

Equilíbrios de Precipitação/Solubilização

QFL0605 Química Geral para Geologia
Profa Denise F. S. Petri

Rochas calcárias (CaCO_3)

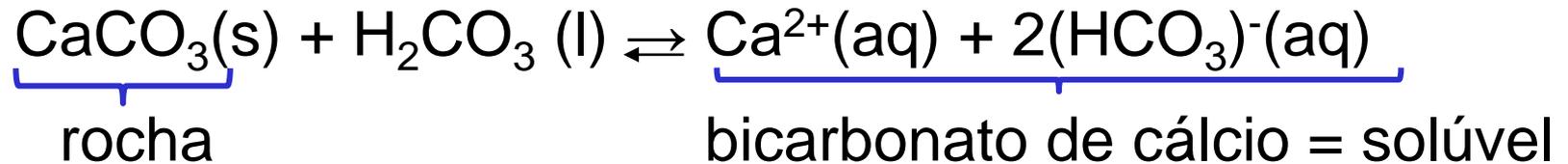
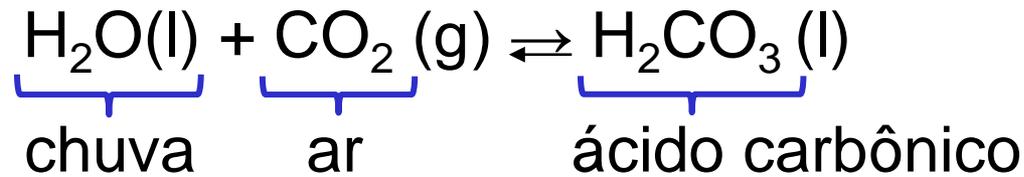
formação



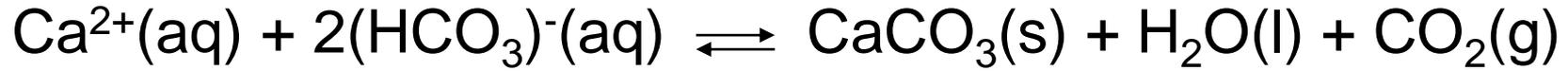
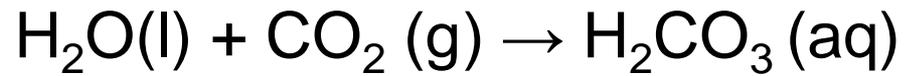
dissolução/erosão



