



10.20396/chemkeys.v4i00.16099

Química Analítica Básica: As Reações de Precipitação

João Carlos de Andrade *
<u>andradej@unicamp.br</u>
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 28 de janeiro de 2022 Aceito em 14 de fevereiro de 2022

Palavras-chave:

Reação de precipitação Solução saturada Solução supersaturada Precipitação Nucleação Crescimento dos cristais Agregados cristalinos Solubilidade Produto solubilidade

Resumo

Algumas reações químicas podem resultar na formação de substâncias pouco solúveis, gerando o aparecimento de uma outra fase no meio reacional, como um precipitado. A exemplo das demais, essas reações são regidas pelas leis que descrevem os equilíbrios químicos e mostram a possibilidade da coexistência de interações simultâneas. De fato, a simples mudança no pH de uma solução poderá induzir, simultaneamente, a formação (ou dissolução) de precipitados, a formação de complexos e variações nos potenciais de óxido-redução de possíveis pares redox que possam estar envolvidos no sistema químico em observação, até que uma nova situação de equilíbrio seja atingida. Sendo as reações de precipitação muito usadas na separação e purificação de substâncias e em gravimetria, uma das mais antigas técnicas de análise quantitativa, é importante conhecer os fenômenos envolvidos na formação de precipitados.

(CC) BY-NC-SA

Introdução

O principal processo em uma reação de precipitação é a formação de uma fase sólida a partir de uma solução, mas para isso ocorrer é preciso que exista uma solução supersaturada da substância a ser precipitada, em uma certa temperatura T, definida e mantida constante. Como este sistema químico é naturalmente instável nestas condições experimentais, a solução supersaturada tende a provocar a precipitação do excesso de soluto até atingir um novo estado de equilíbrio, que é uma solução saturada. Os processos fundamentais envolvidos em uma precipitação estão relacionados com a nucleação e o crescimento dos cristais.

Admite-se que a precipitação ocorra inicialmente pela agregação mútua de pequenos grupos de íons e/ou moléculas, a chamada *nucleação*. Se este o processo tiver continuidade, mais íons e/ou moléculas serão adicionados aos agregados cristalinos embrionários, provocando naturalmente o crescimento dos cristais. Ao atingirem tamanhos que permitam separá-los por filtração convencional, esses cristais podem se depositar no fundo do frasco de reação, formando uma fase sólida, e esse depósito sólido é chamado de *precipitado*. Por outro lado, se o processo de nucleação resultar apenas na formação de pequenas par-

tículas, com diâmetros médios entre 0,001 e 0,1 μ , o precipitado formado permanecerá em *suspensão* na solução e não será retido pelos filtros convencionais usados em laboratórios. Neste caso, o que se tem é uma *suspensão coloidal* e suas partículas são chamadas de *coloides* [1] A formação de coloides está relacionada essencialmente ao tamanho das partículas do precipitado e esse fenômeno pode ser causa de sérios erros em análises gravimétricas.

Para seguir os temas abordados neste artigo, sugere-se recordar alguns conceitos já abordados e discutidos em textos publicados anteriormente nesta revista [2-6]. Aos interessados em saber mais sobre Termodinâmica Química e Cinética, associados e aplicados aos múltiplos equilíbrios químicos existentes em águas naturais, sugere-se a leitura do texto apresentado por Stumm e Morgan [7], enquanto que aqueles que buscam mais conhecimentos fundamentais sobre reações químicas específicas e suas aplicações quantitativas em Química Analítica a consulta livros de referência na área será muito oportuna [8-10].

A formação dos precipitados

A formação de núcleos (nucleação) a partir de uma solução supersaturada é relativamente difícil de ser observada experimentalmente. Admite-se que a nova fase (o precipitado) comece a se formar quando a solução atingir um certo grau de supersaturação, mas o desenrolar do processo de precipitação como um todo é bastante rápido. Acredita-se que os núcleos sejam formados por alguns pares de íons e que os estágios subsequentes na formação de um precipitado sigam os passos mostrados na Figura 1, mas esta distinção é apenas formal, pois estas etapas podem ocorrer simultaneamente.

Segundo Lieser [11] este processo pode ocorrer pela agregação de moléculas ou íons mediante um processo de nucleação homogênea ou por nucleação heterogênea. Na nucleação homogênea (espontânea), as partículas maiores são formada apenas pela combinação dos íons dissolvidos, sem a participação de outras substâncias, enquanto que no processo heterogêneo a nucleação tem início com a deposição de íons ou moléculas em pequenas partículas de matéria, existentes ou adicionadas ao meio, chamadas de "sementes". O primeiro processo depende da supersaturação relativa da solução, mas o segundo processo independe desta condição.

