

Química Analítica

Aula 8

Solubilidade e precipitação química

Prof. Jan Schripsema

(jan@uenf.br)



Solubilidade

- O termo **solubilidade** se refere à concentração ou à quantidade máxima de uma substância química que pode ser colocada em um solvente para formar uma solução estável.
- Se adicionarmos o suficiente desse sal à água, acabaremos atingindo um ponto em que parte do BaSO_4 se dissolverá e o restante se manterá um sólido em contato com essa solução.



Solubilidade

- Embora algumas substâncias possam se dissolver como moléculas intactas, substâncias iônicas como o BaSO_4 tendem a se dissolver formando íons. Esse processo é conhecido como *dissociação iônica*.



- Independentemente de estarmos lidando com o BaSO_4 ou com alguma outra substância, a solubilidade observada dependerá de fatores como sua estrutura e o solvente em que ela estiver sendo dissolvida.



Precipitação

- Trata-se de um processo que ocorre quando uma porção de uma substância química dissolvida deixa a solução para formar um sólido. Esse processo pode ser ilustrado considerando-se o que acontece quando várias quantidades de BaSO_4 são colocadas em água.
- As figuras que seguem mostram a formação de soluções insaturada e saturada, e a formação de uma solução supersaturada por meio da diferença em solubilidade química que ocorre quando há variação de temperatura.



Precipitação



AgCl Precipitation

<https://www.youtube.com/watch?v=VqINSHMxv1E>

Sodium chloride and silver nitrate

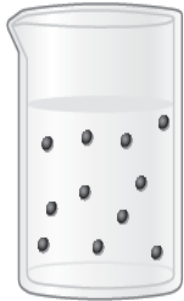
<https://www.youtube.com/watch?v=Aw8kAVq6THM>



Precipitação

Temperatura 1 (T_1)

Solução saturada
ou quase saturada



O soluto dissolvido está
em seu limite de solubilidade
ou um pouco abaixo

Diminuir a temperatura
para produzir um limite
de solubilidade mais baixo



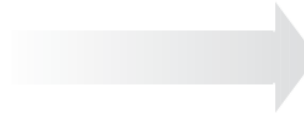
Temperatura 2 (T_2), em que $T_2 < T_1$

Solução
supersaturada



O soluto dissolvido está
acima de seu novo limite
de solubilidade

Parte do soluto
se precipita



Solução
saturada



Após o equilíbrio ter sido
atingido, o soluto dissolvido
está em seu novo limite
de solubilidade



Precipitação

Cristalização

<https://www.youtube.com/watch?v=kaWu0euAdJE>

- Se esse material não dissolvido for um sólido, ele será chamado de **precipitado**.
- Se esse sólido se formar lentamente, o sólido resultante será relativamente puro e terá um alto grau de ordem em sua estrutura.
- Esse tipo de precipitado é chamado de *cristal*, e é criado por meio de um tipo especial de precipitação conhecido como cristalização.



<https://www.gemsociety.org/article/crystal/>



Precipitação

- Se a precipitação ocorrer rapidamente, muitas vezes produzirá pequenas partículas sólidas que têm menor ordem do que os cristais.
- A formação de partículas menores dá origem a uma *dispersão coloidal*, ou 'coloide'.
- Embora haja muitas substâncias úteis que são coloides, a presença de um coloide normalmente não é desejável em um método de análise se o objetivo consiste em coletar esse precipitado para caracterização e medição.



Precipitação

Importância da solubilidade e precipitação em análise química

- Primeiro, ela deve ser pelo menos parcialmente solúvel em uma amostra se visamos detectar ou medi-la nessa amostra.
- Qualquer substância que desejemos colocar em uma solução como reagente deve ser capaz de se dissolver de forma reprodutível e em uma concentração que seja suficiente para nosso propósito.



Precipitação

Importância da solubilidade e precipitação em análise química

- Existem muitos métodos analíticos que usam a capacidade de uma substância em se precipitar a partir de uma solução.
- Pode-se usar a diferença de solubilidade de uma substância química entre dois líquidos ou de dois ambientes químicos para isolar ou analisá-la.
- A técnica de *cromatografia*, é outro método que pode usar as diferenças de solubilidade para separar e analisar várias substâncias em uma amostra.



