

EQUILÍBRIO IÔNICO

EQUILÍBRIO IÔNICO

Produto de solubilidade - 3

- 1) Significado do K_{ps}
- 2) Gráfico do K_{ps}
- 3) Produto iônico
- 4) Reação de precipitação
- 5) Precipitação seletiva

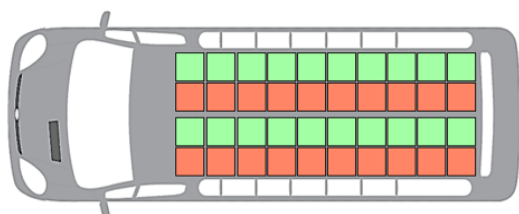
PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 117

1) Reações de Precipitação

Significado de K_{ps}

Imagine um ônibus de 40 lugares; neste ônibus então cabem 20 casais (20 homens e 20 mulheres).



Entretanto podíamos preencher os assentos deste ônibus com um número variável de homens e mulheres.

Um ônibus lotado pode ter 18 homens e 22 mulheres ou 30 homens e 10 mulheres, etc.

Assim o ônibus estará lotado quando a soma de homens e mulheres for igual a 40.

HOMENS	MULHERES
20	20
18	22
30	10
2	38
⋮	⋮

Analogamente, para saturar (lotar) uma solução de $\text{Ag}^+ \text{Cl}^-$ o produto dos íons dissolvidos deve dar $1,8 \cdot 10^{-10}$ que é o seu K_{ps} .

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

$$1) 1,8 \cdot 10^{-10} = (1,34 \cdot 10^{-5})(1,34 \cdot 10^{-5})$$

$$2) 1,8 \cdot 10^{-10} = (2,68 \cdot 10^{-5})(0,67 \cdot 10^{-5})$$

$$3) 1,8 \cdot 10^{-10} = (0,67 \cdot 10^{-5})(2,68 \cdot 10^{-5})$$

Existem diversas maneiras de saturar a solução (atingir o K_{ps}), variando as concentrações dos íons Ag^+ e Cl^-

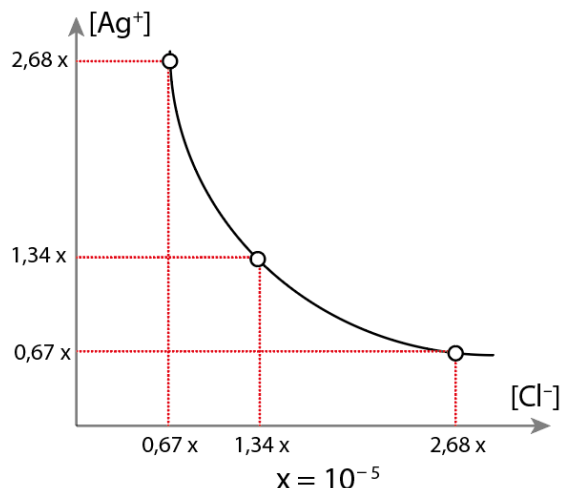
Solução saturada de um composto iônico é aquela na qual o K_{ps} foi atingido

2) Gráfico do K_{ps}

Desejando representar graficamente as concentrações dos íons Ag^+ e Cl^- , de várias soluções saturadas de AgCl parte-se da expressão de K_{ps} para se obter a função matemática.

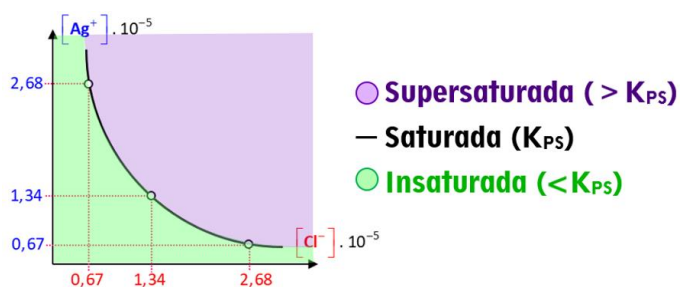
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps} \quad [\text{Ag}^+] = K_{ps} \cdot \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \rightarrow A$$

$[\text{Ag}^+]$ é inversamente proporcional a $[\text{Cl}^-]$.