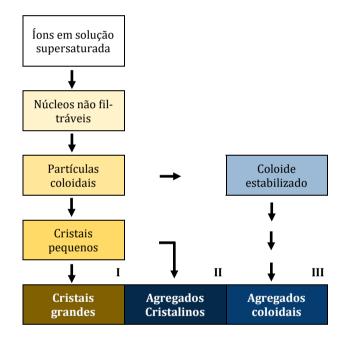


Figura 1. Esquema indicando os possíveis estágios que seriam observados na formação dos três tipos precipitados. A rota I mostra a sequência que ocorreria na formação de um precipitado filtrável, enquanto que a rota II mostra a situação onde o precipitado se formaria até atingir partículas pequenas, mas muito grandes para serem coaguladas. Elas resultariam então em Agregados Cristalinos. Se o processo de cristalização parar ao formar partículas coloidais, é preciso promover a estabilização do coloide antes de se proceder uma eventual filtração (rota III).

No que diz respeito ao crescimento dos cristais, se imagina que os núcleos primários, por não serem estáveis, cresceriam somente até atingirem o tamanho das partículas coloidais com um diâmetro da ordem de 0,001 a 0,1 μ . Daí em diante, ou parariam neste estágio ou continuariam a crescer, até se formarem cristais maiores ou agregados cristalinos. Lieser [11] e Težak [12] mostram dados quantitativos sobre esse assunto ainda controverso.

Sabe-se que o tamanho e o hábito dos cristais dependem das condições experimentais utilizadas no processo de precipitação. Historicamente, o efeito dessas condições sobre o tamanho das partículas foi estabelecido em 1906 pelo químico russo Peter Petrovich von Weymarn (1879-1935 - conhecido e citado como von Weimarn) quando, após investigações semiquantitativas com cerca de 60 sais diferentes, publicou "As Leis da Precipitação" [13]. Desse conjunto de leis resultou a conhecida equação

$$GD=K\frac{(Q-S)}{S}$$

em que

S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio;

Q = concentração dos íons em solução no instante anterior ao da precipitação;

K = constante de proporcionalidade;

(Q-S) = grau de supersaturação e

GD, que é o chamado Grau de Dispersão do sistema.

A relação [(Q - S)/S] é chamada de *grau de supersaturação relativa* e a constante de proporcionalidade, K, depende da natureza do precipitado e de outros fatores como temperatura e viscosidade da solução.

Várias conclusões e considerações práticas podem ser obtidas a partir de uma verificação mais detalhada desta equação. Uma delas indica que quanto maior a concentração dos reagentes, maior é o grau de dispersão e menor o tamanho das partículas. Ora, para de se diminuir o grau de dispersão bastaria provocar a precipitação em condições de alta solubilidade do precipitado mas, para se evitar perdas no processo, o que se faz no laboratório é conduzir o processo de precipitação a partir de uma solução quente, resfriando-a em seguida. O resfriamento faz com que o fator S diminua e que o precipitado seja formado quantitativamente. Note que isso está de acordo com a prática usual em gravimetria em que, para se obter partículas maiores de precipitado, se recomenda que as soluções reagentes, diluídas, sejam misturadas lentamente, a quente e com agitação. A velocidade com que valor de O se aproxima do valor S irá determinar a velocidade de formação do precipitado.

Por outro lado, ainda não há esquemas teóricos que expliquem detalhadamente o complicado processo de precipitação de hidróxidos, uma vez que outras reações químicas também podem ocorrer simultaneamente durante a formação da fase sólida, dependendo do pH, do tempo de contato das fases e de vários outros fatores.

Outros conceitos básicos

Para melhor entender as reações envolvendo a formação de precipitados, três outros conceitos devem ser introduzidos: solubilidade, produto solubilidade e solução saturada.

Segundo a IUPAC, a solubilidade (S) é definida como a composição de uma *mistura* ou de uma *solução saturada* em uma determinada temperatura. Ela pode ser expressa

3

em quaisquer unidades correspondentes a quantidades que denotam composição, como massa, quantidade de matéria, modalidade, fração em massa, fração molar, razão molar etc., e a mistura ou solução pode envolver qualquer estado físico: sólido, líquido, gasoso ou vapor. Simplificando: a *solubilidade* é definida como a quantidade máxima de uma substância, chamada *soluto*, que pode ser dissolvida em um solvente para formar um litro de uma solução saturada, em uma temperatura definida. O soluto e seus íons solvatados estão em equilíbrio em uma solução saturada. Se a quantidade de soluto for definida em termos de massa, tem-se a solubilidade em massa expressa g L-1. Se soluto for definido em termos de quantidade de matéria, ou seja o mol, tem-se a solubilidade molar, expressa em mol L-1.

A Figura 2 descreve as zonas de transição, as condições de saturação, bem como as regiões insaturadas e supersaturadas de algumas soluções salinas. Os valores da solubilidade (em %m/m) para cada ponto de cada linha do gráfico estabelecem os valores de concentração das soluções saturadas do composto correspondente, em função da temperatura. As soluções insaturadas são representadas pelas áreas abaixo das curvas de cada sal, enquanto as áreas acima representam as regiões em que se observam as soluções supersaturadas. A maioria dos sais iônicos apresenta um aumento da solubilidade com a temperatura, mas essa condição não é observada para todos os sais. Por exemplo, na Figura 2, o Ce₂(SO₄)₃ apresenta um comportamento inverso.