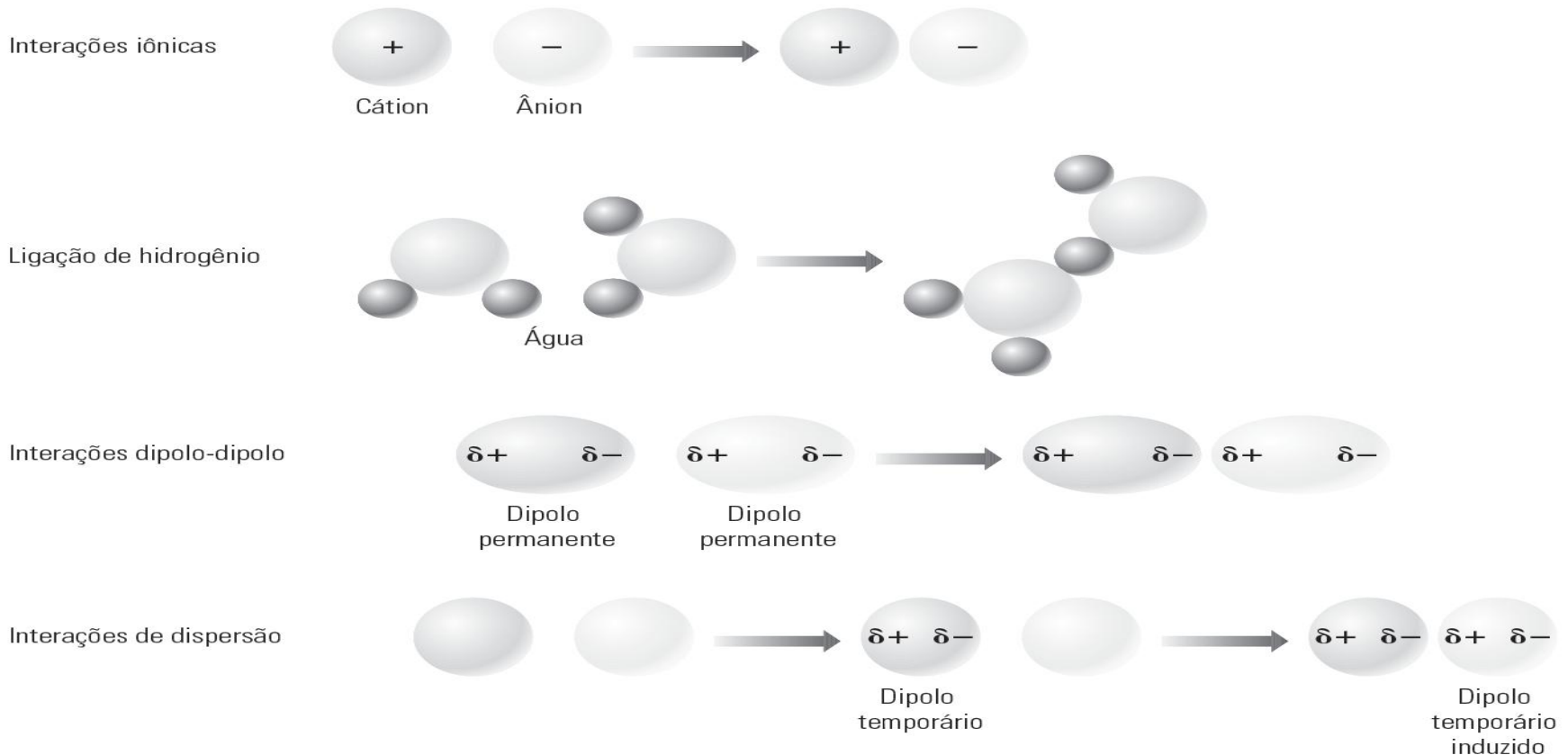
Solubilidade

- Em geral, o processo de colocar uma substância em outra envolve alterar **forças intermoleculares**. São forças não covalentes; são interações eletrostáticas que levam moléculas ou espécies químicas separadas, mas vizinhas, a atraírem-se uma à outra ou se repelirem.
- A formação de uma solução envolve a quebra das interações entre moléculas ou íons individuais no sólido que está sendo dissolvido.