Generalizando

Pontos da curva	Solução
Na curva	Saturada
Abaixo da curva	Insaturada
Acima da curva	Supersaturada



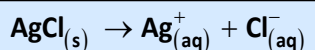
Conclusões:

A solução saturada pode ser obtida de diversas maneiras:

- 1) A primeira é dissolvendo o composto inteiro (casais dentro do ônibus) até o limite de saturação. A solubilidade do composto refere-se apenas a uma das formas de se atingir a saturação (K_{ps}).
- 2) As outras, são variando as concentrações do cátion e do ânion, desde que o K_{ps} seja atingido.

3) Produto iônico (PI)

Para classificar a solução em saturada, insaturada ou supersaturada, utiliza-se a expressão do K_{ps} , que agora passa a ser chamada de produto iônico (PI). Considere o exemplo (AgCl).



$$\underbrace{1,8 \cdot 10^{-10}}_{K_{ps}} = \underbrace{[\text{Ag}_{(aq)}^{+}] \cdot [\text{Cl}_{(aq)}^{-}]}_{PI}$$

- A solução será insaturada se o PI for menor que o K_{ps} ;
- Se o PI for igual ao K_{ps} a solução será saturada;
- Se o PI for maior que o K_{ps} a solução será supersaturada, o que resultará em precipitação do composto, permanecendo dissolvidos apenas os íons no limite da solução saturada.

No exemplo do AgCl, temos:

PI [Ag ⁺][Cl ⁻]	K _{ps} 1,8.10 ⁻¹⁰
PI < K _{ps}	Solução insaturada
PI = K _{ps}	Solução saturada (não ocorre precipitação)
PI > K _{ps}	Solução supersaturada (ocorre precipitação)

EXEMPLO - 1

K_{ps} do sulfato de prata é $1,6 \cdot 10^{-5}$. Quais das soluções abaixo são saturadas ou insaturadas?

Dado: Fórmula do K_{ps} do sulfato de prata, Ag_2SO_4 .

$$K_{ps} = [\text{Ag}^{+}]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

Soluções	Concentração dos íons	
	[Ag ⁺]	[SO ₄ ²⁻]
A	$2 \cdot 10^{-10}$	10^{-10}
B	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
C	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
D	10^{-1}	$1,3 \cdot 10^{-3}$

A solução será saturada se K_{ps} for atingido e será insaturada se o K_{ps} não for atingido.

Aplicando a fórmula do K_{ps} com os valores propostos

a) $[\text{Ag}^{+}]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$

$$(2 \cdot 10^{-10})^2 (10^{-10}) = 4 \cdot 10^{-30} \therefore \underbrace{4 \cdot 10^{-30} < K_{ps}}_{\text{insaturada}}$$

b)

$$(4 \cdot 10^{-3})^2 (4 \cdot 10^{-3}) = 64 \cdot 10^{-9} \therefore \underbrace{64 \cdot 10^{-9} < K_{ps}}_{\text{insaturada}}$$

c)

$$(3,18 \cdot 10^{-2})^2 (1,59 \cdot 10^{-2}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \therefore \underbrace{1,6 \cdot 10^{-5} = K_{ps}}_{\text{saturada}}$$

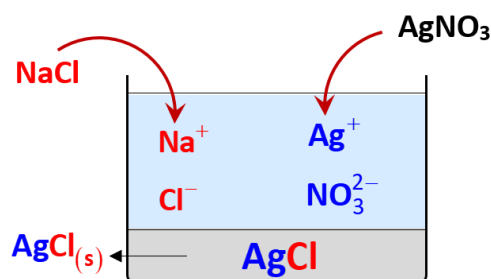
d)

$$(10^{-1})^2 (1,6 \cdot 10^{-3}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \therefore \underbrace{1,6 \cdot 10^{-5} = K_{ps}}_{\text{saturada}}$$

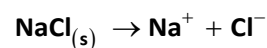
Soluções insaturadas: A, B.