Dissolução/erosão



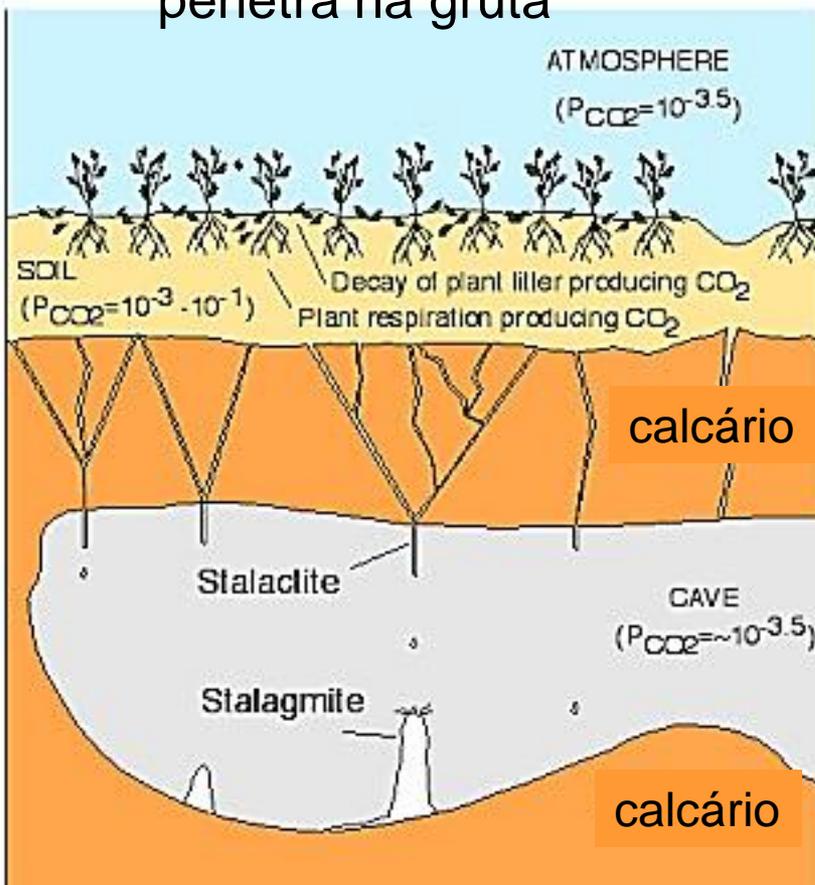
Formação/precipitação



penetra na gruta

precipitado

liberado no interior da gruta



$\text{CaCO}_3(\text{s})$, transportado pela água, irá se depositar no teto e no piso da caverna, formando as estalactites e estalagmites

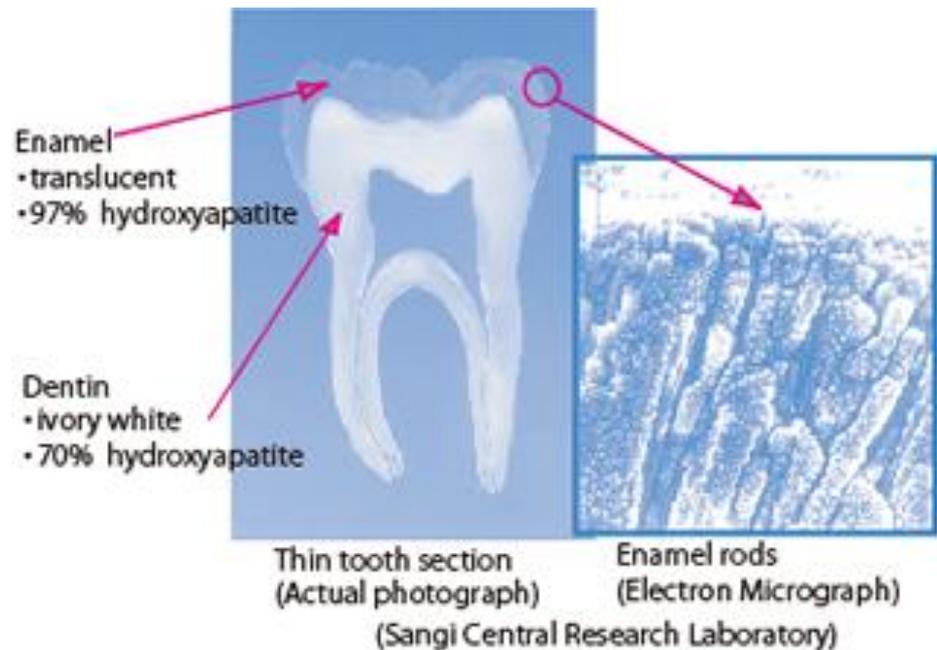
Sulfato de bário (BaSO_4) = sal muito pouco solúvel em água (0,002448 g/L a 20 °C) ou em gordura, e normalmente não é absorvido pela mucosa gastrointestinal. É usado como contraste em exames radiológicos de tecidos moles (tubo digestivo) com raios-X.

BaS_2 (solúvel, 77 g/L de água a 20 °C) e BaCl_2 (solúvel, 358 g/L de água a 20 °C) são absorvidos pela mucosa gastrointestinal, levando a reações tóxicas (até coma) → Impurezas fatais



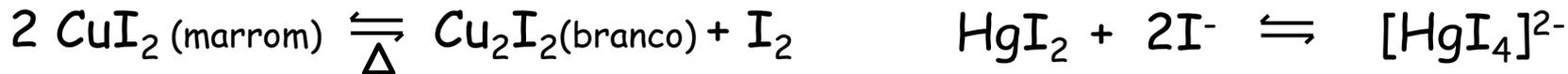
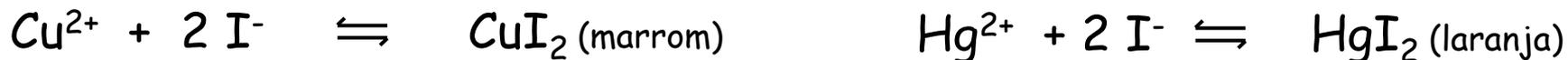
O que aparece em branco é BaSO_4 , em preto é ar.

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, é o principal componente do esmalte do dente, é um sal muito pouco solúvel em água, mas solúvel em meio ácido, o que facilita a formação de cáries.