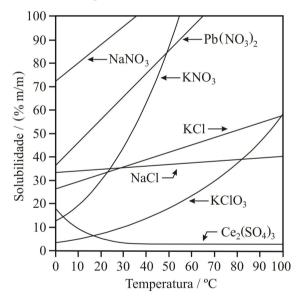


Figura 2. Efeito da temperatura na solubilidade de alguns sais em solução aquosa. Reproduzido de https://www.quora.com/How-does-temperature-affect-the-solubility-of-sodium-chloride. Veja também IUPAC SOLUBILITY DATA SERIES em https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/iupac.aspx

Por outro lado, a constante de equilíbrio de um sólido genérico (iônico) pouco solúvel em um solvente e em repouso é o chamado *Produto Solubilidade* ou *Produto de Solubilidade*. Neste texto esses termos serão usados indistintamente. Considere a reação hipotética:

$$M_zX_y \cdot r(H_2O)_{(s)} = zM_{y+(aq,sat)} + yX_{z-(aq,sat)} + r(H_2O)_{(l)}$$

Matematicamente pode-se escrever que:

$$K_{s}^{o} = \frac{(aM^{y+})^{z}(aX^{z-})^{y}(aH_{2}O)^{r}}{a(M_{z}X_{y}\cdot r(H_{2}O))}$$

em que os parâmetros entre parênteses indicam as atividades das espécies em solução, em termos de mol kg^1 (molal), e K_{s^0} é o Produto Solubilidade extrapolado para força iônica zero. De acordo com a IUPAC [14], essa constante de equilíbrio também pode ser denominada por Ks.

Como esta equação é definida empregando-se o conceito de atividade [2], pode-se escrever que (aM_zX_y) = 1 (sólido puro) e que (aH_2O) =1(líquido puro). Assim, a equação acima se reduz a:

$$K_s^0 = K_s = (aM^{y+})^z (aX^{z-})^y$$

Como a atividade é sempre definida em relação a uma *concentração padrão*, se pode escrever que:

Ks=
$$(aM^{y+})^{z}(aX^{z-})^{y} = \left(\frac{mM^{y+}}{m^{o}M^{y+}}\right)^{z} \cdot \left(\frac{mX^{z-}}{m^{o}X^{z-}}\right)^{y}$$

em que $m^o M^{y+}$ e $m^o X^{z-}$ são as concentrações padrões dos íons M^{y+} e X^{z-} , iguais a 1 mol kg⁻¹ (molalidade). Nestas condições, a constante *Produto Solubilidade* é <u>adimensional</u> [14].

Mas, em uma solução ideal (diluída) em equilíbrio com um sal *pouco* solúvel, o precipitado, além de serem válidas as definições usadas acima, $(aM_zX_y)=1$ (sólido puro) e $(aH_2O)=1$ (líquido puro), pode-se considerar ainda que na solução, $(aM^{y+}) \cong [M^{y+}]$ e $(aX^{z-}) \cong [X^{z-}]$, em mol L^{-1} . Como o líquido sobrenadante geralmente é uma solução iônica diluída de um sal pouco solúvel, as concentrações em mol L^{-1} podem substituir as concentrações em mol L^{-1} podem subst

$$Ks \cong [M^{y+}]^z [X^{z-}]^y$$

sendo Ks = f (Temperatura). Esta equação, a mais utilizada em textos didáticos, tem origem nos trabalhos de Nernst, ao estudar a solubilidade do acetado de prata [15]. Mas estas simplificações são limitadas a alguns poucos sais iônicos (veja a Tabela 1), porque a maioria deles tem solubilidade relativamente alta, forma complexos em solução aquosa ou é sensível à variação do pH do meio.

Como interpretar a equação do Produto Solubilidade? De um modo simples, enquanto o termo $[M^{y+}]^{z} \cdot [X^{z-}]^y$, também chamado de produto iônico (P) for menor que o valor limite dado pelo produto solubilidade (Ks), o soluto permanecerá em solução. Quando o Ks for igual ao produto iônico (P = Ks), tem-se uma solução saturada, na temperatura especificada, e quando o produto iônico for maior que Ks (P > Ks) ocorrerá precipitação do sólido $M_z X_y$, até que o valor P = Ks seja novamente restabelecido. Em consequência, uma solução saturada é definida como aquela que está em equilíbrio com um soluto não dissolvido de mesma composição, sob condições especificadas de temperatura e pressão. Note que até agora apenas sais iônicos

foram mencionados. Mas a *ideia de solubilidade* também se aplica aos compostos moleculares, como por exemplo, uma solução saturada de açúcar.

Tabela 1. Produtos solubilidade para sais que formam somente duas espécies iônicas principais em soluções aquosas diluídas. Reproduzida de Butler [16].

