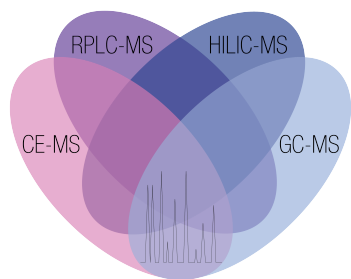

EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO I

Marina F.M. Tavares

marina.tavares@usp.br



EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO - Parte I

– *sumário*

A. SAIS ESCASSAMENTE SOLÚVEIS

- PRODUTO DE SOLUBILIDADE
- SOLUBILIDADE DE SAIS POUCO SOLÚVEIS
- EFEITO DO ÍON COMUM

B. MÉTODO SISTEMÁTICO PARA CÁLCULO DE SOLUBILIDADE EM EQUILÍBRIOS MÚLTIPLOS

- EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSAS
- EQUAÇÃO DE BALANÇO DE CARGAS

EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO - Parte I

– *sumário*

C. SOLUBILIDADE DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS

D. O EFEITO DO pH NA SOLUBILIDADE

- pH CONSTANTE
- pH VARIÁVEL

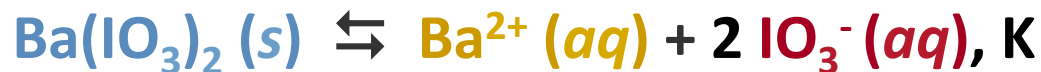
E. O EFEITO DE SOLUTOS NÃO DISSOCIADOS NOS CÁLCULOS DE SOLUBILIDADE

SAIS ESCASSAMENTE SOLÚVEIS

MÓDULO A

PRODUTO DE SOLUBILIDADE, K_{ps}

Quase todos os sais pouco solúveis encontram-se de fato **dissociados completamente** em soluções aquosas saturadas. Isso não implica que estão completamente **dissolvidos!!!!**



$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2}{[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)]}$$

$$K \times [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)] = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2$$

produto de solubilidade $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2$

- $[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)]$ representa a concentração molar de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ no sólido, que é a fase separada, mas em contato com a solução saturada
- a concentração de um composto no estado sólido é uma constante (n mols de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dividido pelo volume do sólido é constante, independente do excesso de sólido presente)

PRODUTO DE SOLUBILIDADE – *tabela*

| COMPOSTO | FÓRMULA | K_{ps} |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| Hidróxidos: | | |
| Alumínio | $Al(OH)_3$ | 3×10^{-34} |
| Ferro | $Fe(OH)_3$ | 2×10^{-39} |
| Magnésio | $Mg(OH)_2$ | $7,1 \times 10^{-12}$ |
| Carbonatos: | | |
| Bário | $BaCO_3$ | $5,0 \times 10^{-9}$ |
| Cálcio | $CaCO_3$ | $4,5 \times 10^{-9}$ |
| Estrôncio | $SrCO_3$ | $9,3 \times 10^{-10}$ |
| Magnésio | $MgCO_3$ | $3,5 \times 10^{-5}$ |
| Magnésio/Amônio, fosfato | $Mg(NH_4)PO_4$ | 3×10^{-13} |
| Bário, iodato | $Ba(IO_3)_2$ | $1,57 \times 10^{-9}$ |
| Bário, cromato | $BaCrO_4$ | $2,1 \times 10^{-10}$ |
| Cálcio, oxalato | $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ | $1,7 \times 10^{-9}$ |
| Prata, haletos: | | |
| Cloreto | $AgCl$ | $1,82 \times 10^{-10}$ |
| Brometo | $AgBr$ | $5,0 \times 10^{-13}$ |
| Iodeto | AgI | $8,3 \times 10^{-17}$ |
| Prata, sulfeto | Ag_2S | 8×10^{-51} |

SOLUBILIDADE – *sais pouco solúveis*

Exemplo 1: quantos gramas de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (487 g/mol) podem ser dissolvidos em 500 mL de água a 25 °C?



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$\text{Solubilidade do } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$\text{Estequiometria: } [\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}]$$

$$K_{ps} = 1,57 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] (2 [\text{Ba}^{2+}])^2 = 4 ([\text{Ba}^{2+}])^3$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 7,32 \times 10^{-4} \text{ mol/L é a solubilidade}$$

SOLUBILIDADE – *sais pouco solúveis*

Exemplo 1, continua



$[\text{Ba}^{2+}] = 7,32 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ é a solubilidade

massa $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 =$

$7,32 \times 10^{-4} \text{ mmol Ba}(\text{IO}_3)_2 / \text{mL} \times 500 \text{ mL} \times 0,487 \text{ g Ba}(\text{IO}_3)_2 / \text{mmol}$

massa $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 0,178 \text{ g}$

SOLUBILIDADE – *efeito do íon comum*

- O efeito do íon comum diz respeito ao efeito da ação das massas no equilíbrio descrito pelo princípio de Le Chatelier.
- O efeito do íon comum causa uma ***diminuição da solubilidade*** de um precipitado, e ocorre quando um composto solúvel, contendo um dos íons do precipitado, está presente na solução saturada do precipitado.

SOLUBILIDADE – *efeito do íon comum*

Exemplo 2: calcular a solubilidade molar de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ em uma solução contendo $0,0200 \text{ mol/L}$ de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

- a solubilidade não mais é igual à concentração de bário proveniente do precipitado, porque $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ também é fonte de bário



Solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$

Fontes de bário: $[\text{Ba}^{2+}] = 0,0200 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$
do sal solúvel do precipitado

$$K_{ps} = 1,57 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = (0,0200 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]) [\text{IO}_3^-]^2$$

Aproximação: $[\text{IO}_3^-] \ll 0,0200 \text{ mol/L}$ (presença do sal solúvel suprime dissolução do precipitado), ou resolve equação cúbica.

$[\text{IO}_3^-] = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ e solubilidade = $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
(cinco vezes menos solúvel que em água)

SOLUBILIDADE – *efeito do íon comum*

Exemplo 3: calcular a solubilidade de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ numa solução preparada com 200 mL de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,0100 mol/L e 100 mL de NaIO_3 0,100 mol/L.

- verificar qual reagente está em excesso

$$n \text{ mmols } \text{Ba}^{2+} = 200 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mmol/mL} = 2,00$$

$$n \text{ mmols } \text{IO}_3^- = 100 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} = 10,00 \text{ (excesso)}$$



- se a formação de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ é completa:

$$n \text{ mmols } \text{IO}_3^- \text{ em excesso} = 10,00 - 2 (2,00) = 6,00$$

$$C_{\text{IO}_3^-} = \frac{6,00 \text{ mmol}}{200 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = 0,0200 \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE – *efeito do íon comum*

Exemplo 3, continua



Solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 0,0200 + 2 [\text{Ba}^{2+}]$$

Aproximação: $[\text{Ba}^{2+}] \ll 0,0200 \text{ mol/L}$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{1,57 \times 10^{-9}}{(0,0200)^2} = 3,93 \times 10^{-6} \text{ mol/L (aprox. válida)}$$

Obs. exemplos 2 e 3:

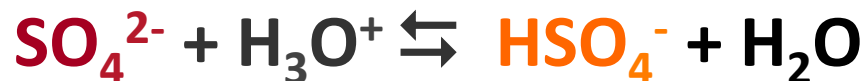
0,0200 mol/L de excesso de Ba^{2+} diminui a solubilidade 5 vezes

0,0200 mol/L de excesso de IO_3^- diminui a solubilidade 200 vezes (mais efetivo)

SOLUBILIDADE – *sais pouco solúveis*

As soluções comumente encontradas no laboratório em geral contêm várias espécies, que interagem entre si e com a água produzindo *equilíbrios simultâneos ou múltiplos*.

