

Precipitação

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 Os íons em solução	1
1.1 Os eletrólitos	1
1.2 A migração dos íons	1
2 As reações de precipitação	2
2.1 Os precipitados	2
2.2 As equações iônicas e iônicas simplificadas	2
2.3 As regras de solubilidade	2
2.4 A dissolução de precipitados	3
2.5 A análise qualitativa	3
2.6 A análise quantitativa	4

1 Os íons em solução

1.1 Os eletrólitos

Uma **substância solúvel** dissolve-se em quantidade significativa em um determinado solvente. De modo geral, a menção da solubilidade sem indicação de um solvente significa *solúvel em água*. Uma **substância insolúvel** não se dissolve significativamente em um solvente especificado. Considera-se, normalmente, uma substância *insolúvel* quando ela não se dissolve mais do que cerca de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A menos que seja especificado o contrário, o termo insolúvel significa *insolúvel em água*. O carbonato de cálcio, CaCO_3 , por exemplo, que forma a pedra calcária e a pedra giz, dissolve-se para formar uma solução que contém somente $0,01 \text{ g L}^{-1}$ (que corresponde a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e é considerado insolúvel. Essa insolubilidade é importante para o meio ambiente: morros e construções de pedras calcárias não são significativamente desgastados pela chuva.

Um soluto pode existir como íon ou como molécula. Você pode identificar a natureza do soluto descobrindo se a solução conduz uma corrente elétrica. Como a corrente é um fluxo de cargas, somente soluções que contêm íons conduzem eletricidade. Existe uma concentração muito pequena de íons na água pura (cerca de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) que não permite a condução significativa de eletricidade.

Um **eletrólito** é uma substância que conduz eletricidade mediante a migração de íons. As soluções de sólidos iônicos são eletrólitos porque os íons ficam livres para se mover após a dissolução. O termo **solução eletrolítica** é comumente utilizado para enfatizar que o meio é de fato uma solução. Alguns compostos, como os ácidos, formam íons quando se dissolvem e, por isso, produzem uma solução eletrolítica, ainda que não estejam presentes íons antes da dissolução. Por exemplo, o cloreto de hidrogênio é um gás formado por moléculas de HCl , mas, ao dissolver em água, reage com ela, formando o ácido clorídrico. Esta solução é formada por íons hidrogênio, H^+ , e íons cloro, Cl^- .

Um não eletrólito é uma substância que não conduz eletricidade, mesmo em solução. Uma solução não eletrolítica é aquela que, devido à ausência de íons, não conduz eletricidade. Soluções de acetona e do açúcar ribose em água são soluções não eletrolíticas. Exceto pelos ácidos, a maior parte dos compostos orgânicos que se dissolvem em água forma soluções não eletrolíticas. Se você pudesse ver as moléculas de uma solução não eletrolítica,

constataria as moléculas de soluto intactas e dispersas entre as moléculas de solvente.

Um eletrólito forte é uma substância que está presente quase totalmente na forma de íons em solução. Três tipos de solutos são eletrólitos fortes: ácidos fortes e bases fortes e compostos iônicos solúveis. O ácido clorídrico é um eletrólito forte, assim como o hidróxido de sódio e o cloreto de sódio. Um eletrólito fraco é uma substância incompletamente ionizada em solução. Em outras palavras, a maior parte das moléculas permanece intacta. O ácido acético é um eletrólito fraco: em água nas concentrações normais, somente uma pequena fração das moléculas de CH_3COOH se separa em íons hidrogênio, H^+ , e íons acetato, CH_3CO_2^- . Uma das formas de distinguir entre eletrólitos fortes e fracos é medir sua capacidade de conduzir eletricidade. Na mesma concentração molar de soluto, um eletrólito forte é um condutor melhor do que um ácido fraco.

EXEMPLO 1 Classificação de solutos como eletrólitos ou não eletrólitos

Identifique as substâncias como eletrólito ou não eletrólito e diga quais delas conduzem eletricidade quando dissolvidas em água:

- NaOH
- Br_2
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

O soluto em uma solução de eletrólito forte em água está na forma de íons que permitem a condução de eletricidade. Os solutos em soluções de não eletrólitos estão presentes como moléculas. Somente uma fração pequena de moléculas do soluto em soluções de eletrólitos fracos está presente como íons.

1.2 A migração dos íons

Íons se movem em solução, e o estudo do seu movimento na presença de uma diferença de potencial fornece uma indicação do seu tamanho, do efeito da solvatação e detalhes do tipo de movimento que sofrem. A migração dos íons em solução é estudada por intermédio da medida da resistência elétrica de uma solução de concentração conhecida.