Sais com íons de cargas iguais	pKs∘	Sais com íons de cargas diferentes	pKs∘
AgBrO ₃	4,28	Ag_2SO_4	4,80
$SrSO_4$	6,55	BaF_2	5,76
$AgIO_3$	7,52	$Cu(IO_3)_2$	7,13
$PbSO_4$	7,80	MgF_2	8,18
AgCl	9,75	CaF ₂	10,40
BaSO ₄	9,96	$Mg(OH)_2$	10,74
AgBr	12,28	$Ag_2C_2O_4$	11,30
AgI	16,08	$Pb(IO_3)_2$	12,59

Lembrar que, por definição, pKs°= -logS e que Ks° é o valor do produto solubilidade extrapolado para força iônica zero. Nesse texto os termos Ks e Ks° serão utilizados indistintamente.

Aplicando a equação simplificada do Produto Solubilidade para um sal pouco soluvel M_zX_y , que em solução produza *unicamente* íons M^{+y} e X^{-z} , e considerando S a *solubilidade molar* (mol L^{-1}) desse sal, então os balanceamentos de massa do cátion e do ânion serão:

$$[M^{y+}] = zS$$
 $e[X^{z-}] = yS$

Substituindo-os na expressão do produto solubilidade:

$$Ks = (zS)^z (yS)^y$$

de modo que, conhecendo-se Ks, z e y, é possível calcular a solubilidade molar do sal.

Os sais de prata são muito utilizados como exemplos para ilustrar o emprego dessas variáveis, em especial o cloreto de prata:

$$AgCl(s) = Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

sendo que Ks = [Ag+] [Cl-]. Em um litro de uma solução saturada de AgCl pode-se escrever que as concentrações de íons prata e de íons cloreto são:

$$[Ag^{+}] = S \text{ mol } L^{-1} e \quad [Cl^{-}] = S \text{ mol } L^{-1}$$

De onde se obtém a equação:

$$S=\sqrt{Ks}$$

Mas, é preciso compreender bem a relação entre o *produto solubilidade* e a *solubilidade*. Observe os valores de pKs para os sais AgCl, AgBr e AgI na Tabela 1. Considerando esses dados e o exemplo acima, pode-se inferir que quanto menor o valor do Ks, menor a solubilidade. Caso alguém extrapole esse raciocínio, poderá concluir que os sais com

menores Ks *sempre* precipitariam primeiro. Mas isso não é correto, como se mostra a seguir.

No clássico exemplo em que uma solução contendo íons prata (provenientes de um sal solúvel de prata) é adicionada, aos poucos e sob agitação, a uma outra solução contendo uma mistura de íons cloreto e cromato (provenientes de sais solúveis de cloreto e de cromato) de mesma concentração, por exemplo, C= 0,1 mol L-1, pergunta-se: qual sal de prata precipitaria primeiro: AgCl ou Ag₂CrO₄?

Verifica-se que os produtos solubilidade desses sais são $Ks(AgCl) = 1,78 \times 10^{-10}$ e $Ks(Ag_2CrO_4) = 1,90 \times 10^{-12}$ (Tabela 1). Usando esse valores e desconsiderando-se os problemas de hidrólise que envolvem os íons cromato [7,16,17], é possível calcular as solubilidades desses sais nessas condições experimentais. Pelas definições de balanceamento de massa, para o AgCl, pode-se escrever que $[Ag^+] = S \mod L^{-1}$ e $[Cl^-] = 0,1 \mod L^{-1}$, de modo que:

$$Ks = [Ag^+][Cl^-] = 1,78 \times 10^{-10} = S \times 0,1$$

Daí verifica-se que a solubilidade do cloreto de prata nesse meio é:

$$S = 1.78 \times 10^{-9} \text{ mol } L^{-1} = S(AgCl) = [Ag^+]$$

indicando que o cloreto de prata precipita assim que essa condição for atingida.

Por outro lado, refazendo o mesmo raciocínio para o sal cromato de prata:

$$Ag_2CrO_4 = 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

em que os balanceamento de massa seriam $[Ag^+] = 2S$ e $[CrO_4^{2-}] = 0,1$, obtém-se:

$$Ks = [Ag^{+}]^{2}[CrO_{4}^{2-}] = 1,90 \times 10^{-12} = (2S)^{2} \times 0,1$$

$$S = 2.18 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1} = S(Ag_2CrO_4)$$

Ou seja, o cromato de prata deve começar a precipitar assim que a concentração de prata no meio reagente atingir $4,36 \times 10^{-6} \, \text{mol L}^{-1}$.

Como neste caso [Ag+] é a concentração de prata necessária para iniciar qualquer processo de precipitação, <u>então o AgCl precipitará primeiro</u>, <u>mesmo possuindo o maior Ks</u>. Sendo assim, a afirmativa de que "os sais com Ks menores precipitam primeiro" não é correta. De fato, ela é válida apenas para <u>sais de mesma estequiometria</u>. Esses conceitos são importantes porque são usados para descrever as precipitações fracionadas, um procedimento muito útil na eliminação de interferências em gravimetria.

