depende de muitos fatores, sendo um deles a temperatura, cujo efeito já foi abordado no ano anterior (ver B.3.2 - 11º ano). Em soluções aquosas, a solubilidade de sais depende de outros fatores, como a variação da acidez ou da basicidade do meio (pH), a formação de iões complexos e o chamado efeito do ião comum.

#### I. Variação de pH

O carbonato de cálcio é pouco solúvel em água e, quando em solução saturada, pode estar em equilíbrio com os seus iões, segundo a equação:



É sabido que as soluções ácidas dissolvem o carbonato de cálcio. Por que será?

Iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução ácida, abreviadamente representados por  $\text{H}^+(\text{aq})$ , reagem com iões  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  provenientes da dissociação do carbonato de cálcio (equação 1), segundo a equação:



Deste modo, devido à diminuição da concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$ , o equilíbrio representado pela equação 1 é destruído, a reação direta é favorecida e dissolve-se mais carbonato de cálcio, aumentando a sua solubilidade.

## II. Formação de iões complexos

Quando se dissolve cloreto de prata em água, pode estabelecer-se o seguinte equilíbrio:



Adicionando solução aquosa de amoníaco,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , à solução saturada em cloreto de prata em equilíbrio com os iões  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  e  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ , equação A, verifica-se que se dissolve mais sal. Qual a razão de tal comportamento?

Iões  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  reagem com amoníaco,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , e formam um complexo muito estável, o catião diaminoprata(I):



Deste modo, ao lançar  $\text{NH}_3(\text{aq})$  sobre a solução saturada em cloreto de prata (equação A) vai ocorrer a reação representada pela equação B, o que faz diminuir a concentração de  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  na solução. O estado de equilíbrio representado pela equação A é destruído, a reação direta é favorecida e dissolve-se mais sólido, aumentando, assim, a solubilidade do cloreto de prata.

Existem outros exemplos em que a formação de iões complexos estáveis permite explicar o aumento da solubilidade de um sal pouco solúvel.

## III. Efeito do ião comum

Sabe-se que a solubilidade de um sal em água é sempre maior do que a solubilidade do mesmo sal numa solução que já contenha qualquer dos tipos de iões que constituem o sal.

Utilizando de novo o exemplo do cloreto de prata em solução aquosa:



Adicionando ao sistema em equilíbrio, por exemplo,  $\text{NaCl}$ , um sal muito solúvel, verifica-se um aumento da quantidade de  $\text{AgCl(s)}$ . Como se explica este facto?



A concentração dos iões  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  vai aumentar na solução, o estado de equilíbrio representado pela equação C é destruído, a reação inversa é favorecida, de acordo com o princípio de Le Chatelier, formando-se mais sólido, ou seja, diminuindo a solubilidade do cloreto de prata. Isto acontece sempre que os dois sais, o da solução saturada (pouco solúvel) e o que é adicionado à solução saturada, têm um ião comum e, por isso, se chama **efeito do ião comum**.

Conhecendo-se a concentração da solução de  $\text{NaCl}$  adicionada, é possível calcular a solubilidade do  $\text{AgCl}$  nesta nova solução.

## Questão



Sabendo a constante de produto de solubilidade para AgCl,  $K_s = 1,6 \times 10^{-10}$ , calcula:

- A solubilidade deste sal em água;
- A solubilidade deste sal numa solução  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  em NaCl.

**Resposta:** a)  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ag}^+(aq)} + \underset{s}{\text{Cl}^-(aq)}$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \Leftrightarrow K_s = s \times s \Leftrightarrow K_s = s^2 \Leftrightarrow 1,6 \times 10^{-10} = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{1,6 \times 10^{-10}} \Leftrightarrow s = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

b) Na solução, a concentração dos iões  $\text{Cl}^-$  é  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ . No estado de equilíbrio heterogéneo que se estabelecerá nesta solução, para a concentração de  $\text{Cl}^-$  também contribui a dissociação de  $\text{AgCl}(s)$ . Tendo em conta a estequiometria desta reação, o valor desta parcela é igual ao valor da concentração de  $\text{Ag}^+$ . Aplicando o princípio de Le Chatelier, prevê-se que este valor seja menor no estado de equilíbrio que se estabelecerá nesta solução do que na solução saturada de  $\text{AgCl}(s)$  em água - estado de equilíbrio considerado em a). Então, esta parcela será menor que  $1,26 \times 10^{-5}$ , ou seja, será muito menor que  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ , sendo desprezável. Assim, substituindo o valor da concentração dos iões  $\text{Cl}^-$  na solução,  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ , na expressão de  $K_s$ , obtém-se o valor da concentração de  $\text{Ag}^+$ , ou seja, da solubilidade de AgCl na solução  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  em NaCl:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,10} \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = 1,6 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Comparando os valores obtidos em a) e b) verifica-se que a solubilidade é menor no segundo caso:

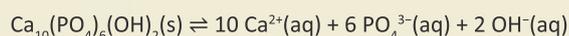
$$1,6 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 < 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

## Controlo de Qualidade, Segurança e Saúde

### Cárie dentária e adição de flúor à água



O esmalte dos dentes consiste principalmente de uma substância chamada hidroxiapatite. Trata-se de um sal muito pouco solúvel:

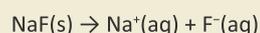


A cárie dentária é provocada pela dissolução do esmalte dos dentes, devido a reações com ácidos. Os ácidos são formados na boca por ação de bactérias que decompõem os açúcares e outros hidratos de carbono que aderem aos dentes. É o caso do ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e do ácido láctico,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{COOH}$ . Estes ácidos aumentam a solubilidade da hidroxiapatite, pois favorecem a formação de produtos na reação representada anteriormente, já que tanto  $\text{OH}^-$  como  $\text{PO}_4^{3-}$  são bases, que reagem com  $\text{H}_3\text{O}^+$  proveniente das reações dos ácidos com água. A hidroxiapatite começa a dissolver-se para valores de pH inferiores a 5.

Os iões fluoreto, presentes nas pastas dentífricas, reagem com a hidroxiapatite formando  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2(s)$ . Este composto, no qual  $\text{F}^-$  substituiu  $\text{OH}^-$ , resiste muito mais a reações com ácidos.

Os iões fluoreto encontram-se nas melhores pastas dentífricas.

Existem, por exemplo, sob a forma de fluoreto de sódio, NaF, que é um sal muito solúvel, pelo que os iões fluoreto ficam totalmente disponíveis em solução, uma vez que a reação de dissolução do fluoreto de sódio é completa:



Em alguns países, adicionam-se iões fluoreto à água de abastecimento público para melhorar a saúde oral das populações.



### 2.4.3 Precipitação seletiva de sais

Muitas vezes, é possível separar cátions diferentes numa solução pela adição de um sal solúvel contendo um anião com o qual eles formam sais insolúveis. Para uma boa separação, os sais formados devem ter solubilidades muito diferentes. Por exemplo, a água do mar é uma mistura de muitos iões diferentes. É possível precipitar os iões magnésio da água do mar pela adição de iões hidróxido. Entretanto, nessa mistura há outros cátions que poderão precipitar na forma de hidróxidos. As suas concentrações individuais e as solubilidades relativas dos seus hidróxidos permitem determinar que cátions precipitarão primeiro, se for adicionada uma certa quantidade de hidróxido a um determinado volume de água do mar.

Assim, uma mistura de iões em solução pode ser separada seletivamente pela adição de aniões com os quais eles formam sais de diferentes solubilidades.

Como prever a ordem de precipitação?

Como exemplo considere-se uma amostra de água de mar. Entre outros, contém os cátions cálcio e magnésio com as seguintes concentrações médias:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{Ca}^{2+}] = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Usando a tabela de valores de  $K_s$ , pode determinar-se a ordem pela qual precipitarão estes cátions, à medida que se vai adicionando NaOH sólido. Pode ainda calcular-se a concentração de  $\text{OH}^-$  quando a precipitação de cada um começa. Considera-se que não há alteração de volume com a adição de NaOH.

Como proceder?

- Um sal começa a precipitar quando as concentrações dos seus iões são tais que o quociente de reação,  $Q_s$ , é maior do que de  $K_s$ .
- Calcula-se o valor de  $[\text{OH}^-]$  necessário para cada sal precipitar.

Assim, escrevendo a expressão de  $K_s$  para cada sal, vem:

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

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-11}}{0,050}} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{5,5 \times 10^{-6}}{0,010}} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Conclusão: precipitará em primeiro lugar  $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ , porque necessita de uma concentração de iões  $\text{OH}^-$  (apenas  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ) menor que a necessária para precipitar  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ . Este necessita de uma concentração de iões  $\text{OH}^-$  igual a  $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  para precipitar – mais elevada que a necessária para precipitar  $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ .

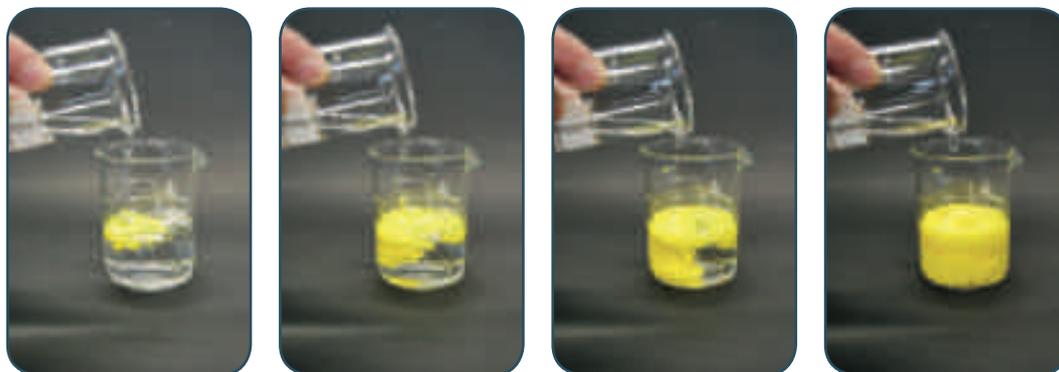


Figura 19 – Basta adicionar umas gotas de solução de nitrato de chumbo(II) a uma solução de iodeto de potássio para que se observe precipitação abundante de iodeto de chumbo(II).

#### 2.4.4 Titulações de precipitação

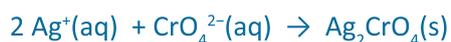
Neste tipo de titulação, tal como nas titulações consideradas antes, mede-se o volume de reagente de concentração conhecida (titulante) para precipitar completamente o componente que se deseja dosear (titulado).

As titulações de precipitação são muito utilizadas para determinação de cloretos, por exemplo em águas e em alimentos. A concentração de cloretos pode relacionar-se com o teor de sal nos alimentos. O método mais usado é chamado **método de Mohr** e tem por base uma precipitação seletiva:

- Verifica-se primeiro a precipitação de cloreto de prata, de cor branca;



- Como indicador usa-se uma solução de cromato de potássio ou de sódio. O ponto final da titulação é dado pelo aparecimento de um precipitado de cromato de prata, com cor de tijolo, logo que haja excesso de solução de nitrato de prata



Uma vez que é necessária a formação de uma certa quantidade de cromato de prata para se detetar a sua cor, o ponto de equivalência vai ser ultrapassado, cometendo-se um erro de titulação. Para corrigir este erro, recorre-se a um ensaio a branco, feito na ausência de iões cloreto, ou seja, substituindo a solução a dosear por igual volume de água desionizada. O volume de titulante correto é obtido por subtração do volume gasto no ensaio a branco ao volume total gasto na titulação, até ao aparecimento da primeira coloração.

## Questão



Pretende-se determinar a percentagem de iões cloreto num sal de cozinha. Procedeu-se à titulação de uma solução de 0,3000 g deste sal e foi necessário o volume de 34,60 mL de titulante,  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , com concentração  $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ . No ensaio a branco, gastou-se 0,10 mL de titulante. Qual a percentagem de iões cloreto na amostra de sal de cozinha utilizada?

**Resposta:** 1º passo – volume de  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  gasto na precipitação de ião  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ :  $V = 34,60 - 0,10 = 34,50 \text{ mL}$ .

2º passo – quantidade de iões  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ :  $n = 34,50 \times 10^{-3} \times 0,1000 = 3,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

3º passo – cálculo da quantidade de iões  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ , pela estequiometria da reação:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$   
 $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 3,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

4º passo – determinação da massa de iões cloreto,  $m = 3,45 \times 10^{-3} \times 35,5 = 0,1224 \text{ g}$ .

5º passo – determinação da percentagem de iões cloreto:  $\% \text{Cl}^- = 0,1224/0,3000 \times 100 = 40,8 \%$

### A.2.5 Análise por titulação



Figura 20 – Bureta.

Qualquer titulação, seja de ácido-base, de complexação ou de precipitação, envolve a utilização de uma bureta, a qual deve estar montada num suporte adequado (Fig. 20).

Para encher a bureta sem derramar o titulante é preferível vertê-lo primeiro para um pequeno copo. Mas, em primeiro lugar, o copo deve ser lavado e enxaguado com titulante. Também a bureta deve ser lavada e enxaguada com titulante (Fig. 21).



Figura 21 – Preparação da bureta.



Figura 22 – Adição de titulante.



Figura 23 – O bico da bureta não deve ter bolhas de ar.

O bico da bureta deve ficar completamente cheio, o que se consegue deixando correr livremente o titulante até à remoção completa das bolhas de ar (Fig. 23).

Para adicionar titulante, uma das mãos deve segurar a torneira numa posição que permita o melhor controlo do fluxo. A outra mão agarra o colo do Erlenmeyer com o titulado, agitando-o com rotações do punho cada vez que se adiciona titulante (Fig. 22). Próximo do ponto de equivalência a adição de titulante deve fazer-se gota a gota e lentamente.