- Balanco de cargas.
- Condutividade específica:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA}$$

- Condutividade molar:

$$\Lambda_m^\circ = \frac{\kappa}{c}$$

4. Lei de migração independente:

$$\Delta_m^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$$

5. Mobilidade iônica.

2 As reações de precipitação

Quando duas soluções são misturadas, o resultado pode ser, simplesmente, uma nova solução que contém ambos os solutos. Em alguns casos, porém, os solutos reagem um com o outro. Por exemplo, quando uma solução incolor de nitrato de prata em água é misturada a uma solução amarelada de cromato de potássio, forma-se um pó sólido de cor vermelha, indicando que uma reação química ocorreu.

2.1 Os precipitados

Vejamos o que acontece quando uma solução de cloreto de sódio (um eletrólito forte) é vertida em uma solução de nitrato de prata (outro eletrólito forte). A solução de cloreto de sódio contém cátions Na^+ e ânions Cl^- . De modo análogo, a solução de nitrato de prata, AgNO_3 , contém cátions Ag^+ e ânions NO_3^- . Quando as duas soluções se misturam em água, forma-se imediatamente um **precipitado**, um depósito de sólidos finamente divididos. A análise mostra que o precipitado é cloreto de prata, AgCl , um sólido branco insolúvel. A solução incolor que permanece acima do precipitado de nosso exemplo contém cátions Na^+ e ânions NO_3^- dissolvidos. Esses íons permanecem em solução porque o nitrato de sódio, NaNO_3 , é solúvel em água.

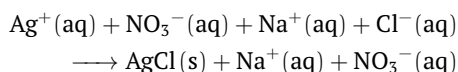
Em uma **reação de precipitação**, forma-se um produto sólido insolúvel quando duas soluções eletrolíticas são misturadas. Quando uma substância insolúvel forma-se em água, ela precipita imediatamente. Na equação química de uma reação de precipitação, (aq) é usado para indicar as substâncias que estão dissolvidas em água e (s) para indicar o sólido que precipitou:



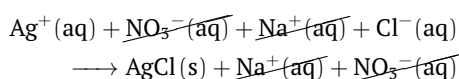
Ocorre uma reação de precipitação quando duas soluções de eletrólitos são misturadas e eles reagem para formar um sólido insolúvel.

2.2 As equações iônicas e iônicas simplificadas

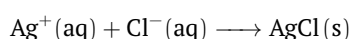
Uma **equação iônica completa** de uma reação de precipitação mostra todos os íons dissolvidos. Como os compostos iônicos dissolvidos existem como íons em água, eles são listados separadamente. Por exemplo, a equação iônica completa da precipitação do cloreto de prata, é:



Como os íons Na^+ e NO_3^- aparecem como reagentes e produtos, eles não influenciam diretamente a reação. Eles são **íons espectadores**, isto é, íons que estão presentes durante a reação, mas que permanecem inalterados, como espectadores em um evento esportivo. Como os íons espectadores permanecem inalterados, eles podem ser cancelados em cada lado da equação, simplificando-a:



O cancelamento dos íons espectadores leva à **equação iônica simplificada** da reação, a equação química que só mostra as trocas que ocorrem durante a reação:



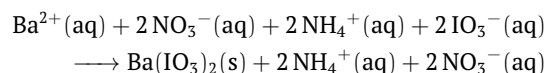
A equação iônica simplificada mostra que os íons Ag^+ se combinam com os íons Cl^- e precipitam como cloreto de prata, AgCl .

EXEMPLO 2 Escrever uma equação iônica simplificada

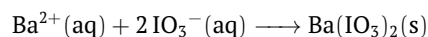
A adição de uma solução concentrada de iodato de amônio, $\text{NH}_4\text{IO}_3(\text{aq})$, a uma solução de nitrato de bário em água, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, forma o iodato de bário, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$, um precipitado insolúvel.

Determine a equação iônica simplificada da reação.

Etapa 1. Escreva a equação iônica completa, que mostra os íons dissolvidos.



Etapa 2. Cancele os íons espectadores.



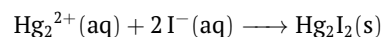
Uma equação iônica completa expressa uma reação em termos dos íons presentes em solução. Uma equação iônica simplificada é a equação química que permanece após a eliminação dos íons espectadores.