Essa informação também é importante para se verificar a possibilidade de se realizar uma separação quantitativa usando precipitação fracionada. Em princípio, uma separação quantitativa por precipitação fracionada ocorre somente quando *pelo menos 99,9% de uma das espécies* já precipitou *mas a outra ainda permanece em solução*.

O intervalo de concentração observado entre o início da precipitação da espécie menos solúvel e o início da precipitação da espécie mais solúvel é o intervalo útil de concentração do precipitante. É claro que esta é apenas uma situação ideal pois, na prática, podem ocorrer muitos outros fenômenos colaterais, como por exemplo a coprecipitação. Mas esse tema será abordado em outra ocasião.

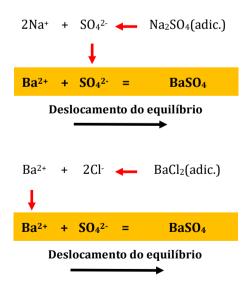
Exercício:

Considere uma solução contendo uma mistura de sais de bário e cálcio, totalmente solúvel, com uma concentração individual de 1,00 x 10^{-2} mol L⁻¹. Pergunta-se: em qual intervalo de concentração de íons sulfato deverá ocorrer a separação quantitativa dos íons bário dos íons cálcio? Considere para fins de cálculos que Ks(BaSO₄)=1,0x10⁻¹⁰ e que Ks(CaSO₄)=1,0x10⁻⁵. Use uma planilha eletrônica e mostre a solução gráfica para esse problema.

Outros fatores importantes em uma precipitação

O que acontece em uma solução saturada de um sal iônico se, por qualquer razão, a concentração dos cátions ou dos ânions em solução for alterada por adição de um sal solúvel, contendo o cátion ou o ânion do sistema principal? Essas situações estão ligadas diretamente ao conceito do *efeito do íon comum*, efeito sentido pelo sistema como um todo quando, por qualquer razão, a concentração dos cátions ou dos ânions do sistema principal for alterada.

Exemplificando: o que aconteceria se forem adicionados íons sulfato, ex.: na forma de sulfato de sódio, ou íons bário, ex.: na forma de cloreto de bário, à uma solução saturada de sulfato de bário, como indicado nos quadros ilustrativos mostrados abaixo?



Esta ação leva a uma diminuição da solubilidade do sal estudado (BaSO₄), porque o produto iônico ultrapassa o produto solubilidade, gerando instabilidade ao sistema químico original. Usando representações gráficas dos equilíbrios iônicos [4], é possível prever esse efeito. De fato, como ilustrado na Figura 3, a solubilidade do sulfato

de bário diminui se a uma solução saturada desse sal forem adicionados íons sulfato (ex.: sulfato de sódio) ou íons bário (ex.: cloreto de bário).

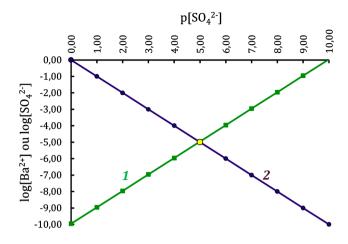


Figura 3. Variação da solubilidade em uma solução saturada de sulfato de bário, pela adição de sulfato de sódio. Cálculo efetuado com planilha eletrônica, considerando pKs(BaSO₄) = 9,96 (Tabela 1) e desprezando-se a possibilidade de hidrólise dos íons sulfato. *1-Linha verde*: íons Ba^{2+;} *2-Linha roxa*: íons sulfato. O ponto central, *em amarelo*, indica a solubilidade do sulfato de bário em água (S=1,05x10⁻⁵ mol L⁻¹).

Exercício:

Calcule analiticamente os valores das solubilidades mencionadas na legenda da Figura 3.

Este mesmo tipo de gráfico pode ser usado para descrever o comportamento de diferentes compostos iônicos poucos solúveis em função da concentração de um íon comum, como mostra a Figura 4. Neste exemplo, também foram utilizados os dados listados na Tabela 1 para prever o comportamento de alguns sulfatos em função da variação da concentração do ânion.

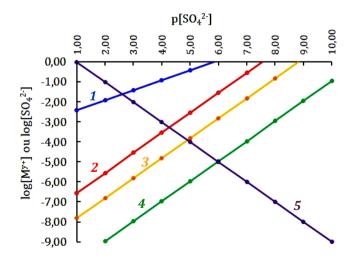
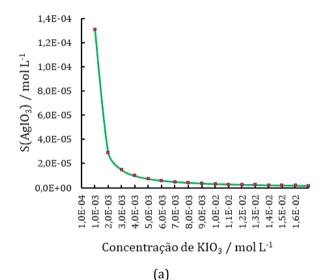


Figura 4. Variação da solubilidade de alguns íons em solução, pela adição de uma solução contendo íons sulfato. Cálculos efetuados usando uma planilha eletrônica. Legenda: *1-Linha azul*: íons Ag+; *2-Linha vermelha*: íons Sr²⁺; *3-Linha amarela*: íons Pb²⁺; *4-Linha verde*: íons Ba²⁺; *5-Linha roxa*: íons sulfato.