Quando dissolvemos sais escassamente solúveis em água há vários equilíbrios a considerar:



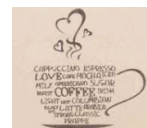
- se **ÍONS HIDRÔNIO** são adicionados a esse sistema, o segundo equilíbrio é deslocado para direita (efeito do íon comum) e a **concentração de SULFATO diminui**; o primeiro equilíbrio tb é deslocado para a direita, então **solubilidade do BaSO₄ AUMENTA**

SOLUBILIDADE – *sais pouco solúveis*

A **solubilidade de BaSO_4** também é **AUMENTADA** quando íons acetato são adicionados a uma suspensão do sal, em função da formação do íon complexo **$[\text{BaOAc}]^+$** :



- o efeito do íon comum causa o deslocamento de ambos equilíbrios para a direita
- cálculos de solubilidade em sistemas como o de **BaSO_4** na presença de íons hidrônio ou acetato requer a consideração de vários equilíbrios, não somente o de solubilidade (K_{ps})



MÉTODO SISTEMÁTICO PARA CÁLCULO DE SOLUBILIDADE EM EQUILÍBRIOS MÚLTIPLOS

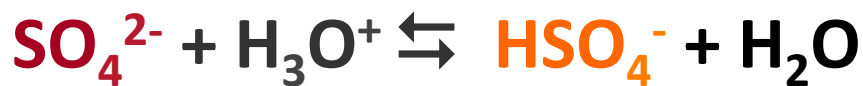
MÓDULO B

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equilíbrios*

múltiplos

Para resolver um problema que envolve equilíbrios múltiplos, devemos escrever tantas equações independentes quantas forem as espécies químicas envolvidas.

- para calcular a solubilidade do BaSO_4 em solução ácida, há 5 espécies a considerar: Ba^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_3O^+ e OH^- .



Portanto, 5 equações independentes são necessárias (3 tipos):

- 1) expressões das constantes de equilíbrio (K_{ps} , K_a , K_w , etc.)
- 2) equações de balanço de massas (várias)
- 3) equação de balanço de cargas (única)

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equações de balanço de massas*

- de fato, *balanço de concentrações*, não massas
- relacionam **concentrações analíticas (C)** do soluto com **concentrações de equilíbrio ([x])** de várias espécies

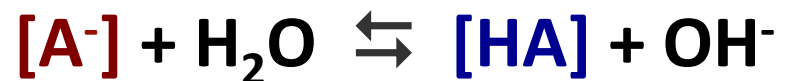
Considere uma solução aquosa de um sal **NaA**, no qual **A⁻** é a base conjugada de um ácido fraco **HA**:

- para cada mol de **NaA** que se dissolve, no equilíbrio, a solução deve conter 1 mol de A em todas as suas formas:



dissolução do sal

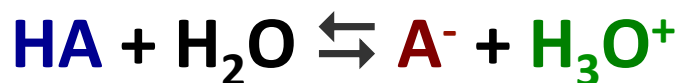
hidrólise de A⁻ ↴



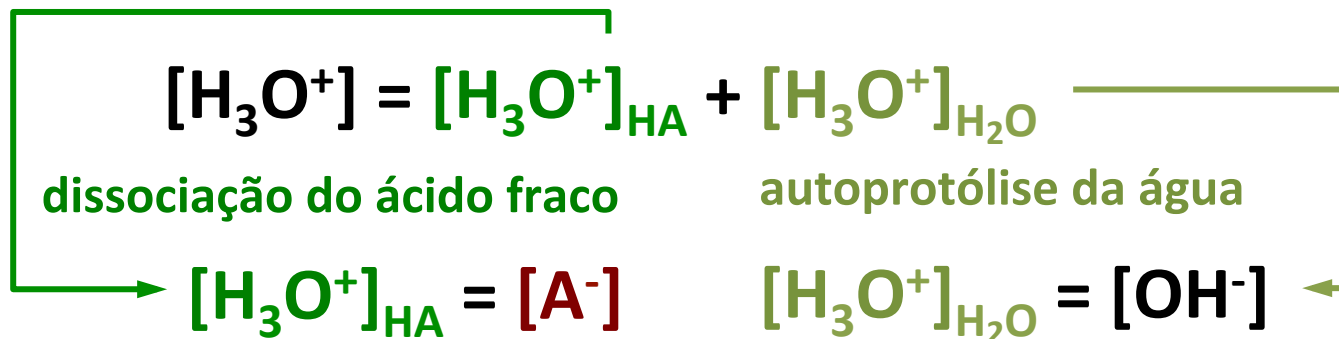
- equações de balanço de massas são um resultado direto da conservação das massas, dos mols e da concentração

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equações de balanço de massas*

Um segundo tipo de expressão de balanço de massas que pode ser escrita se refere às reações:



A concentração global de íons hidrônio em solução vem de duas fontes:



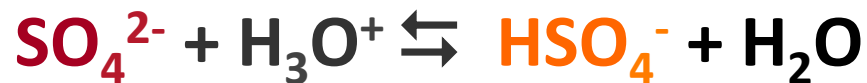
conhecida como *equação de balanço de prótons*



MÉTODO SISTEMÁTICO – *equações de balanço de massas*

Exemplo 4: escrever as expressões de balanço de massas para uma solução de HCl 0,0100 mol/L que está em equilíbrio com excesso de BaSO₄ sólido.

Reações pertinentes:



A única fonte das espécies de sulfato é o BaSO₄; portanto:

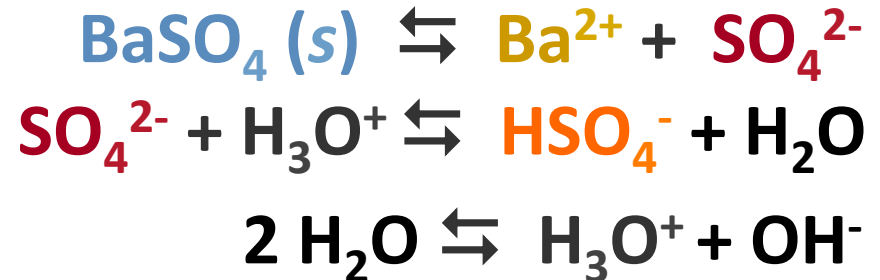
$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

que é uma equação de balanço de massas possível.