Soluções saturadas: C, D

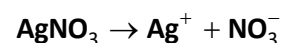
4) Reações de precipitação



Dissolvendo-se NaCl em água obtêm-se os íons livres de Na^{+} e Cl^{-} .



Dissolvendo-se AgNO_3 em água obtêm-se os íons livres de Ag^{+} e NO_3^{-} .

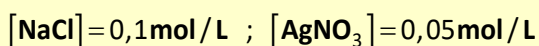


Na reunião destes íons em solução, dependendo de suas concentrações pode ocorrer ou não precipitação do AgCl.

Ocorrerá a precipitação a partir do momento que o PI ultrapassar o K_{ps} .

EXEMPLO – 2

Reúnem-se em uma solução de NaCl e AgNO₃ obtendo-se as seguintes concentrações molares.

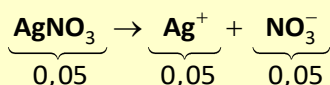
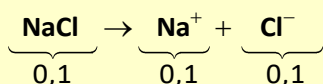


A solução obtida em relação ao AgCl formado será insaturada, saturada sem precipitação ou solução saturada com corpo de fundo?

$$K_{\text{PS}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

RESOLUÇÃO

Determinando as concentrações dos íons, no momento da mistura inicial.



Cálculo do PI do AgCl

$$\text{PI} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\text{PI} = (0,05)(0,1) = 5 \cdot 10^{-3}$$

Ao compararmos o PI com K_{PS}, conclui-se que ocorrerá precipitação porque o PI > K_{PS}, logo, a solução final em relação ao AgCl, será saturada com o corpo de fundo (precipitado).

$$\underbrace{\text{PI}}_{5 \cdot 10^{-3}} > \underbrace{K_{\text{PS}}}_{1,8 \cdot 10^{-10}}$$

5) Precipitação seletiva

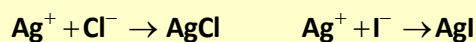
Numa solução contendo vários íons, é possível fazer-se a separação destes, através da precipitação seletiva.

EXEMPLO – 3

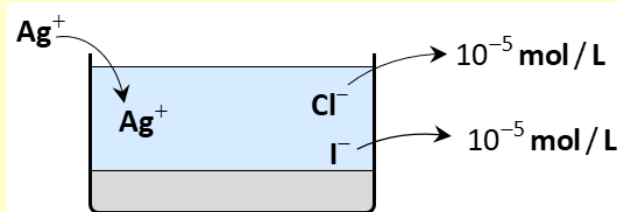
Considere a solução abaixo, onde encontram-se presentes íons cloreto, Cl⁻, e íons iodeto, I⁻, nas seguintes concentrações molares:

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L} \quad [\text{I}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

A esta solução adicionam-se cristais de nitrato de prata, AgNO₃. À medida que os íons de prata, Ag⁺ vão entrando em solução formam-se dois sais: o AgCl e o AgI de acordo com as equações:



De início permanecem dissolvidos, mas após ultrapassar o K_{PS} de cada um começa a precipitação.



- Quem precipita primeiro, o AgCl ou o AgI.
- Qual deve ser a concentração de Ag⁺ para iniciar a precipitação do AgI e do AgCl?
- Qual deve ser a concentração de I⁻, quando começar a precipitação de AgCl?

RESOLUÇÃO

- Precipita primeiro aquele que atingir o K_{PS} primeiro. Geralmente aquele de menor K_{PS}.

Sal	K _{PS}
AgCl	1,8 · 10 ⁻¹⁰
AgI	8,5 · 10 ⁻¹⁷

AgI é o de menor K_{PS}, portanto precipita primeiro.

- Para atingir o K_{PS} do AgI

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

$$8,5 \cdot 10^{-17} = (x)(10^{-5})$$

$$x = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

No K_{PS} a solução está saturada, então começa a precipitação do AgI, quando a [Ag⁺] for maior que 8,5 · 10⁻¹² mol/L.