Exercício:

Explique a inclinação diferente da reta que descreve o comportamento dos íons prata na Figura 4.

A adição de uma solução de iodato de potássio (KIO₃) à uma solução saturada de iodato de prata (AgIO₃) provoca, como esperado, uma sensível diminuição da solubilidade do iodato de prata, por efeito do íon comum. Isso é visível ao se observar a Figura 5a. Entretanto, quando sais quimicamente inertes, tais como KNO₃ e KClO₄, são adicionados à esta mesma solução saturada em equilíbrio, o que se observa é um efeito contrário e uma variação bem mais suave sobre a solubilidade do sal. A Figura 5b mostra os resultados obtidos experimentalmente por Kolthoff e Lingane [18] ao adicionarem quantidades crescentes de KNO₃ a uma solução saturada de iodato de prata. Este é o chamado *efeito salino*, que permite o uso desses sais inertes para o ajuste da força iônica do meio em medidas físico químicas.



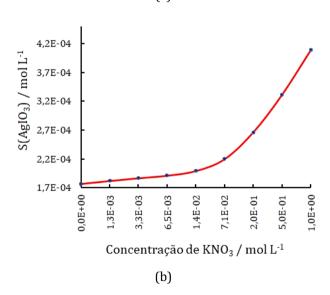


Figura 5. Os efeitos do íon comum (KIO_3 – Figura 5a) e do efeito salino (adição de um sal inerte, KNO_3 – Figura 5b) sobre a solubilidade do iodato de prata. A variação da solubilidade do $AgIO_3$ em função da adição o íon comum foi calculada considerando o valor do seu pKs listado na Tabela 1. O gráfico da variação da solubilidade pela ação nitrato de potássio foi construído a partir dos dados da literatura [18].

Introduzindo mais complicações.....

A possibilidade de ocorrência de reações químicas com equilíbrios simultâneos em um sistema pode alterar as condições de precipitação de um sal. Não faltam sistemas químicos complicados que, geralmente, são os casos mais comuns na natureza. Como visto acima, estas complicações podem ser causadas não só por variações no pH do meio e por influência do íon comum, mas também pela formação de complexos. Caso a força iônica tenha que ser considerada, os cálculos serão ainda mais complicados [2].

Ao contrário do que se discutiu acima, algumas vezes observa-se que a solubilidade de uma solução saturada de um sal iônico pode aumentar ao se adicionar um íon comum. Isso pode ocorrer quando moléculas e/ou íons simples se ligam a um ou mais átomos de metal para formar o que se costuma chamar de "compostos complexos", ou simplesmente de "complexos". Essa classe de compostos, mais apropriadamente chamada de "compostos de coordenação", é um tema muito estudado em Química Inorgânica e de fundamental importância em Química Analítica e em áreas à ela associadas. Em virtude da sua extensão, ainda não não se abriu discussões sobre isso na série de artigos "Química Analítica Básica", mas é preciso abrir um pequeno parênteses para introduzir esse tema antes de se dar prosseguimento ao presente texto.

Os complexos podem ser iônicos ou covalentes, sendo que a teoria de ácidos e bases de Lewis [2] pode ser usada para explicar o que ocorre em solução. Vários exemplos poderiam ser usados para ilustrar esta situação, mas um em particular chama a atenção. Trata-se do efeito da concentração dos íons iodeto na solubilidade do iodeto de chumbo, em uma solução saturada de PbI₂, usado por Harris [19] para ilustrar esses fenômenos.

Neste caso, simplificadamente, os ácidos de Lewis (íons Pb²+ ou grupamentos contendo íons Pb²+ ligados a íons iodeto) aceitam elétrons de bases de Lewis (íons iodeto), para formar compostos complexos chamados *adutos*. Os íons Pb²+ são chamados de *átomos centrais* e os íons iodeto são chamados de *ligantes*. O leitor deve recordar que essa matéria já foi abordada anteriormente [2], onde se explica que"o caráter das ligações iônicas e covalentes pode variar entre extremos, puramente iônica ou puramente covalente. Mas, na prática, todas as ligações iônicas possuem algum caráter covalente. Como o cátion "atrai" os elétrons do ânion, a nuvem eletrônica deste fica distorcida, de modo que, quanto maior for essa distorção, maior o caráter covalente da ligação iônica."

Assim, nesse caso, os íons iodeto em excesso na solução podem atuar como íon comum e/ou como agente complexante. Os equilíbrios envolvidos podem ser descritos em uma forma linear como:

Reação de precipitação: $Pb^{2+} + 2I^{-} = PbI_2$ (pptado)

$$Ks = [Pb^{2+}][I^{-}]^{2} = 7.9x10^{-9}$$

cuja reação é governada pela sua constante, o produto solubilidade.