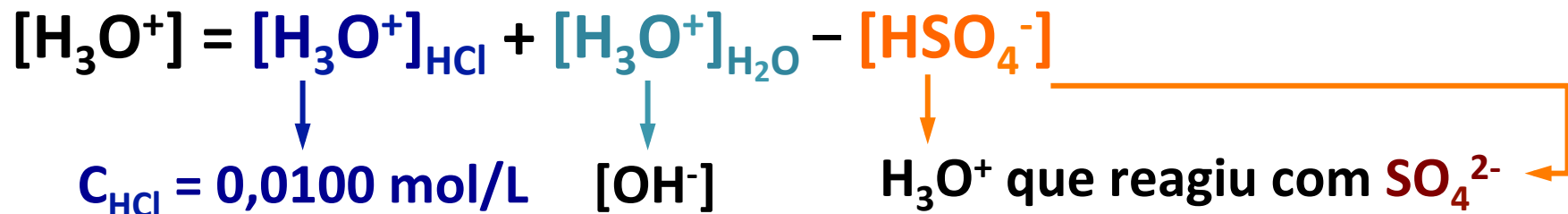
MÉTODO SISTEMÁTICO – *equações de balanço de massas*

Exemplo 4, continua

Reações pertinentes:



Sobre as fontes de íons hidrônio em solução:



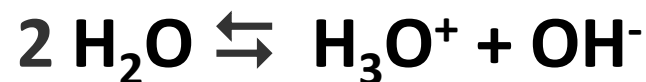
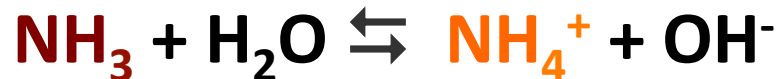
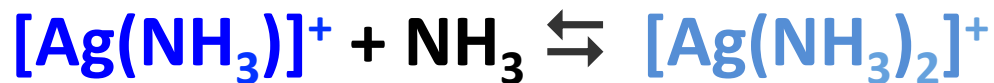
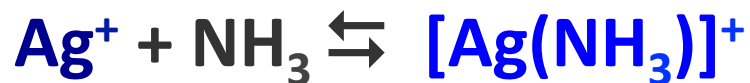
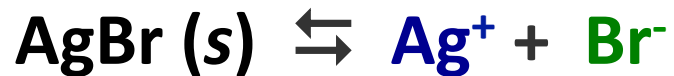
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0100 + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^-]$$

que é outra equação de balanço de massas.

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equações de balanço de massas*

Exemplo 5: escrever as expressões de balanço de massas para o sistema formado quando uma solução de amônia 0,010 mol/L é saturada com AgBr.

Reações pertinentes:



AgBr é a única fonte de Br^- e Ag^+ que complexa com NH_3 para formar as espécies complexas amin prata e diamin prata.

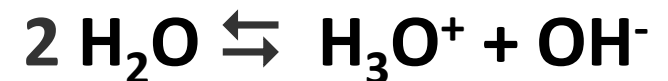
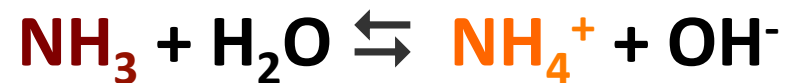
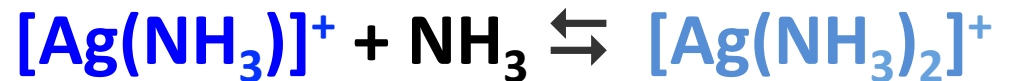
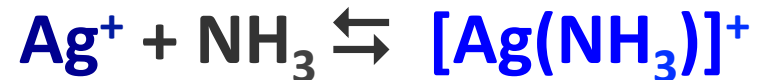
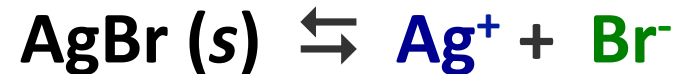
$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

equação de balanço de massas ✓

MÉTODO SISTEMÁTICO – equações de balanço de massas

Reações pertinentes:

Exemplo 5, continua



Sabemos também que a única fonte das espécies contendo amônia é a solução original a 0,010 mol/L:

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_3} &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \\ &= 0,010 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

equação de balanço de massas ✓

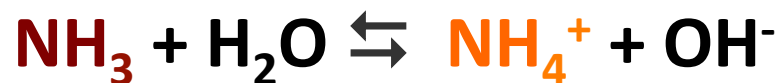
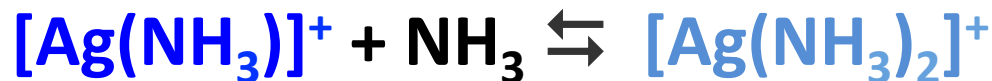
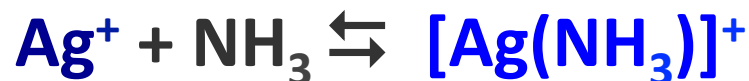
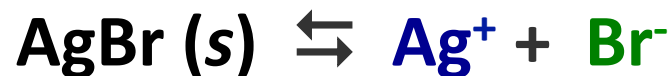
↓
há 2 moléculas de NH_3
no complexo

MÉTODO SISTEMÁTICO – equações de balanço de massas

Exemplo 5, cont.

Dos dois últimos equilíbrios vemos que o íon hidróxido é formado pela hidrólise da amônia e autoprotólise da água:

Reações pertinentes:



$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

equação de balanço de massas ✓

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

- soluções eletrolíticas são eletricamente neutras mesmo contendo milhões de íons carregados
- as soluções são neutras porque a **concentração molar de cargas positivas** em uma solução sempre é igual à **concentração molar de cargas negativas**

quantidade de matéria
de **carga positiva**
por L de solução

=

quantidade de matéria
de **carga negativa**
por L de solução

- essa igualdade representa a condição de balanço de cargas da solução e é denominada **equação de balanço de cargas**

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

Exemplo 6: com quanto de carga contribui 1 mol de Na^+ em 1 L de solução? E 1 mol de Mg^{2+} ou 1 mol de PO_4^{3-} ?

- a concentração de cargas com a qual um íon em uma solução contribui é igual à sua concentração molar multiplicada pela sua carga

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

Exemplo 6, continua

$$\text{Na}^+ \frac{\text{mol carga positiva}}{\text{L}} = \frac{1 \text{ mol de carga positiva}}{\text{mol de Na}^+} \times \frac{\text{mol de Na}^+}{\text{L}}$$

= 1 x [Na⁺]

$$\text{Mg}^{2+} \frac{\text{mol carga positiva}}{\text{L}} = \frac{2 \text{ mols de carga positiva}}{\text{mol de Mg}^{2+}} \times \frac{\text{mol de Mg}^{2+}}{\text{L}}$$

= 2 x [Mg²⁺]

$$\text{PO}_4^{3-} \frac{\text{mol carga negativa}}{\text{L}} = \frac{3 \text{ mols de carga negativa}}{\text{mol de PO}_4^{3-}} \times \frac{\text{mol de PO}_4^{3-}}{\text{L}}$$

= 3 x [PO₄³⁻]

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

Exemplo 7: escrever a equação de balanço de cargas para cloreto de sódio 0,100 mol/L.

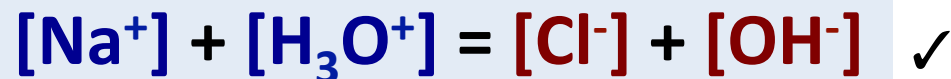
- cargas positivas: Na^+ e H_3O^+ (autoprotólise da água)
- cargas negativas: Cl^- e OH^-

Concentrações:

mol/L de cargas positivas = $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,100 + 1,00 \times 10^{-7}$

mol/L de cargas negativas = $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,100 + 1,00 \times 10^{-7}$

Escrevemos a equação de balanço de cargas igualando as concentrações das cargas positivas e negativas:



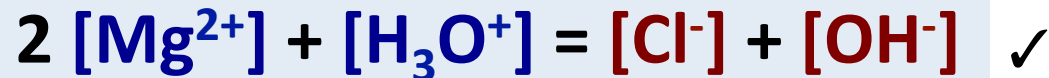
MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

E se fosse cloreto de magnésio 0,100 mol/L?

mol/L de cargas positivas = $2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 0,100 + 1,00 \times 10^{-7}$