Regras de Solubilidade em água

- Sais derivados de ânions de ácidos fortes, no geral, são solúveis
HCl, H₂SO₄, HNO₃, HI, HBr, HClO₄, HMnO₄
- Todos os nitratos são solúveis
- Alguns sulfatos são insolúveis (Ba²⁺ e Sr²⁺) ou pouco solúveis (Pb²⁺, Ca²⁺, Ag⁺, Hg₂²⁺)
- Em geral Cl⁻, Br⁻, I⁻ são solúveis
Exceções: Cl⁻/Br⁻ : Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺
I⁻ : Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu⁺



- ClO₄⁻ são solúveis, exceto os de K⁺ e NH₄⁺
- Os fluoretos são insolúveis, exceto: Ag⁺, NH₄⁺ e Metais alcalinos

Regras de Solubilidade

- ➔ Sais derivados de ácidos fracos, em geral, são insolúveis
 HCN , H_2CO_3 , H_2S , H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH
- ➔ Os sais de metais alcalinos, na sua maioria, são solúveis
- ➔ Os hidróxidos, em geral, são insolúveis. Os hidróxidos de NH_4^+ e dos metais alcalinos são solúveis. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é insolúvel
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ são moderadamente solúveis.
- ➔ Os hidrogenosais (bissulfato, bicarbonato) são todos solúveis.
- ➔ Os fosfatos são insolúveis exceto de NH_4^+ e dos metais alcalinos.
- ➔ Os sulfetos de metais alcalinos terrosos são solúveis.
- ➔ Os acetatos e nitritos são solúveis, aqueles formados com Ag^+ são pouco solúveis.

Fatores que podem afetar a solubilidade

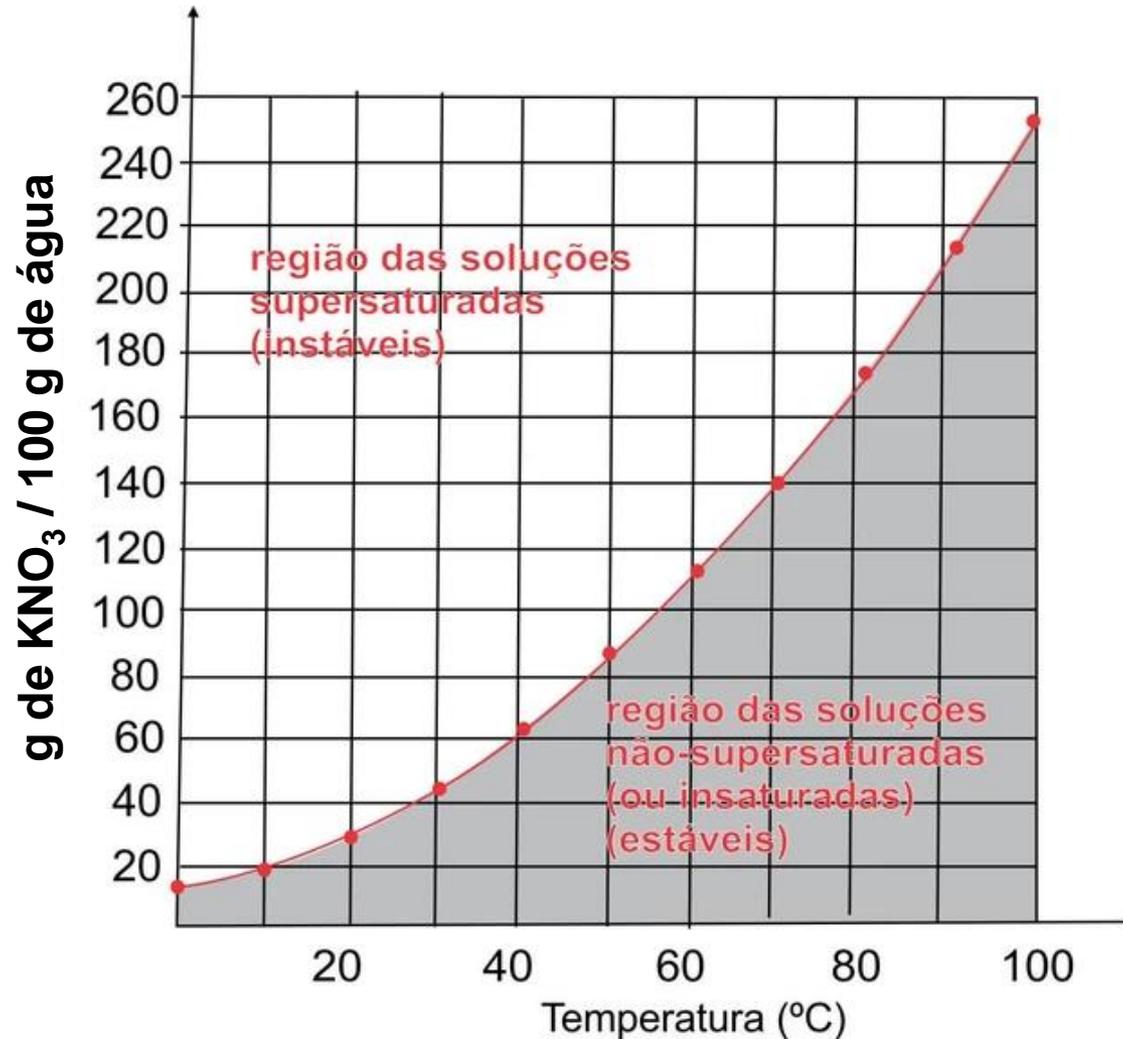
- ➔ Pressão
- ➔ Temperatura
- ➔ Solvente
- ➔ Efeito do íon comum
- ➔ pH e formação de íons complexos