Para atingir o K_{PS} do AgCl

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

$$1,8 \cdot 10^{-10} = (x)(10^{-5})$$

$$x = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

No K_{PS} a solução está saturada, então começa a precipitação do AgCl, quando a [Ag⁺] for maior que 1,8 · 10⁻⁵ mol/L.

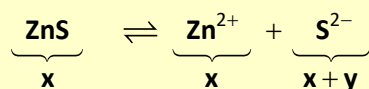
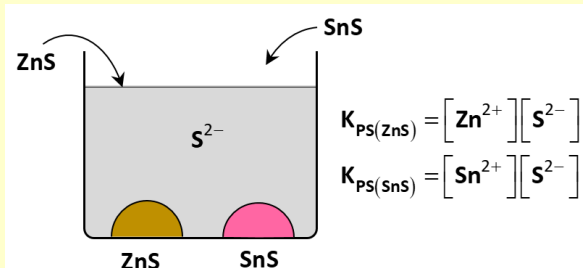
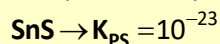
- Quando começar a precipitação do AgCl a concentração de 1,8 · 10⁻⁵, então a concentração de I⁻ nesse momento será:

$$K_{\text{PS}}(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

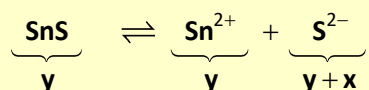
$$8,5 \cdot 10^{-17} = (1,8 \cdot 10^{-5})(x) \therefore x = 4,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO – 4

Adicionam-se à água dois sais bastante insolúveis (ZnS) e (SnS) contendo os dois um íon comum (o sulfeto, S^{2-}). Observa-se que os dois precipitam. Determinar na solução sobrenadante a concentração de cada íon (Zn^{2+} , Sn^{2+} , S^{2-}).



$$10^{-26} = (x)(x+y)$$



$$10^{-23} = (y)(x+y)$$

1) Relacionando os dois K_{ps}

$$\frac{ZnS}{SnS} \rightarrow \frac{10^{-26}}{10^{-23}} = \frac{(x)(\cancel{x+y})}{(y)(\cancel{x+y})}$$

$$10^{-3} = \frac{x}{y} \therefore x = 10^{-3} y$$

2) Substituindo o valor de x na equação do ZnS

$$K_{ps}(ZnS) = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

$$10^{-26} = (10^{-3}y) \left(\underbrace{10^{-3}}_0 y + y \right)$$

$$10^{-26} = 10^{-3} y^2$$

$$10^{-23} = y^2$$

$$y = \sqrt{10 \cdot 10^{-24}}$$

$$y = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[Sn^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$x = 10^{-3} y$$

$$x = 10^{-3} (3,2 \cdot 10^{-12}) = 3,2 \cdot 10^{-15}$$

$$[Zn^{2+}] = x = 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

3) Concentração de x

$$[S^{2-}] = (x + y)$$

$$[S^{2-}] = (3,2 \cdot 10^{-15} + 3,2 \cdot 10^{-12})$$

$$[S^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

RESUMO

- K_{ps} é o dado mais importante para prever quando um determinado composto iônico irá saturar uma solução iniciando sua precipitação.
- Chama-se de produto iônico (PI) a expressão K_{ps} .
- $A_x^{+n} B_y^{m-} \rightleftharpoons x A^{+n} + y B^{m-}$ $PI = [A^{+n}]^x [B^{m-}]^y$.
- Classifica-se a solução em insaturada, saturada ou supersaturada comprando-se o PI com o K_{ps} .

	Classificação das soluções
$PI < K_{ps}$	Insaturada (sem precipitação)
$PI = K_{ps}$	Saturada (sem precipitação)
$PI > K_{ps}$	Supersaturada (irá ocorrer a precipitação)

- Nas soluções contendo vários íons é possível precipitá-los seletivamente adicionando a essa solução um íon de carga contrária produzindo compostos insolúveis. Precipita primeiro aquele que atingir primeiro o K_{ps} .