2.3 As regras de solubilidade

Uma das muitas aplicações das reações de precipitação utiliza duas soluções que, quando misturadas, formam o precipitado insolúvel que se deseja obter. Este composto insolúvel pode ser separado da mistura de reação por filtração. As reações de precipitação também são usadas na análise química. Na **análise qualitativa** -- a identificação das substâncias presentes em uma amostra --, a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons.

As regras de solubilidade resume os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns em água. Observe que todos os nitratos e todos os compostos comuns de metais do Grupo 1 são solúveis e, portanto, são úteis como soluções de partida em reações de precipitação. Pode-se usar quaisquer íons espectadores porque eles permanecem em solução e, em princípio, não reagem.

As regras de solubilidade, por exemplo, mostram que o iodeto de mercúrio(I), Hg_2I_2 , é insolúvel. Ele se forma por precipitação quando duas soluções que contêm íons Hg_2^{2+} e íons I^- são misturadas:



Como os íons espectadores não aparecem, a equação iônica simplificada será a mesma se qualquer composto solúvel de mercúrio(I) for misturado com qualquer iodeto solúvel.

EXEMPLO 3 Predição do resultado de uma reação de precipitação

Soluções de fosfato de sódio e nitrato de chumbo(II) em água são misturadas.

Apresente a equação iônica simplificada da reação.

TABELA 1 Regras de solubilidade de compostos inorgânicos

Compostos solúveis	Exceções insolúveis
Compostos dos elementos do Grupo 1	
Compostos de amônio NH_4^+	
Cloretos (Cl^-), brometos (Br^-), e iodetos (I^-)	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Nitratos (NO_3^-), acetatos, (CH_3COO^-), cloratos, (ClO_3^-), e percloratos (ClO_4^-)	
Sulfatos (SO_4^{2-})	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

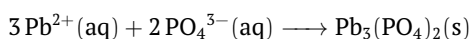
TABELA 2 Regras de solubilidade de compostos inorgânicos

Compostos insolúveis	Exceções solúveis
Carbonatos (CO_3^{2-}), cromatos (CrO_4^{2-}), oxalatos ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), fosfatos (PO_4^{3-})	Elementos do Grupo 1 e NH_4^+
Sulfetos (S^{2-})	Elementos dos Grupos 1 e 2 e NH_4^+
Hidróxidos (OH^-) e óxidos (O^{2-})	Elementos do Grupo 1, e os dos elementos do Grupo 2 abaixo do Período 2

Etapas 1. As soluções misturadas contêm íons Na^+ , PO_4^{3-} , Pb^{2+} e NO_3^- . Todos os nitratos e compostos dos metais do Grupo 1 são solúveis, mas os fosfatos de outros elementos são geralmente insolúveis.

Por isso, os íons Pb^{2+} e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel, e o fosfato de chumbo(II), $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, precipita.

Etapas 2. Escreva a equação iônica simplificada. Os íons Na^+ e NO_3^- são espectadores, logo, podem ser omitidos.

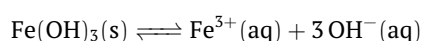


As regras de solubilidade são usadas para prever o resultado das reações de precipitação.

2.4 A dissolução de precipitados

Quando um precipitado se forma durante a análise qualitativa dos íons de uma solução, pode ser necessário redissolvê-lo para identificar o cátion ou o ânion. Várias estratégias podem ser usadas.

Uma estratégia é remover um dos íons do equilíbrio de solubilidade para que o precipitado continue a dissolver ao buscar inutilmente o equilíbrio. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido, como o hidróxido de ferro(III), esteja em equilíbrio com seus íons em solução:

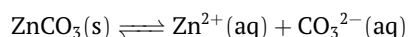


Para dissolver uma quantidade adicional do sólido, é possível adicionar ácido. Os íons H_3O^+ fornecidos pelo ácido removem os íons OH^- convertendo-os em água e mais $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dissolve.

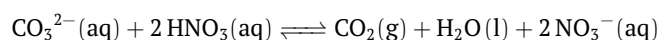
PONTO PARA PENSAR

Os íons prata podem ser dissolvidos a partir de Ag_2O sólido, adicionando-se HNO_3 , mas não HCl . Por que o HCl não pode ser usado?