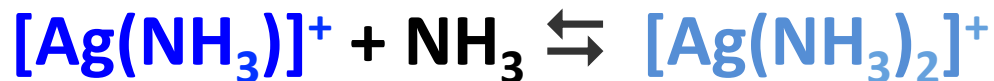
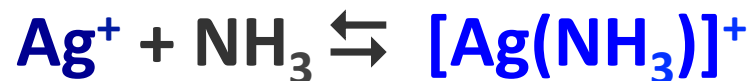
mol/L de cargas negativas = $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,200 + 1,00 \times 10^{-7}$

A equação de balanço de cargas :



MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

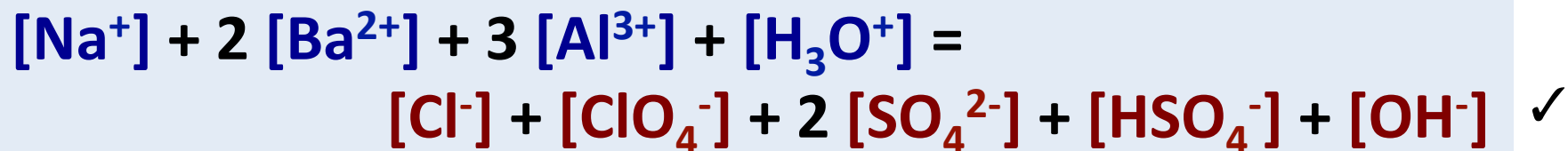
Exemplo 8: escrever equação de balanço de cargas para o exemplo 5.



$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad \checkmark$$

MÉTODO SISTEMÁTICO – *equação de balanço de cargas*

Exemplo 9: escrever equação de balanço de cargas para uma solução aquosa contendo NaCl, Ba(ClO₄)₂ e Al₂(SO₄)₃.



MÉTODO SISTEMÁTICO

1. ESCREVER EQUAÇÕES QUÍMICAS BALANCEADAS

2. ESTABELEECER UMA EQUAÇÃO PARA A QUANTIDADE DESCONHECIDA

3. ESCREVER AS EQUAÇÕES PARA AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

4. ESCREVER AS EXPRESSÕES DE BALANÇO DE MASSAS

5. ESCREVER A EQUAÇÃO DE BALANÇO DE CARGAS

6. CONTAR O NÚMERO DE EQUAÇÕES E O NÚMERO DE INCÓGNITAS

7. FAZER AS APROXIMAÇÕES ADEQUADAS

8. RESOLVER AS EQUAÇÕES PARA AS INCÓGNITAS

9. CHECAR APROXIMAÇÕES

se n equações
< n incógnitas

**PROBLEMA
SEM SOLUÇÃO**

fazer novas
aproximações

resolver sem
aproximações

aproximações
não válidas

aproximações
válidas

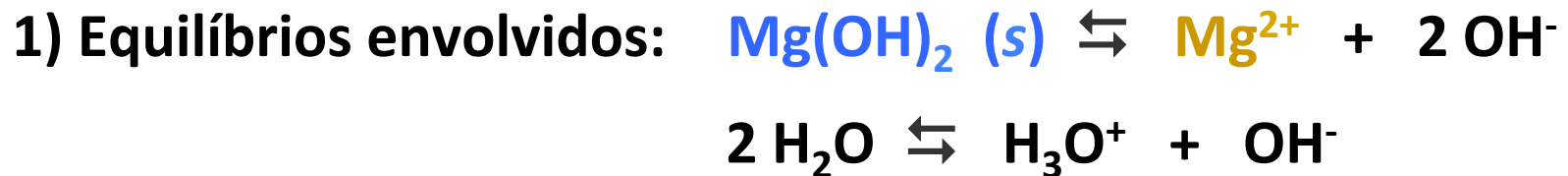
PROBLEMA RESOLVIDO

SOLUBILIDADE DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS

MÓDULO C

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

Exemplo 10: calcular a solubilidade Mg(OH)_2 em água (método sistemático).



2) Definir incógnita: **solubilidade** = $[\text{Mg}^{2+}]$

3) Constantes de equilíbrio: $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$
 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$
do sólido da água

4) Balanço de massas: $[\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

5) Balanço de cargas: $[\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ (idêntica a (4))

6) Número de equações e incógnitas: 3 incógnitas, 3 equações

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

Exemplo 10, continua

7) Aproximações: **solução é alcalina!!!!**

Balanco de massas ou cargas: $[\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

Aprox.: $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 2 [\text{Mg}^{2+}]$ Portanto: $[\text{OH}^-] \approx 2 [\text{Mg}^{2+}]$

8) Resolver equações:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12} = [\text{Mg}^{2+}] (2 [\text{Mg}^{2+}])^2 = 4 [\text{Mg}^{2+}]^3$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \text{solubilidade} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ mol/L (valor provisório)}$$

9) Checar aproximações:

$$[\text{OH}^-] \approx 2 [\text{Mg}^{2+}] \approx 2,42 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Aprox. válida!
7 ordens de magnitude*

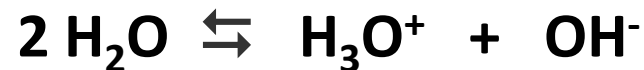
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} / 2,42 \times 10^{-4} = 4,1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

* uso da expressão $K_{ps} = 4 S^3$ é aceitável neste caso

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

Exemplo 11: calcular a solubilidade $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em água (método sistemático).

1) Equilíbrios envolvidos: $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$



2) Definir incógnita: **solubilidade** = $[\text{Fe}^{3+}]$

bem mais insolúvel que $\text{Mg}(\text{OH})_2$!!!!

3) Constantes de equilíbrio: $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$
 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$

do sólido da água

4) Balanço de massas: $[\text{OH}^-] = 3 [\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

5) Balanço de cargas: $[\text{OH}^-] = 3 [\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ (idêntica a (4))

6) Número de equações e incógnitas: 3 incógnitas, 3 equações

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

Exemplo 11, continua

7) Aproximações: **solução é alcalina!!!!**

Balanco de massas ou cargas: $[\text{OH}^-] = 3 [\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

Aprox.: $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 3 [\text{Fe}^{3+}]$ Portanto: $[\text{OH}^-] \approx 3 [\text{Fe}^{3+}]$

8) Resolver equações:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39} = [\text{Fe}^{3+}] (3 [\text{Fe}^{3+}])^3 = 27 [\text{Fe}^{3+}]^4$$

$[\text{Fe}^{3+}] = \text{solubilidade} = 9 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ (valor provisório)

bem mais insolúvel que $\text{Mg}(\text{OH})_2$

9) Checar aproximações:

$$[\text{OH}^-] \approx 3 [\text{Fe}^{3+}] \approx 3 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 3 \times 10^{-10} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Aprox. não é válida! ☒

meio não é ácido!!!! apesar de ter 5 ordens de magnitude

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

Exemplo 11, cont. – retorna para item (7)

7a) Aproximações não válidas: valores provisórios em grande erro

Balanco de massas ou cargas: $[\text{OH}^-] = 3 [\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

- posso considerar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nos cálculos
- ou fazer uma aprox. diferente: $3 [\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

Portanto, balanço de massas: $[\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

Exemplo 11, cont.