→ Pressão

A variação da solubilidade com a pressão tem, na prática, uma importância reduzida porque a maioria das reações são conduzidas em recipientes abertos, a pressão atmosférica.

→ Temperatura

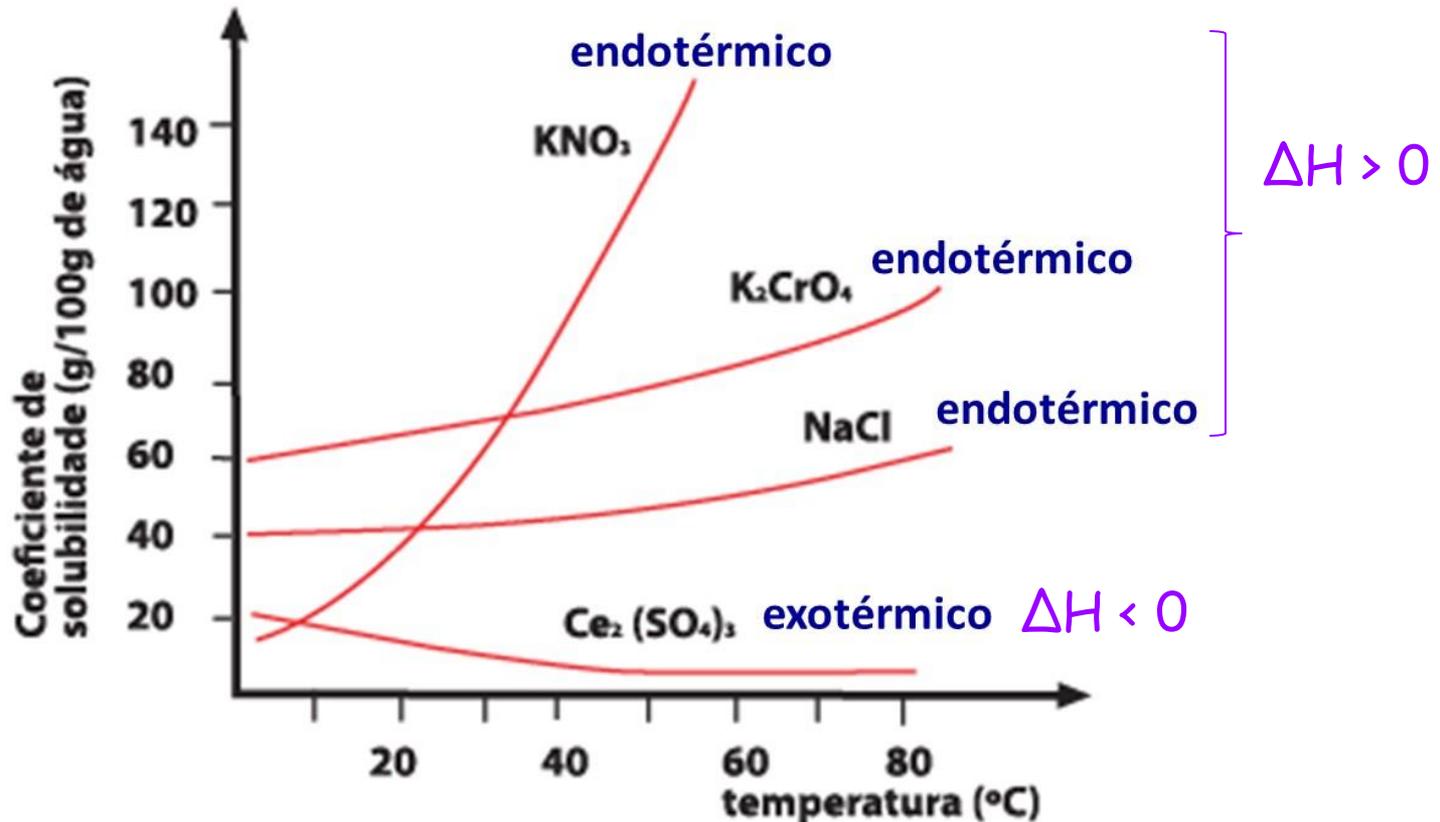
Em geral, a solubilidade dos precipitados aumenta com o aumento de temperatura