Solubilidade

- Alguns tipos comuns de força intermolecular:



Solubilidade

- Novas forças intermoleculares podem, então, formar-se entre o soluto dissolvido e o circundante.
- Quanto mais fortes forem essas novas forças, mais favorecido será o processo de dissolução do sólido.
- Quanto mais semelhantes forem o solvente e a dissolução química no que se refere a suas interações intermoleculares possíveis, maior será a solubilidade da substância no solvente.



Solubilidade

- Essas observações gerais podem ser resumidas na frase ‘semelhante dissolve semelhante’.
- A estrutura de uma substância química, os tipos de átomo presentes e o arranjo tridimensional desses átomos são o que, em última análise, determinam se um produto é ‘polar’ ou ‘apolar’.
- A medida de polaridade de uma substância é seu momento dipolo, dado em unidades de Debye, ou D.



Solubilidade

- Uma medida de polaridade química intimamente relacionada a essa é a *constante dielétrica*, que serve para calcular momentos dipolo.
- Também é possível classificar substâncias químicas com base em sua polaridade relativa, comparando sua capacidade de dissolução em água *versus* em *n*-octanol.
- A figura a seguir mostra como isso pode ser feito.

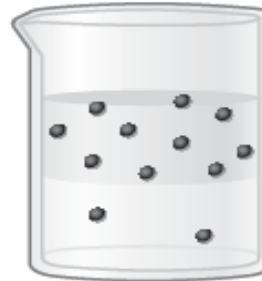


Solubilidade

$$K_{ow} = \frac{[A]_{\text{Octanol}}}{[A]_{\text{Água}}}$$



Soluto apolar



O soluto prefere octanol
valor de K_{ow} alto

Soluto polar



O soluto prefere água
valor de K_{ow} baixo



Solubilidade

- Outra maneira de pensar em solubilidade é no tocante à mudança global de energia.
- Colocar um soluto em um solvente para produzir uma solução dará origem a um sistema menos ordenado, o que significa que a mudança na entropia para a mistura dessas duas substâncias químicas será sempre favorável.
- No entanto, o processo de quebra e formação de novas forças intermoleculares acarretará a variação de energia.



Solubilidade

- **Sólidos moleculares.** A solubilidade de uma substância pode ser expressa em uma variedade de unidades de teor químico.
- O mais comum é que isso seja feito em termos de molaridade (M) ou de massa de soluto por um determinado volume de solvente.
- Também é possível escrever uma reação que mostre a relação entre uma substância química em sua forma sólida e essa substância quando dissolvida em uma solução.



Solubilidade

- Por exemplo: $\text{Glicose} \rightleftharpoons \text{Glicose(aq)}$
- Esse tipo de processo é, por vezes, chamado de *equilíbrio de solubilidade* e pode ser descrito por meio de uma constante de equilíbrio termodinâmico ou de uma constante de equilíbrio baseada em concentração.

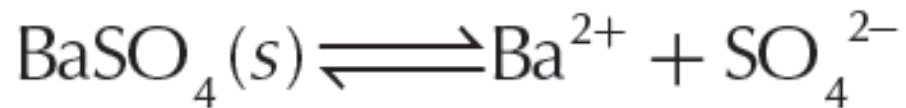
$$K^{\circ} = \frac{a_{\text{Glicose(aq)}}}{a_{\text{Glicose(s)}}} = a_{\text{Glicose(aq)}} \quad (\text{em que } a_{\text{Glicose(s)}} = 1)$$

$$K = \frac{[\text{Glicose}]}{a_{\text{Glicose(s)}}} = [\text{Glicose}]$$



Solubilidade

- **Sólidos iônicos.** Um equilíbrio semelhante ao que vimos para uma substância molecular como a glicose ocorrerá quando dissolvermos parte de um sólido iônico, como, por exemplo, o sulfato de bário, em água.



- Assim como para a glicose, podemos descrever o processo na equação acima para o sulfato de bário usando uma constante de equilíbrio termodinâmico (K°_{ps}), ou uma constante dependente de concentração (K_{ps}).



Solubilidade

$$K_{ps}^o = \frac{(a_{\text{Ba}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}})}{a_{\text{BaSO}_4}}$$
$$= (a_{\text{Ba}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}}) \quad (\text{em que } a_{\text{BaSO}_4} = 1)$$
$$K_{ps} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{a_{\text{BaSO}_4}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

O subscrito 'ps' é utilizado com constantes de equilíbrio para a dissolução/precipitação de um sólido iônico, porque tal constante é muitas vezes chamada de **produto de solubilidade**.