Por outro lado, há de se considerar também as reações de complexação, que são governadas por suas constantes de reação. Novamente abre-se um parênteses para esclarecimentos. As constantes de formação (K) envolvendo íons complexos são definidas considerando as reações em *etapas sequenciais*, como se vê abaixo:

$$\begin{aligned} M + X &= MX & K_1 &= \frac{MX}{M \ X} \\ MX + X &= MX_2 & K_1 &= \frac{MX_2}{MX \ [X]} \\ & \vdots \\ & \vdots \\ MX_{n-1} + X &= MX_n & K_n &= \frac{MX_n}{MX_{n-1} \ X} \end{aligned}$$

mas, se for escrito na forma indicada a seguir:

$$M+X=MX \qquad \beta_1 = \frac{MX}{M \ X} = K_1$$

$$M+2X=MX_2 \qquad \beta_2 = \frac{MX_2}{M \ [X]^2}$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$M+nX=MX_n \qquad \beta_n = \frac{MX_n}{M \ X^n}$$

o sistema é descrito por suas *constantes de formação glo-bais* (ou cumulativas).

Note que as constantes K e β estão relacionadas entre si [20], de modo que β_n = $K_1\cdot K_2\cdot K_3\cdot K_4...\ K_n$.

Descrevendo-se o sistema pelas suas *constantes de forma*ção globais, os seguintes equilíbrios devem ser considerados:

$$\mathbf{Pb^{2+} + I^{-} = PbI^{+}}$$

$$K_{1} = \beta_{1} = \frac{[PbI^{+}]}{[Pb^{2+}][I^{-}]} = 1,0x10^{2}$$

$$\mathbf{Pb^{2+} + 2I^{-} = PbI_{2(aq)}}$$

$$\beta_{2} = \frac{[PbI_{2}(aq)]}{[Pb^{2+}][I^{-}]^{2}} = 1,4x10^{3}$$

$$Pb^{2+} + 3I^{-} = PbI_{3}^{-}$$

$$\beta_{3} = \frac{[PbI_{3}^{-}]}{[Pb^{2+}][I^{-}]^{3}} = 8.3 \times 10^{3}$$

Pb²⁺ + 4I⁻ = PbI₄²⁻
$$\beta_4 = \frac{[PbI_4^{2-}]}{[Pb^{2+}][I^-]^4} = 3.0 \text{x} 10^4$$

em que $PbI_2(aq)$ é um par iônico[2]. Note que esta espécie $PbI_2(aq)$ <u>não</u> é o precipitado, mas moléculas de PbI_2 dissolvidas na solução saturada.

A concentração total das espécies contendo chumbo em solução determina a *solubilidade* do iodeto de chumbo, uma vez que a concentração dos íons iodeto é a variável do sistema. Para realizar este cálculo, basta considerar o balanceamento de massa envolvendo todas es espécies solúveis de chumbo, que é dada pela equação

$$[Pb_{tot}]_{(aq)} = [Pb^{2+}] + [PbI^{+}] + [PbI_{2}(aq)] + [PbI_{3}^{-}] + [PbI_{4}^{2-}]$$

Usando as constantes de formação globais dos equilíbrios, pode-se mostrar a variação da solubilidade do iodeto de chumbo em função da concentração de iodeto. O comportamento do sistema para concentrações do iodeto variando entre 1,0 x 10^{-3} mol L-¹ e 10 mol L-¹ é mostrada no gráfico abaixo (Figura 6). Note que para concentrações mais baixas de iodeto, a solubilidade do PbI₂ é governada (diminuída) pelo efeito do íon comum, enquanto que para concentrações mais altas, a influência das complexações é preponderante e faz aumentar a solubilidade do PbI₂. Esses cálculos são aproximados, pois não se considerou a variação da força iônica do meio reagente.

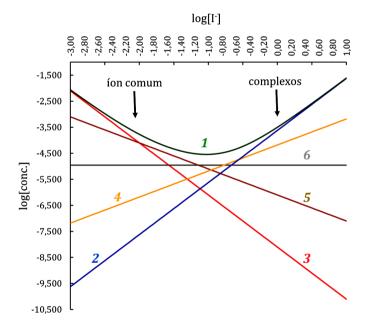


Figura 6. Variação da solubilidade do iodeto de chumbo, em função da concentração dos íons iodeto em solução. Cálculos efetuados com planilha eletrônica, usando dados da literatura [19]. *1-Linha verde:* [Pbtotal]; *2-Linha azul:* [PbI₄²⁻]; *3-Linha vermelha:* [Pb5²⁺]; *4-Linha amarela:* [PbI₃-]; *5-Linha marrom:* [PbI+]; *6-Linha cinza:*[PbI₂(aq)]. Note que, realmente, a região à esquerda da curva é governada pelo efeito do íon comum, enquanto que à direita prevalece a formação de complexos.

Exercício

Construa uma planilha com os dados do problema e refaça a este gráfico.