→ Temperatura

O efeito é complexo. Exceções Na_2SO_4 e $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

Em alguns casos, a variação da solubilidade com a temperatura pode servir como apoio para a separação.



Lei de Hess (Germain Henry Hess, 1940):

A variação de entalpia de uma reação química depende apenas dos estados inicial e final, não importando o caminho da reação. As variações de entalpia envolvidas nas etapas do processo são aditivas.

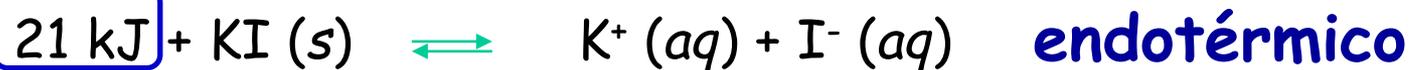
Calor de solução ou variação de entalpia de solução

$$\Delta H_{\text{sol}} = H_{\text{solução}} - (H_{\text{soluto}} + H_{\text{solvente}})$$

final

inicial

Ex.: Solução aquosa saturada de KI na presença de excesso de KI (s)



Le Châtelier: Se aumentar T, o equilíbrio deslocará para direita, aumentando as $[\text{K}^+]$ e $[\text{I}^-]$ no equilíbrio. Portanto, a **solubilidade de KI aumenta com aumento de T.**

Ex.: Solução aquosa saturada de LiI na presença de excesso de LiI (s)



exotérmico

Le Châtelier: Se aumentar T, o equilíbrio deslocará para esquerda, diminuindo as $[\text{Li}^+]$ e $[\text{I}^-]$ no equilíbrio. Portanto, a **solubilidade de LiI diminui com aumento de T.**

Por que ΔH_{sol} varia de substância para substância???

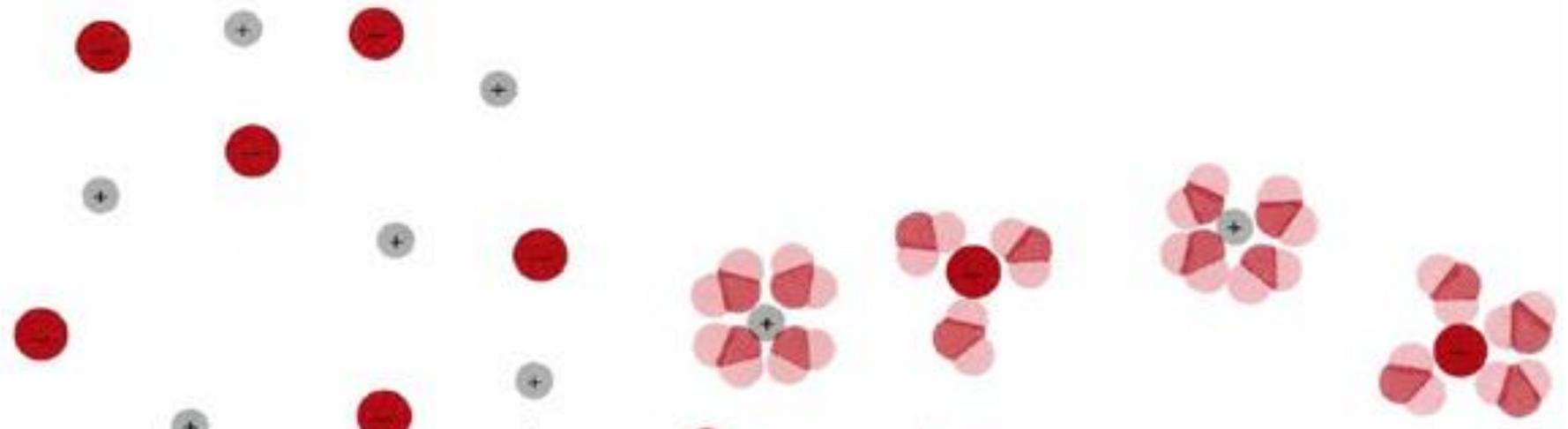
Mecanismo de dissolução ocorre em duas etapas com as respectivas energias