Solubilidade

- Uma forma de usarmos K_{ps} é prever a solubilidade de uma substância iônica.

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

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow 1,08 \times 10^{-10} \text{ M}^2 = [\text{Ba}^{2+}]^2$$

$$\therefore [\text{Ba}^{2+}] = 1,04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

- Essa concentração de Ba^{2+} é baixa demais para causar qualquer dano a seres humanos.



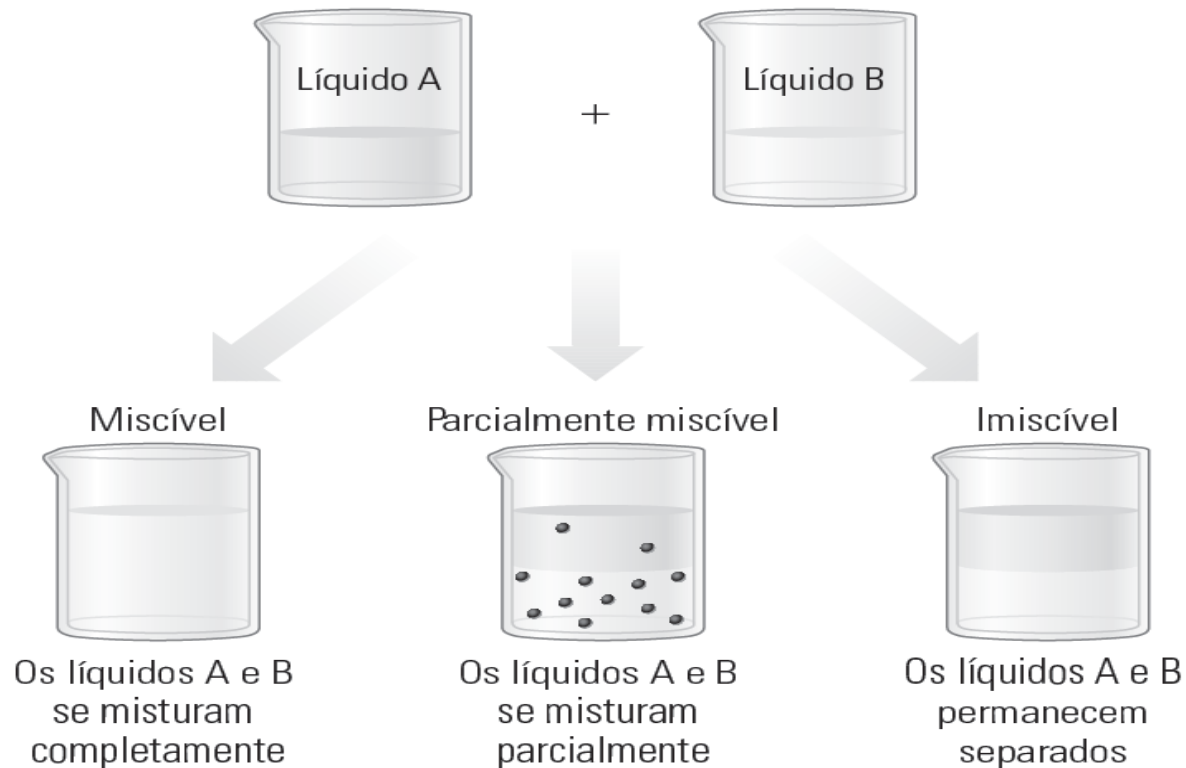
Solubilidade

- De modo que o BaSO_4 insolúvel ministrado a um paciente por raios X vai passar por seu corpo sem se dissolver consideravelmente e entrar na corrente sanguínea.
- Mas, no período que permanecer no estômago e nos intestinos, esse sólido permitirá que os raios X possam visualizar as estruturas desses órgãos e levem à detecção de qualquer anormalidade.



Solubilidade

- **Misturas de líquidos.** Há vários termos usados para descrever até que ponto um líquido se mistura com outro:



Solubilidade

- A solubilidade de um líquido em outro é determinada pelo mesmo tipo de interação intermolecular que afeta a capacidade de um sólido de se dissolver em um líquido.
- Essas interações incluem ligações de hidrogênio, interações iônicas, interações dipolo-dipolo e forças de dispersão.
- Uma situação em que a combinação de dois líquidos não dá uma mistura simples ocorre quando os dois líquidos reagem entre si.



