

### Lista - Equilíbrio de precipitação/solubilização - resolvida

Observação: Considere meio aquoso e temperatura de 25 °C para todos os exercícios, exceto quando outras condições forem especificadas.

1) Um aluno pesou 10,0000 g de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio), cuja densidade é 2,71 g/cm<sup>3</sup>, numa balança analítica e transferiu quantitativamente (sem perda de massa) para um recipiente que continha 1,0 L de água, a 25 °C. Depois de agitar bem, percebeu visualmente que o sólido solubilizou muito pouco, pois o sólido decantou no fundo do recipiente. De maneira cuidadosa, para evitar perda de massa, ele filtrou o sistema, secou e pesou o material retido no filtro. O valor da massa do material retido no filtro foi 9,9907 g.

a) Qual a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  (em g/L e mol/L)?

b) Qual o  $K_{ps}$  do  $\text{CaCO}_3$ ?

c) O que aconteceria se a massa de 10,0000 g de  $\text{CaCO}_3$  fosse adicionada a 1,0 L de HCl 1,0 mol/L? Escreva a reação.

**Resp.:**

a) A solubilidade se refere à quantidade máxima de um soluto, que pode ser dissolvido em um solvente, a uma dada temperatura.

O experimento realizado permite determinar experimentalmente quanto de  $\text{CaCO}_3$  não solubilizou, ou seja, 9,9907 g. Portanto, a diferença entre o quanto foi adicionado (10,0000 g) e o quanto não solubilizou corresponde à massa de  $\text{CaCO}_3$  que solubilizou.

Massa molar do  $\text{CaCO}_3 = 100,1 \text{ g/mol}$ .

$$S = \frac{(10,0000 - 9,9907) \text{ g}}{1,0 \text{ L}} = 0,0093 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (9,3 \cdot 10^{-5})^2 = 8,65 \cdot 10^{-9}$$

c) Ocorreria a total solubilização do  $\text{CaCO}_3$



10,0000 g  $\text{CaCO}_3$  corresponde a ~0,1 mol de  $\text{CaCO}_3$ . Pela estequiometria da reação, será gerado 0,1 mol de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , que corresponde a 4,4 g de  $\text{CO}_2$ .

2) Uma solução saturada de fluoreto de magnésio,  $\text{MgF}_2$ , contém  $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  de  $\text{MgF}_2$ . Qual o  $K_{ps}$  do  $\text{MgF}_2$ ?

**Resp.:**

A fórmula química é  $\text{MgF}_2$ , portanto:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{F}^-] = 2 \cdot 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (1,16 \cdot 10^{-3}) (2,32 \cdot 10^{-3})^2 = 6,2 \cdot 10^{-9}$$

Outra maneira de resolver:

Se a solubilidade é x, podemos escrever:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3$$

$$K_{ps} = 4(1,16 \cdot 10^{-3})^3 = 6,2 \cdot 10^{-9}$$

3) Sabendo que o  $K_{ps}$  de  $Al(OH)_3$  é  $3 \cdot 10^{-34}$ , qual a solubilidade de  $Al(OH)_3$  ?

Resp.:



$$K_{ps} = [Al^{3+}][OH^-]^3 = (x)(3x)^3 = x(27x^3) = 27x^4$$

$$K_{ps} = 3 \cdot 10^{-34} = 27x^4$$

$$\text{Solubilidade} = x = 1,82 \cdot 10^{-9}$$

4) Sabendo que a solubilidade de  $Ca_3(PO_4)_2$  é  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/L, calcule o  $K_{ps}$  de  $Ca_3(PO_4)_2$

Resp.:



$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3x)^3 (2x)^2 = (27x^3)(4x^2) = 108x^5$$

$$K_{ps} = 108(1 \cdot 10^{-6})^5 = 108 \cdot 10^{-30} = 1,08 \cdot 10^{-28}$$

5) Qual será o resultado se misturarmos 100 mL de uma solução de  $Mg(NO_3)_2$  0,060 mol/L com 50 mL de uma solução de  $Na_2(C_2O_4)$  0,060 mol/L?

Dado:  $K_{ps}$  de  $MgC_2O_4(s) = 8,6 \times 10^{-5}$ .

Resp.:

Primeiramente temos que calcular as concentrações dos íons após a mistura, que gerou um volume final de 150 mL ou 0,15 L.

Pela simples relação abaixo, podemos calcular as concentrações após a mistura, que chamaremos de concentrações finais:

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f$$

onde  $M_i$  e  $M_f$  são as molaridades inicial e final, e  $V_i$  e  $V_f$  são os volumes inicial e final, respectivamente.

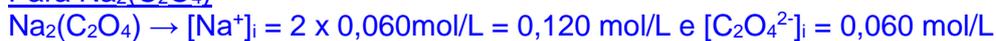
Para  $Mg(NO_3)_2$



$$0,060 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} = M_f \times 0,15 \text{ L}$$

Portanto,  $[Mg^{2+}]_f = 0,040 \text{ mol/L}$

Para  $Na_2(C_2O_4)$



$$0,060 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,05 \text{ L} = M_f \times 0,15 \text{ L}$$

Portanto,  $[C_2O_4^{2-}]_f = 0,020 \text{ mol/L}$

Agora o próximo passo é calcular  $Q_{ps}$

$$Q_{ps} = [Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (0,040)(0,020) = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$Q_{ps} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{ps} = 8,6 \times 10^{-5}$$

$$Q_{ps} > K_{ps}$$

Resposta: O resultado da mistura será uma solução supersaturada, ou seja, muito precipitado depositado no fundo do recipiente em equilíbrio com íons livre em solução.