- 1) Quebra do retículo cristalino (energia reticular = ΔH_{ret})
- 2) Inserção de partículas do soluto em cavidades formadas pelas separação de moléculas do solvente, ou seja, solvatação ou hidratação (energia de hidratação = ΔH_{hid})

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{hid}}$$

Por que ΔH_{sol} varia de substância para substância???

Na⁺ and Cl⁻ ions completely separated in the gaseous state



773 kJ

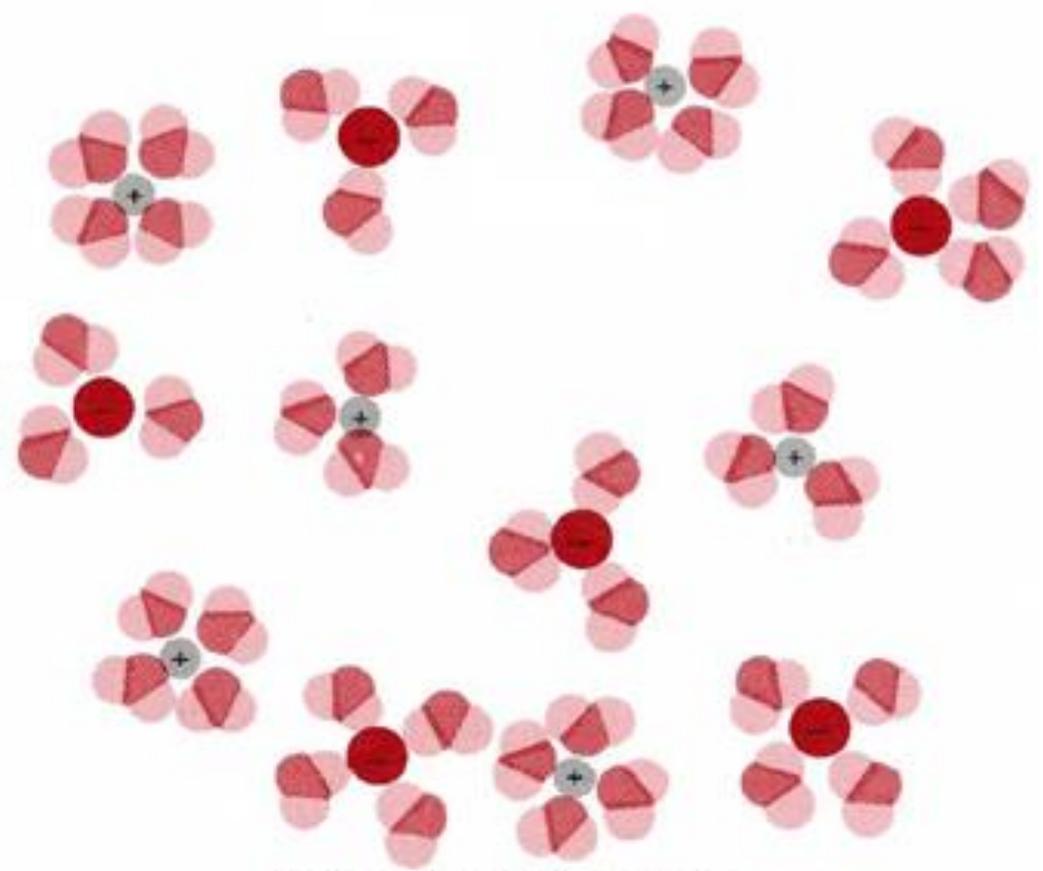
ΔH_{ret}

ΔH_{hid}

-774 kJ



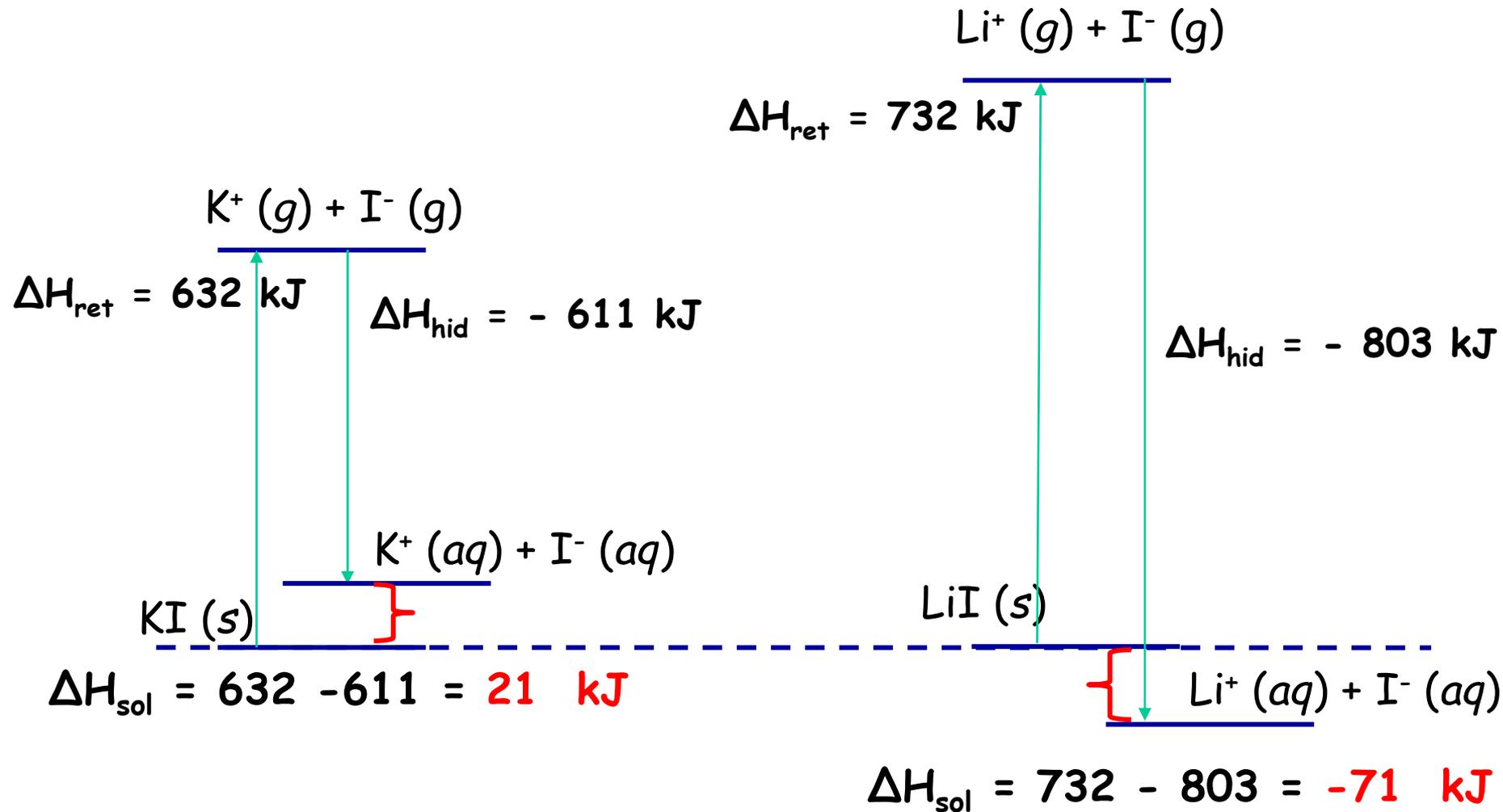
Na⁺ and Cl⁻ ions in crystal lattice



Hydrated Na⁺ and Cl⁻ in solution

