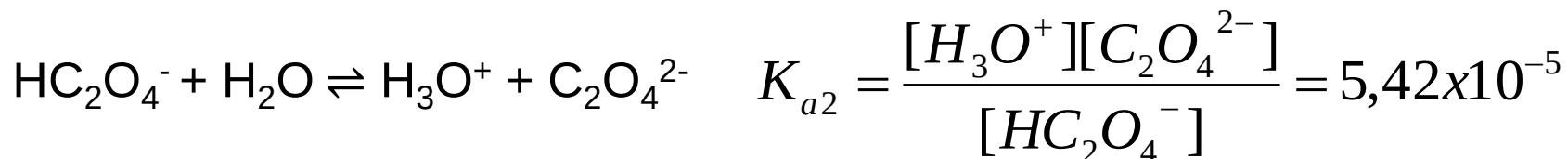
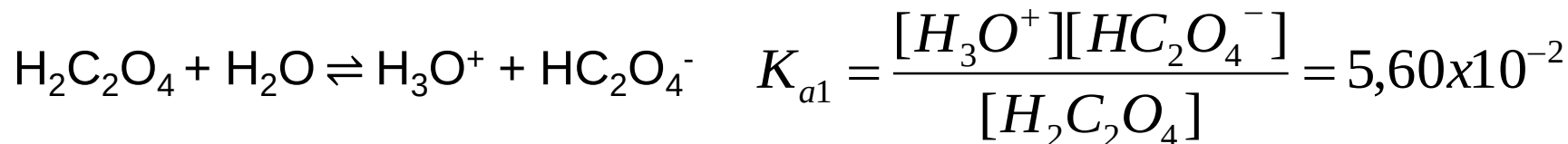
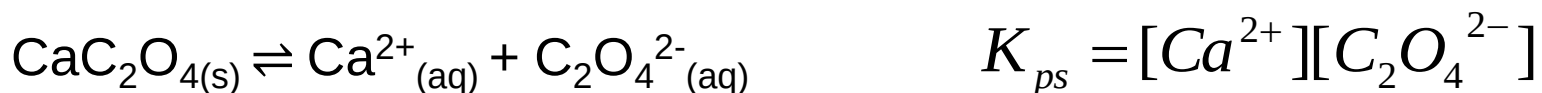


Efeito do pH na solubilidade

Calcule a solubilidade molar do oxalato de cálcio em uma solução que foi tamponada de forma que seu pH seja constante e igual a 4,00. Dado

$$K_{ps} = 1,7 \times 10^{-9}.$$



$$\text{solubilidade} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{BM: } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \text{solubilidade}$$

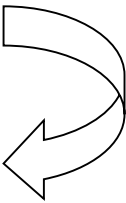
$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_{a2}} = 1,85[C_2O_4^{2-}]$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{K_{a1}} = 3,30 \times 10^{-3}[C_2O_4^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1,85[C_2O_4^{2-}] + 3,30 \times 10^{-3}[C_2O_4^{2-}] = 2,85[C_2O_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]}{2,85} = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

solubilidade 

Exercício

Calcule a solubilidade molar do (a) PbCO_3 e (b) Ag_2S em uma solução tamponada a $\text{pH} = 7,00$.

Separação de íons - controle da [agente precipitante]

Separação de íons baseada em diferenças de solubilidade.

Controle rigoroso da concentração do agente ativo em um nível adequado e pré-determinado (ex: controle de pH da solução com uso de tampões adequados).

É aplicada a reagentes aniônicos nos quais o ânion é a base conjugada de um ácido fraco. Ex: íon sulfeto, íon hidróxido, etc.

Exemplo

O Fe^{3+} e o Mg^{2+} podem ser separados quantitativamente como hidróxidos a partir de uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de cada cátion? Se a separação for possível, que faixa de concentração de OH^- seria permitida? $K_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 2 \times 10^{-39}$ e $K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \times 10^{-12}$.

$K_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \ll K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow$ o que leva a crer que seja provável que ele seja precipitado primeiro a uma concentração baixa de OH^- .

(1) Calcular a $[\text{OH}^-]$ necessária para a precipitação quantitativa do Fe^{3+} .

(2) Calcular a $[\text{OH}^-]$ na qual o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inicia a sua precipitação.

Se $(1) < (2) \rightarrow$ separação é viável e a faixa de concentração de OH^- permitida é definida pelos 2 valores.

Remoção quantitativa?

Vamos considerar a precipitação quantitativa quando todo ferro (menos de 1 parte em 1000 do íon) tenha sido removido da solução.

$$[\text{Fe}^{3+}] \ll 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^{-}]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

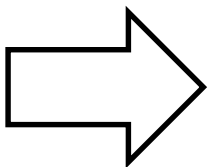
$$[\text{OH}^{-}] = 3 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Quantidade necessária para precipitação quantitativa de Fe^{3+}

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 8,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Quantidade mínima necessária para iniciar a precipitação de Mg^{2+}



É possível separar os 2 cátions mantendo a concentração de OH^{-} entre esses níveis – na prática em torno de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

Exercício

Uma solução contém Ba^{2+} e Ca^{2+} , ambos com concentração $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Adiciona-se NaF sólido em quantidades bem pequenas.

a) Calcule $[\text{F}^-]$ na qual começa a precipitar BaF_2

b) Calcule $[\text{F}^-]$ na qual começa a precipitar CaF_2

c) Qual dos dois sais começa a precipitar primeiro?

d) Qual a concentração do cátion do primeiro sal em solução quando o segundo sal começa a precipitar?