8a) Resolver equações:

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

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 10^{-39} / (1,00 \times 10^{-7})^3 = 2 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

9a) Checar aproximações: $3 [\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{solubilidade} = [\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

Aprox. válida! ✓
11 ordens de magnitude

Cálculo anterior: $[\text{Fe}^{3+}] = 9 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ leva a um erro grande introduzido pela aprox. inválida; autoprotólise foi desconsiderada; uso da expressão $K_{ps} = 27 S^4$ é errônea neste caso

SOLUBILIDADE – *hidróxidos metálicos*

| HIDRÓXIDO METÁLICO | S | K_{ps} | APROXIMAÇÃO | VALOR PROVISÓRIO (mol/L) | CHECAR APROX. |
|--------------------|-------------|-----------------------|--|---|--|
| $Mg(OH)_2$ | $[Mg^{2+}]$ | $7,1 \times 10^{-12}$ | $[H_3O^+] \ll 2[Mg^{2+}]$ = $4S^3$; autoprotólise da água é negligível | $1,21 \times 10^{-4}$ $1,21 \times 10^{-4*}$ | <input checked="" type="checkbox"/> 7 ordens magnitude |
| | | | NENHUMA | | |
| | | | equação de 3º. grau: $2K_{ps}H^3 + H^2K_w^2 - K_w^3 = 0$ | | |
| | | | *resolver pelo método das aproximações sucessivas | | |
| $Fe(OH)_3$ | $[Fe^{3+}]$ | 2×10^{-39} | $[H_3O^+] \ll 3[Fe^{3+}]$ $\neq 27S^4$; autoprotólise da água é importante | 9×10^{-11} 2×10^{-18} | <input checked="" type="checkbox"/> indica meio ácido!! <input checked="" type="checkbox"/> 11 ordens magnitude |
| | | | NENHUMA | ???? | |
| | | | equação de 4º. grau: $3K_{ps}H^4 + H^2K_w^3 - K_w^4 = 0$ | | |

O EFEITO DO pH NA SOLUBILIDADE

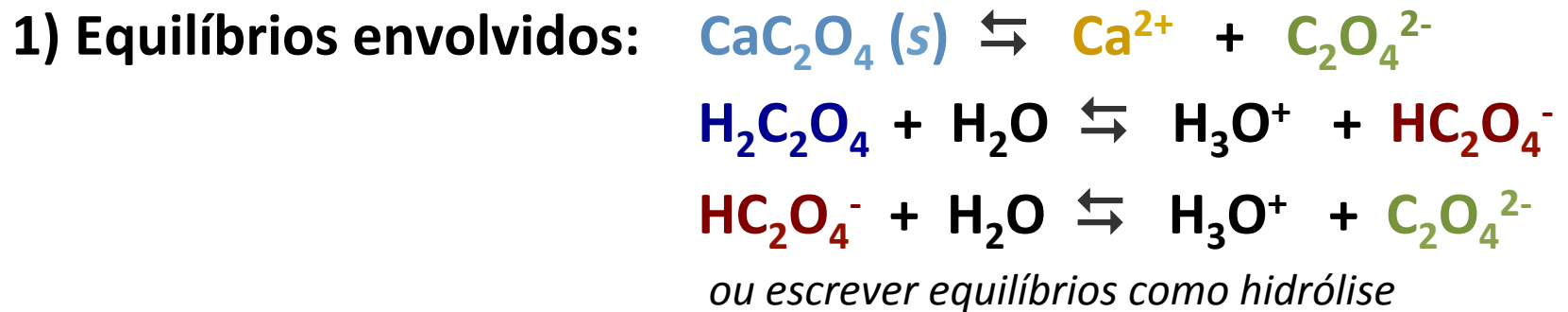
MÓDULO D

SOLUBILIDADE – *hidrólise*

- A solubilidade de precipitados que contém um ***ânion com propriedades básicas***, ou um ***cátion com propriedades ácidas***, ou ambos, dependerá do pH.

SOLUBILIDADE – *pH constante*

Exemplo 12. calcular a solubilidade de oxalato de cálcio numa solução tamponada a $\text{pH} = 4,00$.



2) Definir incógnita: **solubilidade** = $[\text{Ca}^{2+}]$

3) Constantes de equilíbrio:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{a1}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5,6 \times 10^{-2}$$

$$K_{\text{a2}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5,42 \times 10^{-5}$$

SOLUBILIDADE – *pH constante*

Exemplo 12, continua

4) Balanço de massas: o precipitado é a única fonte de cálcio e das espécies de oxalato



A $\text{pH} = 4,00$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

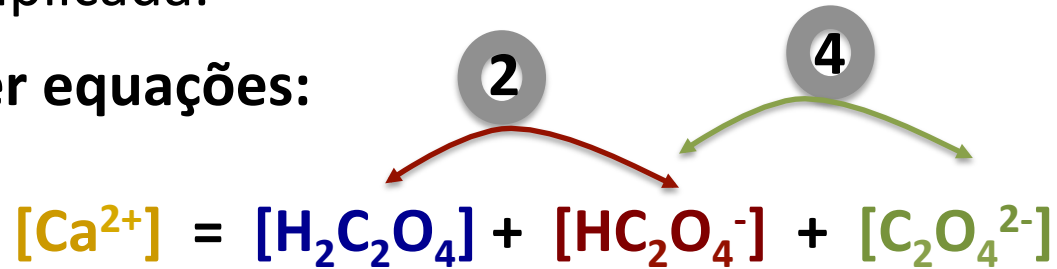
5) Balanço de cargas: a composição do tampão não foi dada, portanto não há informação para escrever a equação de balanço de cargas.

6) Número de equações e incógnitas: 4 incógnitas, 4 equações

SOLUBILIDADE – *pH constante*

7) **Aproximações:** sem aproximações, resolução das equações não é complicada.

8) **Resolver equações:**



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5,6 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5,42 \times 10^{-5}$$

Resultado:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] / 2,85$$

SOLUBILIDADE – *pH constante*

8) Resolver equações: continua

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] / 2,85$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-9}$$

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

SOLUBILIDADE – *pH variável*

- ao saturar uma solução não tamponada, com um sal pouco solúvel, contendo um ânion básico ou cátion ácido, o pH da solução muda.



- a $[\text{OH}^-]$ é agora uma incógnita e precisamos de uma equação a mais; complica resolução do problema
- se desconsiderarmos a hidrólise do ânion, pode ocorrer um erro apreciável no cálculo da solubilidade
 - qual a magnitude do erro?????

SOLUBILIDADE –



| K_{ps} | K_a | K_b $= K_w / K_a$ | SOLUBILIDADE CALCULADA (mol/L) | SOLUBILIDADE DESCONSIDERANDO HIDRÓLISE $= \sqrt{K_{ps}}$ |
|---------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------------|--|
| 1×10^{-10} | 1×10^{-6} | 1×10^{-8} | $1,02 \times 10^{-5}$ | $1,0 \times 10^{-5}$ |
| 1×10^{-10} | 1×10^{-8} | 1×10^{-6} | $1,2 \times 10^{-5}$ | $1,0 \times 10^{-5}$ |
| 1×10^{-10} | 1×10^{-10} | 1×10^{-4} | $2,4 \times 10^{-5}$ | $1,0 \times 10^{-5}$ |
| 1×10^{-10} | 1×10^{-12} | 1×10^{-2} | 10×10^{-5} | $1,0 \times 10^{-5}$ |
| 1×10^{-20} | 1×10^{-6} | 1×10^{-8} | $1,05 \times 10^{-10}$ | $1,0 \times 10^{-10}$ |
| 1×10^{-20} | 1×10^{-8} | 1×10^{-6} | $3,3 \times 10^{-10}$ | $1,0 \times 10^{-10}$ |
| 1×10^{-20} | 1×10^{-10} | 1×10^{-4} | 32×10^{-10} | $1,0 \times 10^{-10}$ |
| 1×10^{-20} | 1×10^{-12} | 1×10^{-2} | 290×10^{-10} | $1,0 \times 10^{-10}$ |