Solubilidade

- **Gases dissolvidos.** Os gases também podem se dissolver em líquidos e formar soluções saturadas.
- A diferença entre o gás como um soluto e um soluto que foi um sólido ou um líquido é a atividade do gás medida por sua pressão.
- *A lei de Henry* serve para descrever a solubilidade de um gás em um líquido

$$C_{\text{soluto}} = K_{\text{H}} P_{\text{soluto}}$$



Solubilidade

- Constantes da lei de Henry para gases diversos em água a 25 °C.

Gás	K_H (mol/L · bar) ^a
O ₂	$1,26 \times 10^{-3}$
N ₂	$6,40 \times 10^{-4}$
CO ₂	$3,34 \times 10^{-2}$
H ₂	$7,80 \times 10^{-4}$
CH ₄	$1,32 \times 10^{-4}$



Solubilidade

- Isso costuma ser feito primeiramente de forma qualitativa misturando-se uma determinada quantidade do soluto desejado com o solvente.
- Para a mistura de um sólido com um líquido, esse processo é acompanhado por um exame da mistura resultante para verificar se há uma mistura uniforme ou qualquer sólido observável que permanece em contato com a solução.



Solubilidade

- Para uma mistura de dois líquidos, uma solução clara, sem camadas visíveis ou turbidez, representa uma mistura miscível.
- Uma abordagem mais quantitativa que funciona com substâncias de alta solubilidade consiste em adicionar uma massa conhecida do soluto a uma quantidade conhecida de solvente, agitar a uma temperatura conhecida até que se atinja o equilíbrio e filtrar qualquer soluto não dissolvido para a medição.



Precipitação

- **Formação de precipitados.** O primeiro passo da precipitação é a **nucleação**, na qual pequenas partículas (ou 'núcleos') da substância precipitante são formadas.
- Esses núcleos atuam como centros sobre os quais mais da substância química desejada pode se acumular para formar partículas maiores.
- A adição lenta de mais moléculas ou de íons a esses núcleos dá origem a um processo concorrente conhecido como **crescimento de cristais**.



Precipitação

- Este, por sua vez, pode produzir um precipitado puro ou mesmo um cristal da substância precipitante.
- No entanto, se a precipitação ocorrer muito rapidamente, haverá muitos núcleos formados e pouco crescimento.
- O resultado nessa segunda situação é um grande número de pequenas partículas de precipitação e talvez até uma indesejável dispersão coloidal.

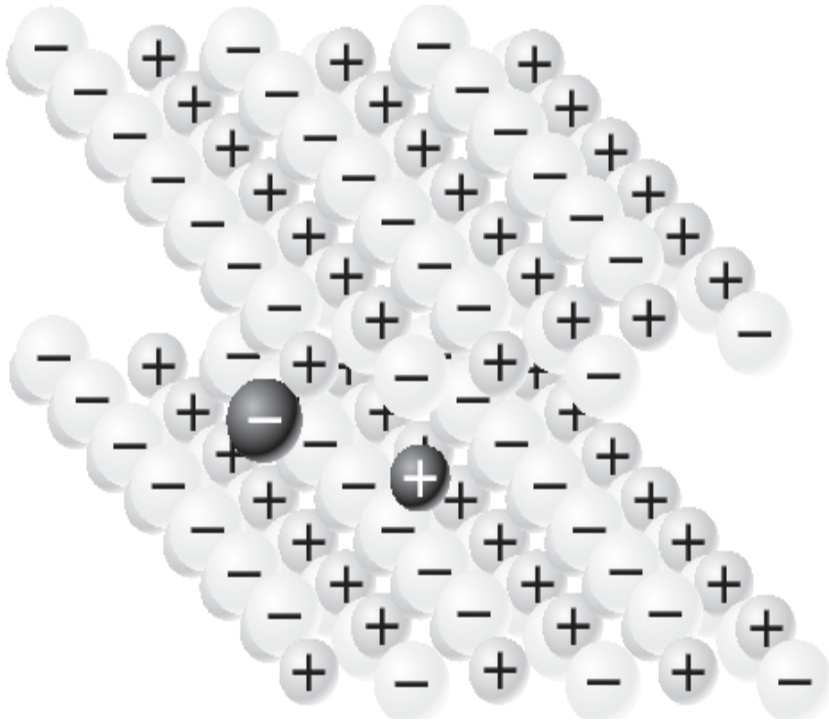


Precipitação

- A consequência disso é que a maneira como uma precipitação se realiza costuma ditar a pureza de um precipitado e a facilidade com que ele é manuseado para aplicação em um método analítico.
- **Problemas durante a precipitação.** Existem várias maneiras pelas quais impurezas podem ser introduzidas em cristais durante o processo de precipitação. Veja as figuras que seguem.