6) Água “dura” contém aproximadamente  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . A adição de íons fluoreto à água de distribuição é uma medida preventiva contra cáries. Sabendo que o  $K_{ps}$  para  $\text{CaF}_2$  é  $4,0 \cdot 10^{-11}$ , qual é a concentração máxima de íons fluoreto, que pode ser adicionada à água dura, sem que ocorra formação de precipitados?

Resp.:

$$K_{ps} = 4,0 \cdot 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (2 \cdot 10^{-3}) [\text{F}^-]^2$$

$$4,0 \cdot 10^{-11} = (2 \cdot 10^{-3}) [\text{F}^-]^2$$

$$[\text{F}^-] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Portanto, a concentração máxima de fluoreto que pode ser adicionada é  $1,4 \times 10^{-4}$  mol/L.

7) Foram misturadas soluções aquosas de  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{AgNO}_3$ , ocorrendo a formação de um precipitado branco no fundo de um béquer.

A análise da solução sobrenadante revelou as seguintes concentrações:

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{M};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{M e}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,0 \times 10^{-7} \text{M}.$$

De que é constituído o sólido formado? Justifique com cálculos.

Composto	Produto de solubilidade	cor
$\text{AgCl}$	$1,6 \times 10^{-10}$	Branca
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$1,4 \times 10^{-5}$	Branca

Resp.:



$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,0 \cdot 10^{-3})(2,0 \cdot 10^{-7})$$

$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-10}}$$

$Q_{ps} > K_{ps} (\text{AgCl}) \rightarrow$  **ocorre precipitação**



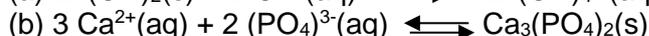
$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (2,0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1,0 \cdot 10^{-1})$$

$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \mathbf{4,0 \cdot 10^{-7}}$$

$Q_{ps} < K_{ps} (\text{Ag}_2\text{SO}_4) \rightarrow$  **não ocorre precipitação**

Para o sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), o  $K_{ps}$  não foi alcançado ( $1,4 \times 10^{-5}$ ), indicando o **precipitado formado é de cloreto de prata (AgCl)**.

8) Para quais das seguintes reações a constante de equilíbrio é chamada de produto de solubilidade?



Resp:

Os equilíbrios são:

(a) de complexação, **(b) e (d) produto de solubilidade** e (c) de solubilização

**9)** Qual dos íons dos seguintes pares deve ter a energia de hidratação mais favorável ( $\Delta H_{\text{hid}}$  mais negativo)? Os valores dos raios iônicos calculados estão indicados, em picometro ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ), entre os colchetes.

- (a)  $\text{Na}^+$  [116] ou  $\text{Li}^+$  [90]
- (b)  $\text{Ca}^{2+}$  [114] ou  $\text{Ga}^{3+}$  [76]
- (c)  $\text{S}^{2-}$  [170] ou  $\text{Se}^{2-}$  [184]
- (d)  $\text{S}^{2-}$  [170] ou  $\text{Cl}^-$  [167]

Resp.: Quanto maior for a relação (carga/raio) ou (carga/volume), mais favorecida é a hidratação do íon.

- a)  $\text{Li}^+$ , os dois cátions são monovalentes, porém o íon  $\text{Li}^+$  é o menor dos dois.
- b)  $\text{Ga}^{3+}$ , além de ter maior valência, tem o menor raio.
- c)  $\text{S}^{2-}$ , apesar dos dois serem divalentes, sulfeto é ligeiramente menor
- d)  $\text{S}^{2-}$ , maior carga

#### Comentários:

Íons podem ser maiores ou menores que os átomos neutros correspondentes, dependendo da carga do íon.

Quando um átomo perde um elétron para formar um cátion, os outros elétrons são fortemente atraídos para o núcleo, encolhendo de tamanho. Portanto, em geral, raio iônico de cátions é menor do que do átomo neutro correspondente.

Quando um átomo ganha um elétron para formar um ânion, a nuvem eletrônica é aumentada pela repulsão intereletrônica. Portanto, em geral, raio iônico de ânions é maior do que do átomo neutro correspondente.

O raio iônico não é uma propriedade fixa, depende do número de coordenação, estado de spin.

**10)** A energia reticular do  $\text{AgCl}$  é  $904 \text{ kJ/mol}$ , os valores de energia de hidratação do  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  são  $-469 \text{ kJ/mol}$  e  $-377 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. Determine o calor de solução ( $\Delta H_{\text{sol}}$ ) do  $\text{AgCl}$ . A solubilidade do  $\text{AgCl}$  deve aumentar ou diminuir com o aumento de temperatura?

Resp.:

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{hid}} = (904) + [(-469) + (-377)] = + 58 \text{ kJ/mol.}$$

Portanto, o processo é **endotérmico**

O aumento de T **favorece** a solubilidade de  $\text{AgCl}$ .