- solubilidade aumenta com a força da base, K_b (para o mesmo K_{ps} !!!)
- se hidrólise é desconsiderada, erro (negativo) no cálculo da solubilidade aumenta com K_b ; erro insignificante para $K_b < 10^{-8}$
- qto mais insolúvel o ppdo (K_{ps} menor), situação piora

SOLUBILIDADE –

$$\begin{array}{l} \text{MA} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{A}^-, K_{ps} \\ \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-, K_b \end{array}$$

2 aproximações possíveis para simplificar cálculos:

K_{ps} grande e K_b grande: precipitados moderadamente solúveis, contendo ânion que hidrolisa facilmente

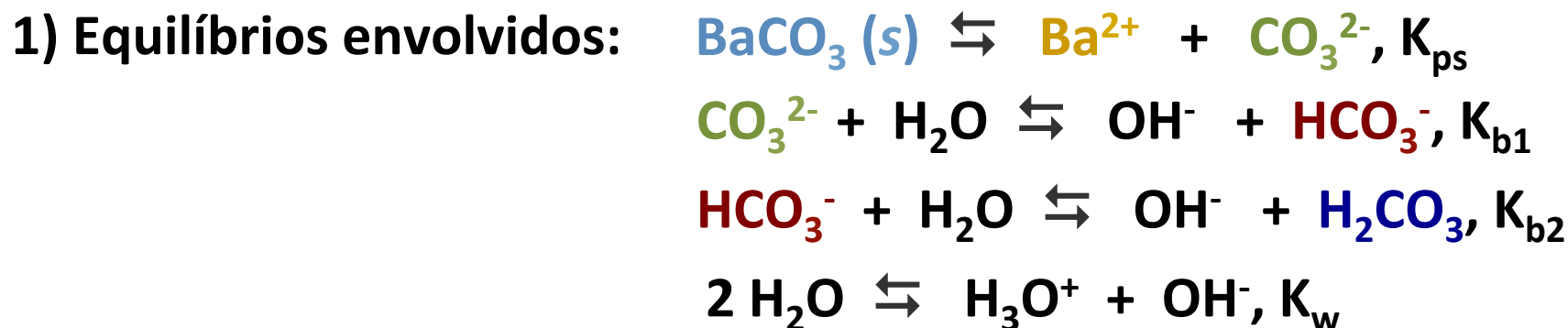
- $[\text{OH}^-]$ é grande o suficiente, e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pode ser negligenciada nos cálculos (*exemplo BaCO_3 , a seguir*)

K_{ps} pequeno e K_b pequeno/grande: precipitados com baixa solubilidade, contendo ânion que pode até hidrolisar em grande extensão

- dissolução do precipitado não altera a $[\text{OH}^-]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+]$, que se mantém aproximadamente constante em $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L (*exemplo Ag_2S , a seguir*)

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13: calcular a solubilidade de BaCO_3 em água.



2) Definir incógnita: **solubilidade** = $[\text{Ba}^{2+}]$

3) Constantes de equilíbrio:

$$K_{a1} = K_w / K_{b2}$$

$$K_{a2} = K_w / K_{b1}$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-9}$$

$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]^* = 4,20 \times 10^{-7}; K_{b2} = 2,38 \times 10^{-8}$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,69 \times 10^{-11}; K_{b1} = 2,13 \times 10^{-4}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

* na verdade $[\text{CO}_2(aq)]$; veja discussão do equilíbrio do carbonato (aula de polipróticos) MFMT

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, continua

4) **Balanço de massas:** o precipitado é a única fonte de bário e das espécies de carbonato



5) **Balanço de cargas:**



6) **Número de equações e incógnitas:** 6 incógnitas, 6 equações

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, cont.

7) Aproximações (eliminar variáveis para simplificar cálculos, sem introduzir erros apreciáveis): **caso K_{ps} gde, K_b gde**

(Balanço de cargas): elimina $[H_3O^+]$



- solução deve ser básica! $[H_3O^+] < 10^{-7}$ mol/L
- se CO_3^{2-} não hidrolisasse, $[Ba^{2+}]$ seria $= \sqrt{K_{ps}} = 7 \times 10^{-5}$ mol/L
- com a hidrólise, significa que $[Ba^{2+}] > 7 \times 10^{-5}$ mol/L

1a aprox.: $2 [Ba^{2+}] \gg [H_3O^+]$ parece ser uma aprox. razoável

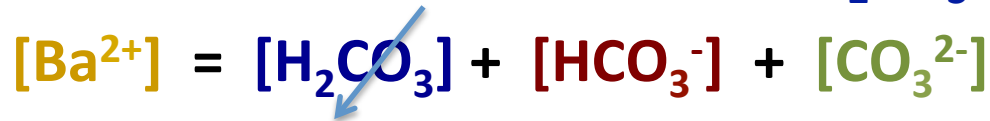


SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, cont.

7) Aproximações (eliminar variáveis para simplificar cálculos, sem introduzir erros apreciáveis): caso K_{ps} gde, K_b gde

(Balanço de massas): elimina $[H_2CO_3]$



2a aprox.: $[H_2CO_3] \ll [HCO_3^-]$

- solução é básica; razão $[H_2CO_3] / [HCO_3^-]$ diminui com aumento de $[OH^-]$ (equação do K_{b2})

Então:



$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, cont.

8) Resolução das equações:

- subtrai eq. balanço de massas (x2) da eq. balanço de cargas simplificadas



- substitui na expressão de K_{b1}



SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, cont.

- combina com equação de balanço de massas simplificada e, depois, com equação do K_{ps}

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{(K_w/K_{a2} \times [\text{CO}_3^{2-}])}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 - \sqrt{(K_w/K_{a2} \times K_{ps} \times [\text{Ba}^{2+}])} - K_{ps} = 0$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 - 1,03 \times 10^{-6} \sqrt{([\text{Ba}^{2+}])} - 5,0 \times 10^{-9} = 0^*$$

$$\text{solubilidade} = [\text{Ba}^{2+}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

* equação de 4o. grau; pode ser resolvida por iterações sucessivas

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, cont.

9) Checar aproximações: calcular outras espécies

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{ps} / [\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-9} / 1,3 \times 10^{-4} = 3,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,3 \times 10^{-4} - 3,9 \times 10^{-5} = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} / 9,0 \times 10^{-5} = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$K_{b2} = 2,38 \times 10^{-8} = [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = K_{b2} = 2,38 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

* na verdade $[\text{CO}_2(\text{aq})]$

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 13, cont.