Precipitação



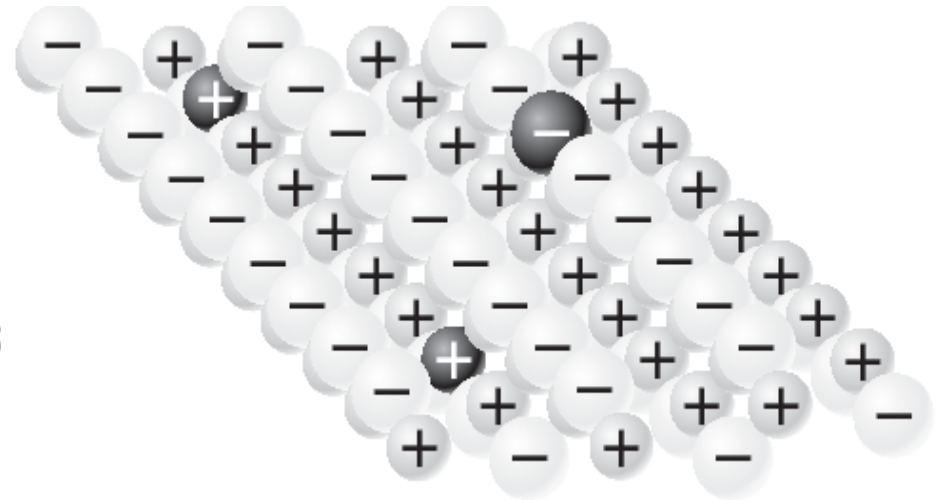
Oclusão: contaminantes são aprisionados dentro de um cristal/precipitado



Precipitação

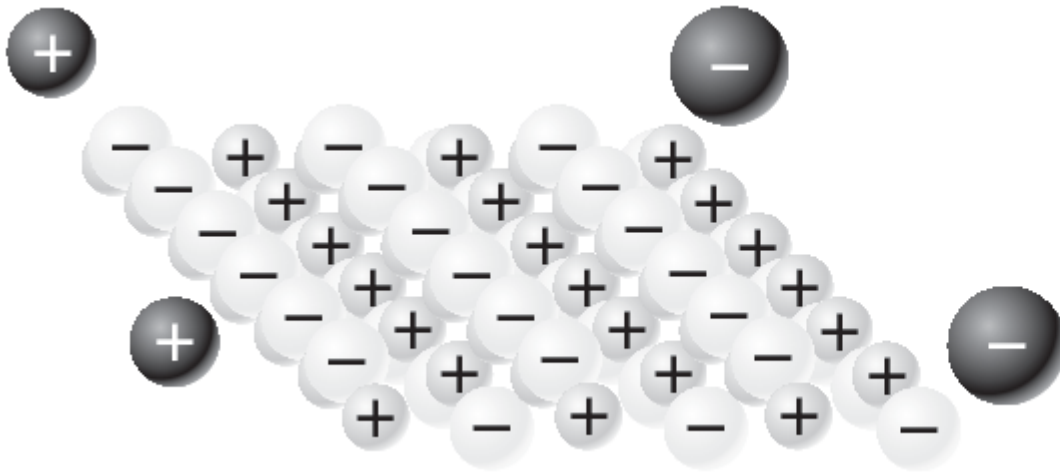
O processo de precipitação

Inclusão: íons contaminantes, com tamanho e carga semelhantes aos dos íons desejados, são incorporados a um cristal/precipitado



Precipitação

O processo de precipitação



Adsorção: contaminantes são atraídos à superfície de um cristal/precipitado



Precipitação

- A presença de íons e outras impurezas na estrutura de um cristal ou de um precipitado em crescimento produz um efeito conhecido como **coprecipitação**.
- Esse efeito leva à presença de íons ou de solventes contaminadores em um precipitante.
- Às vezes também é possível que impurezas sejam coletadas de um precipitado depois de ele ter sido formado, mas ainda permanecem em sua solução original (um efeito conhecido como *precipitação posterior*).