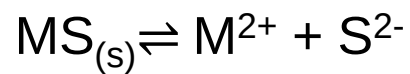
$$K_{\text{ps}} (\text{BaF}_2) = 1,7 \times 10^{-6}; K_{\text{ps}} (\text{CaF}_2) = 3,2 \times 10^{-11}$$

Separação de sulfetos

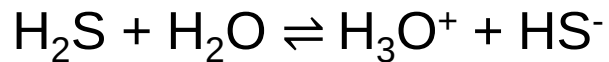
- O íon S^{2-} forma precipitados com os cátions metálicos pesados que apresentam produtos de solubilidade que variam de 10^{-10} a 10^{-90} ou menor.
- A concentração de S^{2-} pode ser variada em uma faixa entre 0,1 a 10^{-22} mol L^{-1} controlando-se o pH de uma solução saturada de H_2S .
- Essas 2 propriedades tornam possíveis inúmeras separações úteis.

Exemplo

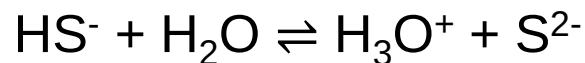
Precipitação de um cátion bivalente M^{2+} a partir de uma solução mantida saturada com H_2S pelo borbulhamento contínuo desse gás na solução.



$$K_{ps} = [M^{2+}][S^{2-}]$$



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$



$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

solubilidade = $[M^{2+}]$

$[H_2S]$ saturada $\cong 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$$0,1 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

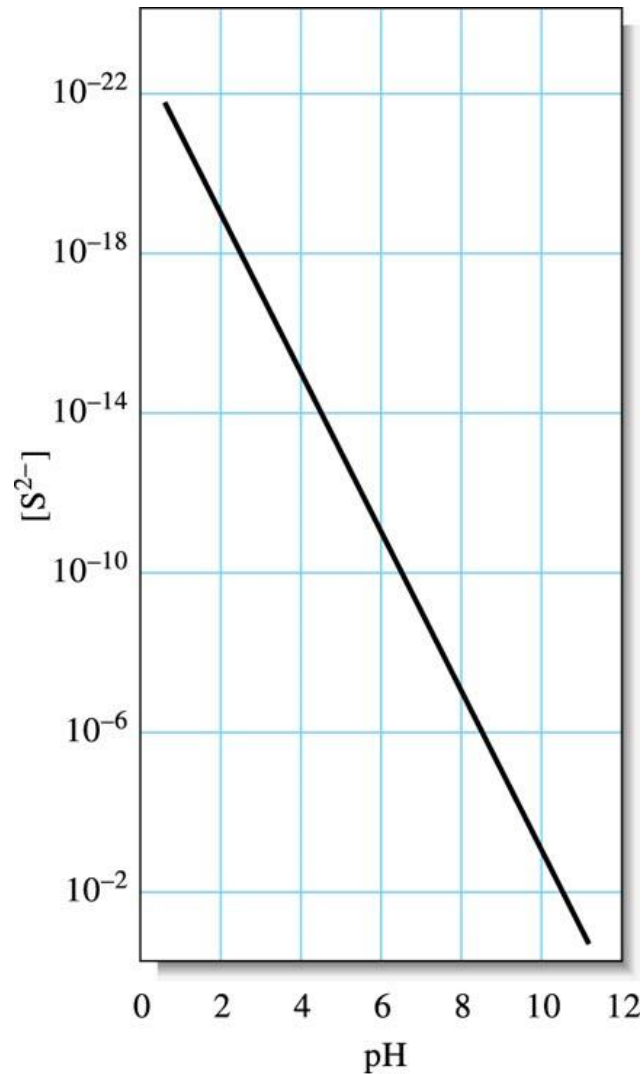
Suposição: $[HS^-] + [S^{2-}] \ll [H_2S] \rightarrow [H_2S] \cong 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$$K_1 = 9,6 \times 10^{-8} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{0,1} \rightarrow [HS^-] = \frac{9,6 \times 10^{-9}}{[H_3O^+]}$$

$$K_2 = 1,3 \times 10^{-14} = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{9,6 \times 10^{-9}} \rightarrow [S^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$K_{ps} = \frac{[M^{2+}] \times 1,2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} \rightarrow [M^{2+}] = \frac{K_{ps} [H_3O^+]^2}{1,2 \times 10^{-22}}$$

Concentração do S^{2-} em função do pH em uma solução saturada de H_2S



Exercício

O sulfeto de cádmio é menos solúvel que o sulfeto de tálio(I). Encontre as condições sob as quais Cd^{2+} e Tl^+ podem, em teoria, ser separados quantitativamente com H_2S em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Dado: $K_{\text{ps}} (\text{CdS}) = 1 \times 10^{-27}$ e $K_{\text{ps}} (\text{Tl}_2\text{S}) = 6 \times 10^{-22}$