9) Checar aproximações:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = 2,38 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$1a \text{ aprox.: } 2 [\text{Ba}^{2+}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \checkmark$$

$$2a \text{ aprox.: } [\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{HCO}_3^-] \quad \checkmark$$

* na verdade $[\text{CO}_2(\text{aq})]$

SOLUBILIDADE –



K_{ps}

K_a

K_b
= K_w/K_a

SOLUBILIDADE
CALCULADA
(mol/L)

SOLUBILIDADE
DESCONSIDERANDO
HIDRÓLISE = $\sqrt{K_{ps}}$

1×10^{-10}

1×10^{-6}

1×10^{-8}

$1,02 \times 10^{-5}$

$1,0 \times 10^{-5}$

1×10^{-10}

1×10^{-8}

1×10^{-6}

$1,2 \times 10^{-5}$

$1,0 \times 10^{-5}$

1×10^{-10}

1×10^{-10}

1×10^{-4}

$2,4 \times 10^{-5}$

$1,0 \times 10^{-5}$

1×10^{-10}

1×10^{-12}

1×10^{-2}

10×10^{-5}

$1,0 \times 10^{-5}$

$BaCO_3$

$K_{ps} = 5 \times 10^{-9}$

$K_{b1} = 2,13 \times 10^{-4}$

$K_{b2} = 2,25 \times 10^{-8}$

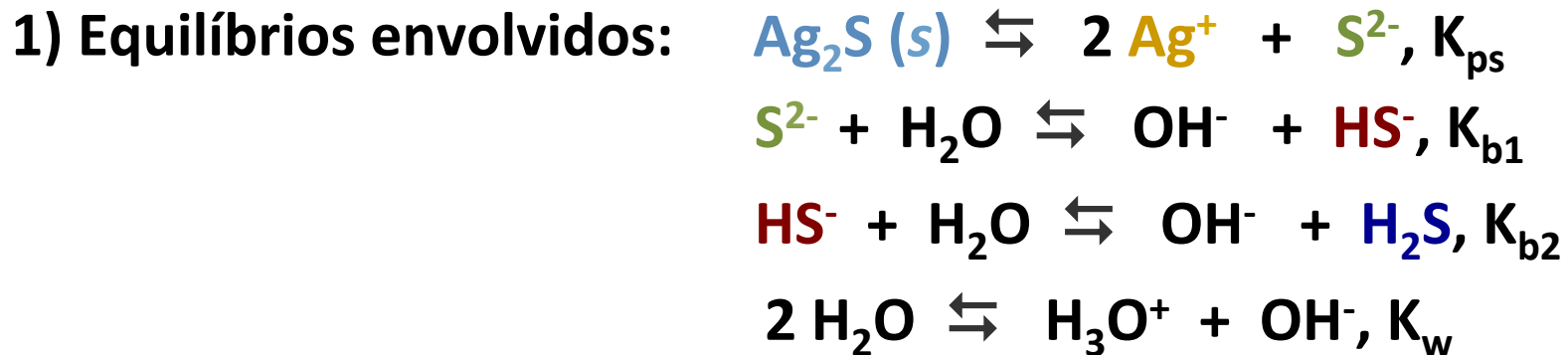
$1,3 \times 10^{-4}$

c aprox. válidas
meio básico

$S = \sqrt{K_{ps}} = 7,07 \times 10^{-5}$
erro = 45,6%

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 14: calcular a solubilidade de sulfeto de prata em água.



2) Definir incógnita: **solubilidade** = $\frac{1}{2} [\text{Ag}^+]$

3) Constantes de equilíbrio:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 8,0 \times 10^{-51}$$

$$K_{b1} = [\text{OH}^-] [\text{HS}^-] / [\text{S}^{2-}] = K_w / K_{a2} = 1,00 \times 10^{-14} / 1,3 \times 10^{-14} = 0,769$$

$$K_{b2} = [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{S}] / [\text{HS}^-] = K_w / K_{a1} = 1,00 \times 10^{-14} / 9,6 \times 10^{-8} = 1,04 \times 10^{-7}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 14, continua

4) **Balanço de massas:** o precipitado é a única fonte de prata e das espécies de sulfeto



5) **Balanço de cargas:**



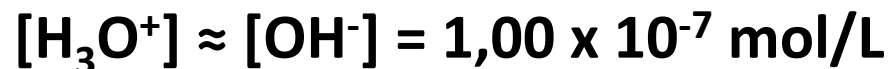
6) **Número de equações e incógnitas:** 6 incógnitas, 6 equações

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 14, cont.

7) Aproximações: o precipitado é bastante insolúvel; mto pouco hidróxido decorrente da hidrólise, apesar de K_{b1} ser grande

Balanço de cargas:



SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 14, cont.

8) Solução das equações:

$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, substitui $[\text{OH}^-]$ nas equações de K_{b1} e K_{b2}

$$K_{b1} = [\text{OH}^-] [\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] = 0,769 = 1,0 \times 10^{-7} [\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] = 7,69 \times 10^6$$

$$K_{b2} = [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{S}]/[\text{HS}^-] = 1,04 \times 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-7} [\text{H}_2\text{S}]/[\text{HS}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{S}]/[\text{HS}^-] = 1,04$$

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 14, cont.

8) Solução das equações:

$$[\text{HS}^-] = 7,69 \times 10^6 [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1,04 [\text{HS}^-]$$

Balanço de massas: $\frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$

$$[\text{S}^{2-}] = 3,19 \times 10^{-8} [\text{Ag}^+]$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 8,0 \times 10^{-51} = [\text{Ag}^+]^2 3,19 \times 10^{-8} [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = 6,3 \times 10^{-15} \text{ mol/L} \quad \text{solubilidade} = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = 3 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

SOLUBILIDADE – *pH variável*

Exemplo 14, cont.

9) Checar aproximações: calcular outras espécies

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 3,19 \times 10^{-8} [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = 6,3 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] = 7,69 \times 10^6$$

$$[\text{S}^{2-}] = 2,0 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{S}]/[\text{HS}^-] = 1,04$$

$$[\text{HS}^-] = 1,55 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1,6 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$\text{Aprox.: } [\text{Ag}^{2+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \checkmark \quad \text{e} \quad [\text{HS}^-] + 2 [\text{S}^{2-}] \ll [\text{OH}^-] \quad \checkmark$$

SOLUBILIDADE –


 K_{ps}
 K_a
 $K_b = K_w / K_a$

SOLUBILIDADE
CALCULADA
(mol/L)

SOLUBILIDADE
DESCONSIDERANDO
HIDRÓLISE = $\sqrt{K_{ps}}$

 1×10^{-10}
 1×10^{-6}
 1×10^{-8}
 $1,02 \times 10^{-5}$
 $1,0 \times 10^{-5}$
 1×10^{-10}
 1×10^{-8}
 1×10^{-6}
 $1,2 \times 10^{-5}$
 $1,0 \times 10^{-5}$
 1×10^{-10}
 1×10^{-10}
 1×10^{-4}
 $2,4 \times 10^{-5}$
 $1,0 \times 10^{-5}$
 1×10^{-10}
 1×10^{-12}
 1×10^{-2}
 10×10^{-5}
 $1,0 \times 10^{-5}$
 $BaCO_3$
 $K_{b1} = 2,13 \times 10^{-4}$
 $1,3 \times 10^{-4}$
 $S = \sqrt{K_{ps}} = 7,07 \times 10^{-5}$
 $K_{ps} = 5 \times 10^{-9}$
 $K_{b2} = 2,25 \times 10^{-8}$

c aprox. válidas
meio básico

erro=45,6%

 1×10^{-20}
 1×10^{-6}
 1×10^{-8}
 $1,05 \times 10^{-10}$
 $1,0 \times 10^{-10}$
 1×10^{-20}
 1×10^{-8}
 1×10^{-6}
 $3,3 \times 10^{-10}$
 $1,0 \times 10^{-10}$
 1×10^{-20}
 1×10^{-10}
 1×10^{-4}
 32×10^{-10}
 $1,0 \times 10^{-10}$
 1×10^{-20}
 1×10^{-12}
 1×10^{-2}
 290×10^{-10}
 $1,0 \times 10^{-10}$
 Ag_2S
 $K_{b1} = 0,769$
 3×10^{-15}
 $S = \sqrt[3]{(K_{ps}/4)} = 1,26 \times 10^{-17}$
 $K_{ps} = 8 \times 10^{-51}$
 $K_{b2} = 1,04 \times 10^{-7}$