Precipitação

- De modo geral, quando queremos preparar um precipitado o mais puro possível, devemos trabalhar com uma solução diluída.
- Além disso, qualquer agente de precipitação que seja utilizado deve ser adicionado lentamente e sob agitação.
- A solução que está sendo usada para a precipitação também deve ser mantida quente ou morna enquanto o precipitado é formado, bem como por algum tempo após o término da adição de qualquer agente precipitante.



Precipitação

- As técnicas utilizadas para aumentar a pureza de precipitados geralmente envolvem a **reprecipitação**. Nessa abordagem, o precipitado original (que pode conter impurezas) é filtrado do restante da solução original e redissolvido em solvente puro.
- A principal desvantagem desse procedimento é que parte do material almejado no precipitado também se perderá durante o processo de reprecipitação.

Como purificar nitrato de potássio por recristalização

<https://www.youtube.com/watch?v=P0frD2-znIY>



Precipitação

Uso dos produtos de solubilidade para examinar a precipitação

- **Determinando se as precipitações vão ocorrer.** O produto de solubilidade pode ser usado para prever a solubilidade de uma substância iônica em uma solução.
- No entanto, também podemos utilizar valores K_{ps} , e seus produtos iônicos associados, para prever o grau em que uma substância iônica se precipitará a partir de uma solução. Por exemplo,
$$\text{BaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{NaCl}(\text{aq})$$



Precipitação

Uso dos produtos de solubilidade para examinar a precipitação

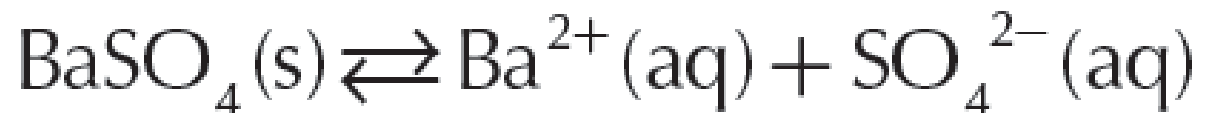
- **Cálculo da extensão da precipitação.** Podemos determinar isso primeiramente utilizando o produto de solubilidade para estimar a concentração de nossa substância iônica que será dissolvida em equilíbrio.
- A seguir, podemos comparar isso com a quantidade total da mesma substância que está inicialmente presente na solução e usar a diferença para determinar o montante que se precipitará.



Precipitação

Efeitos de outras substâncias químicas e reações na precipitação

- **Efeito do íon comum.** O primeiro caso que analisaremos será o de quando há mais de uma fonte para alguns dos íons que formam um sólido iônico.
- Por exemplo, suponha que queiramos determinar a concentração de Ba^{2+} que estará presente em uma solução aquosa saturada com BaSO_4 sólido. A reação envolvida nesse caso é



Precipitação

Efeitos de outras substâncias químicas e reações na precipitação

- Uma concentração igual de Ba^{2+} e SO_4^{2-} estará presente em equilíbrio nessa solução. Inserir essa informação na expressão K_{ps} para esse sólido iônico fornece a seguinte relação para tal situação em equilíbrio.

$$\begin{aligned}\text{Se } [\text{Ba}^{2+}] &= [\text{SO}_4^{2-}]: & K_{ps} &= [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ & & &= [\text{Ba}^{2+}]^2 \\ & & &= [\text{SO}_4^{2-}]^2\end{aligned}$$



Precipitação

Efeitos de outras substâncias químicas e reações na precipitação

- Se tivéssemos de refazer esse experimento, mas dessa vez para saber a concentração de íons bário quando BaSO_4 sólido é dissolvido em uma solução contendo $0,010 \text{ M}$ K_2SO_4 , passaríamos a ter duas fontes de íons sulfato. Isso nos daria uma resposta diferente para a concentração de íons bário.