Note que todos os múltiplos equilíbrios ocorrem ao mesmo tempo e que a concentração total de íons chumbo ($[Pb_{tot}]_{(aq)}$) em solução <u>é única e satisfaz a todos os equilíbrios simultaneamente</u>.

Referências

- [1]- **Jafelicci Jr. M, Varanda LC.** O mundo dos coloides, Química Nova na Escola, 1999, 9: 9-13.
- [2]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: equilíbrios iônicos em solução aquosa. Rev. Chemkeys [Internet], 2009, 9(3), 13 pp.

Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/ index.php/chemkeys/article/view/9647

doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9647

[3]- **Andrade JC de, Alvim TR.** Aplicações dos fundamentos da análise qualitativa. Rev. Chemkeys [Internet], Campinas, SP, 2009, (11), 17 pp.

Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/ index.php/chemkeys/article/view/9830

doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9830

[4]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: representações gráficas dos equilíbrios iônicos. Rev. Chemkeys [Internet], Campinas, SP, 2019, v1:e019002, 10 pp.

Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/10014

doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.10014

[5]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: generalizando os conceitos de ácidos e bases. Rev. Chemkeys [Internet], Campinas, SP, 2019, v1:e019003.

Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/ index.php/chemkeys/article/view/12359

doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.12359

[6]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: equilíbrios de óxido-redução. Rev. Chemkeys [Internet]. Campinas, SP, v2: e020004, 2020, 10 pp. Disponível em:

https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkevs/article/view/14771

doi: 10.20396/chemkeys.v2i..14771

- [7]- **Stumm W, Morgan JJ.** Aquatic Chemistry An Introduction Emphasizing Chemical Equilibrium in Natural Waters, 2nd ed. John Wiley & Sons, Cap.2, 1981.
- [8]- **Vogel AI.** Análise Química Qualitativa, Editora Mestre Jou, São Paulo, SP, 1981, 665 pp.
- [9]- **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., Rio de Janeiro, 1992, 712pp.
- [10]- **Harris DC.** Análise Química Quantitativa, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A., Rio de Janeiro, RJ, 2008, 868 pp.
- [11]- **Lieser KH.** Steps in Precipitation Reactions, Angew. Chem. Internat.. Ed., 1969, 8: 188-202.
- [12]- **Težak B.** 75 Years of Study in the Precipitation, Crystallization, Coagulation, and Flocculation in Ionic Solution A Partisan Review, Croat. Chem. Acta 1976, 48: 391-421

- [13]- **Von Weimarn PP.** The Precipitation Laws, Chem Rev., 1926, 2: 217-242.
- [14]- Gamsjäger H, Lorimer JW, Scharlin P., Shaw DG. Glossary of Terms Related to Solubility (IUPAC Recommendations 2008), Pure Appl. Chem., 2008, 80: 233–276. doi:10.1351/pac200880020233
- [15]- **Nernst W.** Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, Z. Physik. Chem. 1889, 4: 372-383 (https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0423), apud **Butler JN.** Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., p.204, 1964.
- [16]- **Butler JN.** Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., p.175, 1964.
- [17]-**Andrade JC de.** Química analítica básica: a escolha da titulação redox. Rev. Chemkeys [Internet]. Campinas, SP, v3:e021005, 2021, 13 pp.

Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/15992

doi:10.20396/chemkeys.v3i00.15992

- [18] **Kolthoff IM, Lingane J.J.** The Solubility and Activity Coefficient of Silver Iodate in Potassium Nitrate Solutions. The Standard Potential of the Silver-Silver Iodate Electrode, J. Phys. Chem., 1938, 42:133-140.
- [19]- Referência [10], p.115-116.
- [20]- **Muthaiah S, Bhatia A, Kannan M.** Stability of Metal Complexes, IntechOpen Open Access Books, 2020, p.1-18. doi: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90894

Referências Suplementares

Soustelle M. Ionic and Electrochemical Equilibria, IN: Chemical Thermodynamics Set, Volume 6, John Wiley & Sons, Inc., 2015, 283 pp.

Meighan M. Determining the Solubility Product of Fe(OH) 3: An Equilibrium Study with Environmental Significance. J. Chem. Educ., 2008,85: 254-255.

Koga N, Matsuda Y, Tanaka, H. 443 An Experimental Approach to the Precipitation Reaction of Basic Zinc Carbonate. Chem. Educator 2005, 10: 440-443.

Nigretto JM. Evaluating Solubility of Sparingly Soluble Diprotic Acid Salts. J. Chem. Educ. 2001, 78: 631-633.

Van Der Sluys WG. The Solubility Rules: Why Are All Acetates Soluble? J. Chem. Educ. 2001, 78: 111-115.

Letcher TM, Battino R. An Introduction to the Understanding of Solubility. J. Chem. Educ. 2001, 78: 103-110.

Clark RW, Bonicamp JM. The Ksp–Solubility Conundrum. J. Chem. Educ. 1998, 75: 1182-1185.