c aprox. válidas
[OH⁻] ≈ 10⁻⁷ mol/L

erro=99,6%

aproximações diferentes

SOLUBILIDADE – *hidrólise*

| SAL | S | K_{ps} e K_b | APROXIMAÇÃO | VALOR PROVISÓRIO (mol/L) | CHECAR APROX. |
|--------------------------|--|---|---|---|---|
| CaC_2O_4 | $[\text{Ca}^{2+}]$ pH constante | $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-9}$ $\neq S^2$ $K_{b1} = 1,85 \times 10^{-10}$ $K_{b2} = 1,79 \times 10^{-13}$ | NENHUMA hidrólise do ânion precisa ser considerada; meio é básico em decorrência da hidrólise* autoprotólise da água é negligível* | $7,0 \times 10^{-5}$ (valor definitivo) | |
| BaCO_3 | $[\text{Ba}^{2+}]$ pH variável | $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-9}$ $\neq S^2$ $K_{b1} = 2,13 \times 10^{-4}$ $K_{b2} = 2,38 \times 10^{-8}$ | $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 2[\text{Ba}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{HCO}_3^-]$ * ídem | $1,3 \times 10^{-4}$ | 6 ordens mag. 3 ordens mag. <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ag_2S | $\frac{1}{2} [\text{Ag}^+]$ pH variável | $K_{ps} = 8,0 \times 10^{-51}$ $\neq 4S^3$ $K_{b1} = 0,769$ $K_{b2} = 1,04 \times 10^{-7}$ | $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{Ag}^+]$ e $[\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \ll [\text{OH}^-]$ hidrólise do ânion é irrelevante; autoprotólise da água é importante | 3×10^{-15} | 8 ordens mag. 8 ordens mag. <input checked="" type="checkbox"/> |

O EFEITO DE SOLUTOS NÃO DISSOCIADOS NOS CÁLCULOS DE SOLUBILIDADE

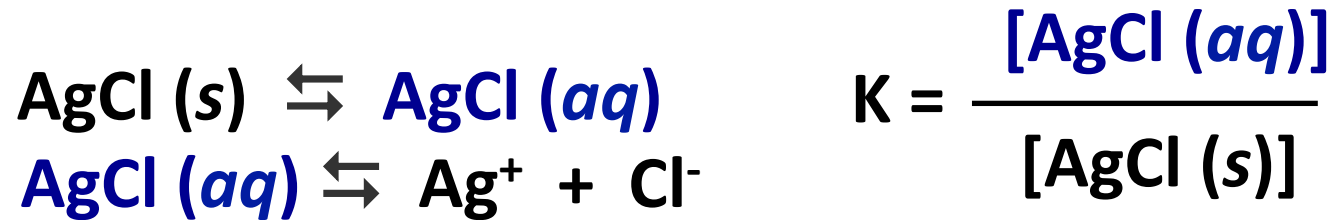
MÓDULO E

SOLUBILIDADE – *solutos não dissociados*

- até aqui consideramos solutos que se *dissociam completamente*, quando dissolvidos em meio aquoso
- no entanto, há substâncias inorgânicas, como **sulfato de cálcio** e **haletos de prata**, que agem como eletrólitos fracos, *dissociando-se apenas parcialmente* em água

SOLUBILIDADE – *solutos não dissociados*

Por exemplo, considere uma solução saturada de AgCl:



onde

- **[AgCl (aq)]** é a concentração da **espécie não dissociada na solução**
- **[AgCl (s)]** é a concentração de cloreto de prata na **fase sólida** (que é constante)

Portanto:

$$\mathbf{[AgCl (aq)] = K [AgCl (s)]}$$

ou seja, a concentração de **cloreto de prata não dissociado**, a uma dada temperatura, é também constante, e independe das concentrações dos íons cloreto e prata.

SOLUBILIDADE – *solutos não dissociados*



$$[\text{AgCl (aq)}] = K [\text{AgCl (s)}] = K_s = 4,7 \times 10^{-7}$$

A constante de equilíbrio K_d para a reação de dissociação é:



O produto das duas constantes é o **produto de solubilidade**, K_{ps} :

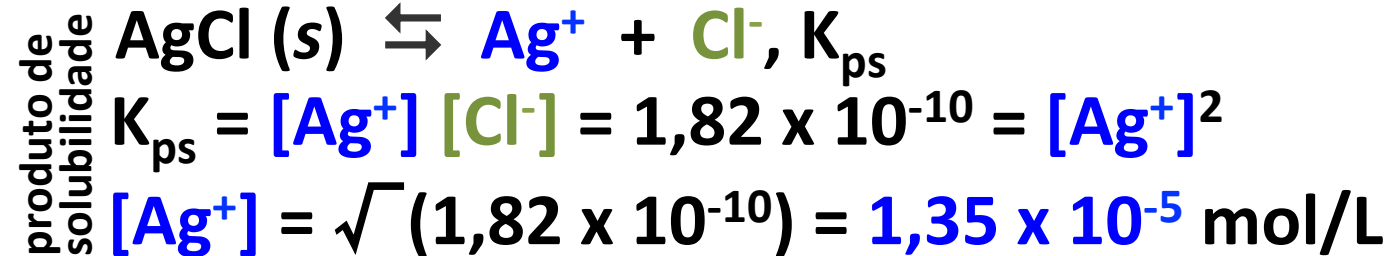
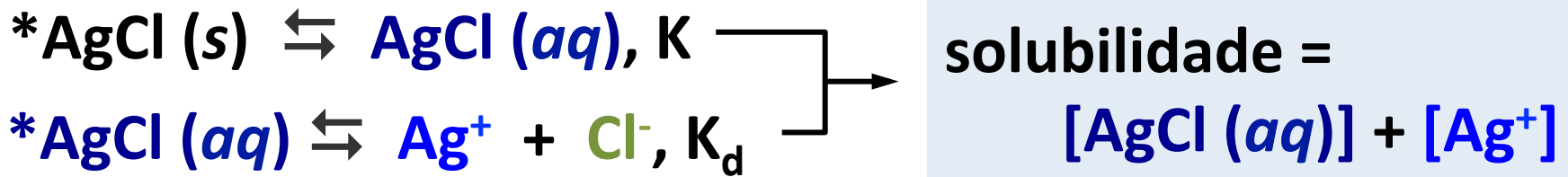
$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_d \times K_s = K_{ps}$$

Que corresponde à reação global:



SOLUBILIDADE – *solutos não dissociados*

Exemplo 15: calcular a solubilidade de AgCl em água.

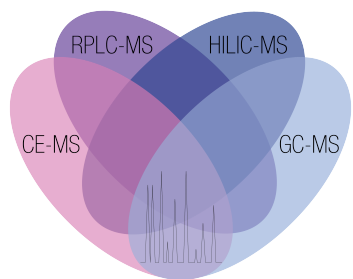


$$[\text{AgCl (aq)}] = K [\text{AgCl (s)}] = K_s = 4,7 \times 10^{-7}$$

$$\text{solubilidade} = [\text{AgCl (aq)}] + [\text{Ag}^+] = 4,7 \times 10^{-7} + 1,35 \times 10^{-5}$$
$$= 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

• note que ao desprezar a $[\text{AgCl (aq)}]$ no cálculo da solubilidade obtém-se um erro de 3,6%

**as duas reações contribuem para a solubilidade do cloreto de prata em água*



Centro de Estudos de
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química
Universidade de São Paulo