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}](0,010 \text{ M})$$

ou

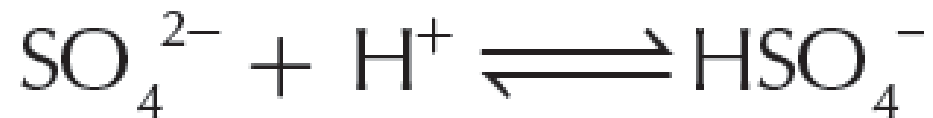
$$[\text{Ba}^{2+}] = K_{ps}/(0,010 \text{ M}) = 1,08 \times 10^{-8} \text{ M}$$



Precipitação

Efeitos de outras substâncias químicas e reações na precipitação

- **Lidando com reações paralelas.** Consideraremos como a solubilidade de sulfato de bário em água se altera em um pH baixo como o encontrado no estômago.



$$K = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = 1,0 \times 10^2$$



Precipitação

Efeitos de outras substâncias químicas e reações na precipitação

- $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ é a concentração total de todas as espécies de sulfato dissolvidas e $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}$ é a fração do sulfato que está realmente presente na forma de SO_4^{2-} .

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} C_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &\approx (0,24) C_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ em pH } 1,5 \end{aligned}$$



Precipitação

Efeitos de outras substâncias químicas e reações na precipitação

- Se substituirmos a equação anterior e o produto de solubilidade conhecido do sulfato de bário ($K_{ps} = 1,08 \times 10^{-10}$) na expressão K_{ps} na equação $K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ e $[Ba^{2+}] = C_{so_4^{2-}}$ podemos calcular o seguinte valor

- para $[Ba^{2+}]$.
$$\begin{aligned} 1,08 \times 10^{-10} &= [Ba^{2+}](0,24) C_{so_4^{2-}} \\ &= [Ba^{2+}](0,24)[Ba^{2+}] \\ &= (0,24)[Ba^{2+}]^2 \\ \therefore [Ba^{2+}] &= 2,1 \times 10^{-5} M \text{ em pH } 1,5 \end{aligned}$$



Literatura

Fonte dos Slides:

Química Analítica e Análise Quantitativa
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

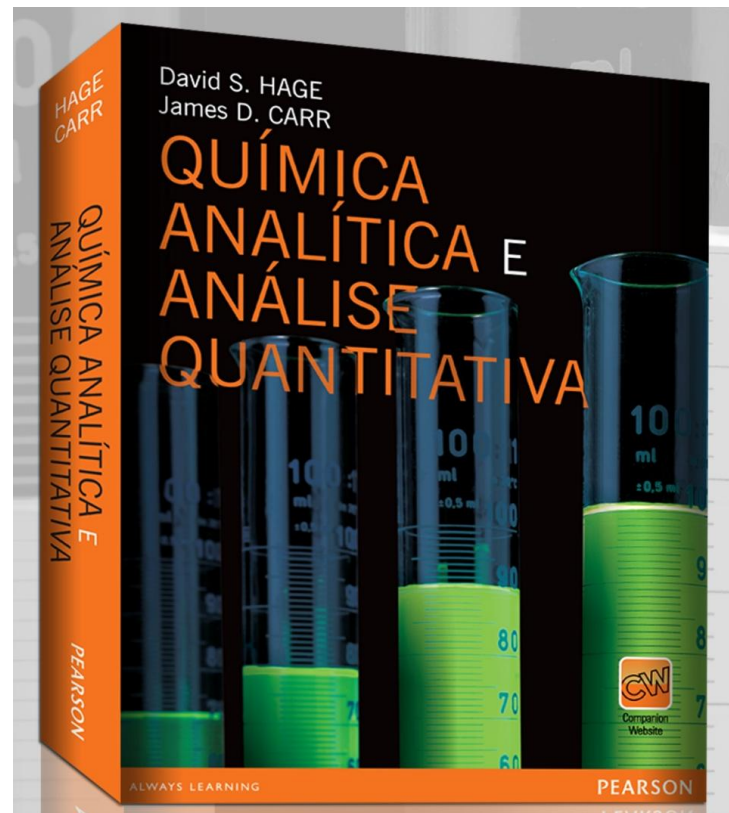
Material Prof. Pedro Silva,
Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



Videos

AgCl Precipitation

<https://www.youtube.com/watch?v=VqINSHMxv1E>

Sodium chloride and silver nitrate

<https://www.youtube.com/watch?v=Aw8kAVq6THM>

Cristalização

<https://www.youtube.com/watch?v=kaWu0euAdJE>

Como purificar nitrato de potássio por recristalização

<https://www.youtube.com/watch?v=P0frD2-znIY>