Muitos precipitados de carbonatos, sulfetos e sulfatos podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido para formar um gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, ZnCO_3 sólido está em equilíbrio com seus íons:

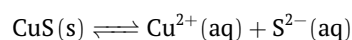


Os íons CO_3^{2-} reagem com ácido para formar CO_2 :

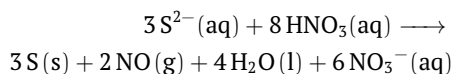


A dissolução de carbonatos por ácido é um resultado indesejado da chuva ácida, que já danificou muitos monumentos históricos de mármore e de pedra calcária – o mármore e a pedra calcária são formas de carbonato de cálcio.

Outro procedimento para remover um íon de uma solução é mudar sua identidade alterando seu estado de oxidação. Os íons de metal em precipitados muito insolúveis de sulfetos de metais pesados podem ser dissolvidos pela oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar. Por exemplo, o sulfeto de cobre(II), CuS , participa do equilíbrio



A adição de ácido nítrico, porém, oxida os íons sulfeto a enxofre elementar:



Essa oxidação complicada remove os íons sulfeto do equilíbrio e os íons Cu^{2+} se dissolvem na forma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Alguns precipitados dissolvem quando a temperatura é alterada, porque a constante de solubilidade depende da temperatura. Essa estratégia é usada para purificar precipitados em um processo chamado de recristalização. A mistura é aquecida para dissolver o sólido e filtrada para remover impurezas insolúveis. Quando a temperatura cai, o sólido precipita novamente e é removido da solução por uma segunda filtração. A formação de íons complexos também pode ser usada para dissolver íons de metais.

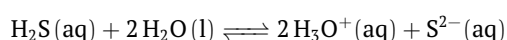
A solubilidade de um sólido pode ser aumentada pela remoção de um de seus íons da solução. Pode-se usar um ácido para dissolver hidróxidos, sulfetos, sulfatos ou carbonatos precipitados. Alguns sólidos podem ser dissolvidos por alteração da temperatura ou formação de um íon complexo.

2.5 A análise qualitativa

A formação de complexos, a precipitação seletiva e o controle do pH de uma solução desempenham um papel importante na análise qualitativa de misturas. Existem muitos esquemas diferentes de análise, mas eles seguem os mesmos princípios gerais. A discussão a seguir ilustra um procedimento simples para a identificação de cinco cátions em laboratório.

Imagine uma solução contendo os íons chumbo(II), mercúrio(I), prata, cobre(II) e zinco. Os cloretos são geralmente solúveis, logo a adição de ácido clorídrico à mistura de sais só provoca a precipitação de alguns cloretos. O cloreto de prata e o cloreto de mercúrio(I) são insolúveis e precipitam. Os íons hidrônio fornecidos pelo ácido não desempenham papel algum nesta etapa. Eles só acompanham os íons cloreto. Neste ponto, o precipitado pode ser separado da solução com o auxílio de uma centrífuga para compactar o sólido e a posterior decantação da solução. A solução contém, agora, os íons cobre(II) e zinco, e o sólido contém PbCl_2 , Hg_2Cl_2 e AgCl .

Sulfetos com solubilidades e produtos de solubilidade muito diferentes podem ser precipitados seletivamente pela adição de íons S^{2-} . Alguns sulfetos de metal (como CuS , HgS e Sb_2S_3) têm produtos de solubilidade muito pequenos e precipitam na presença de traços de íons S^{2-} na solução. Concentrações de S^{2-} adequadas podem ser obtidas pela adição de sulfeto e hidrogênio, H_2S , a uma solução acidificada. A maior concentração de íon hidrônio desloca o equilíbrio



para a esquerda e garante que quase todo o H_2S esteja na forma totalmente protonada e que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos muito insolúveis na presença dos cátions apropriados.

Para confirmar a presença de íons Zn^{2+} na solução que permanece após as duas primeiras etapas, adiciona-se H_2S seguido por amônia. A base remove o íon hidrônio do equilíbrio do H_2S e o desloca no sentido dos íons S^{2-} . A maior concentração de íons S^{2-} provoca a precipitação.

A análise qualitativa envolve a separação e a identificação de íons por precipitação seletiva, formação de complexos e controle de pH.

2.6 A análise quantitativa

Na **análise quantitativa**, o objetivo é determinar a quantidade de cada substância ou elemento presente na amostra. Em específico, na **análise gravimétrica**, que é utilizada no monitoramento ambiental, a quantidade da substância presente é determinada com base na medida da massa. Nessa aplicação, um composto insolúvel precipita, o depósito é filtrado e pesado, e a quantidade de substância em uma das soluções originais é calculada.

[EXEMPLO ANÁLISE QUANTITATIVA]