Calor de solução ou variação de entalpia de solução

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{hid}}$$



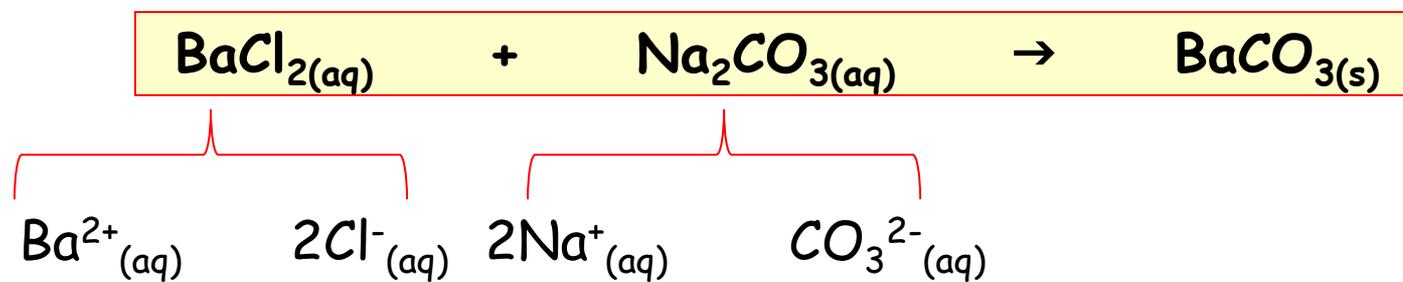
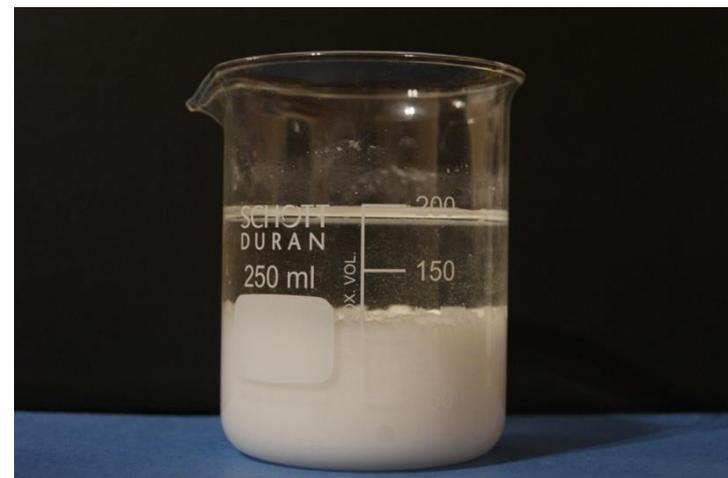
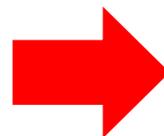
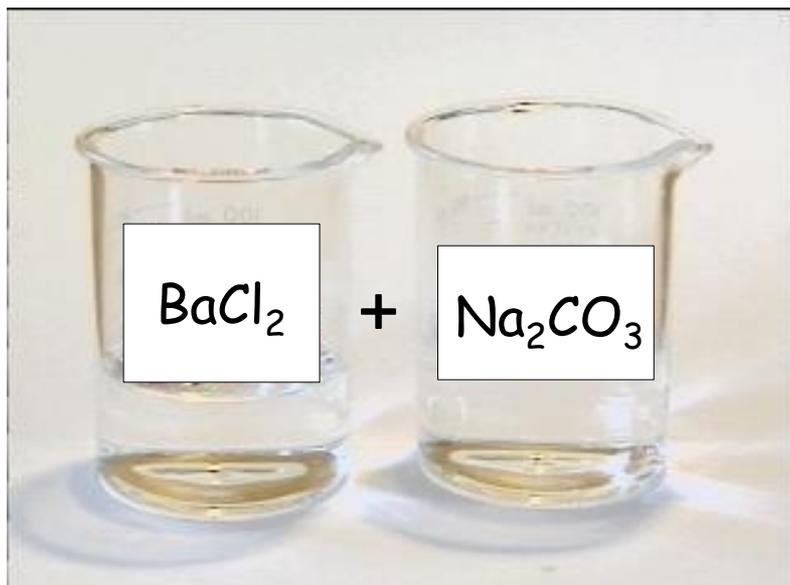
Energia de hidratação e raio iônico de alguns íons

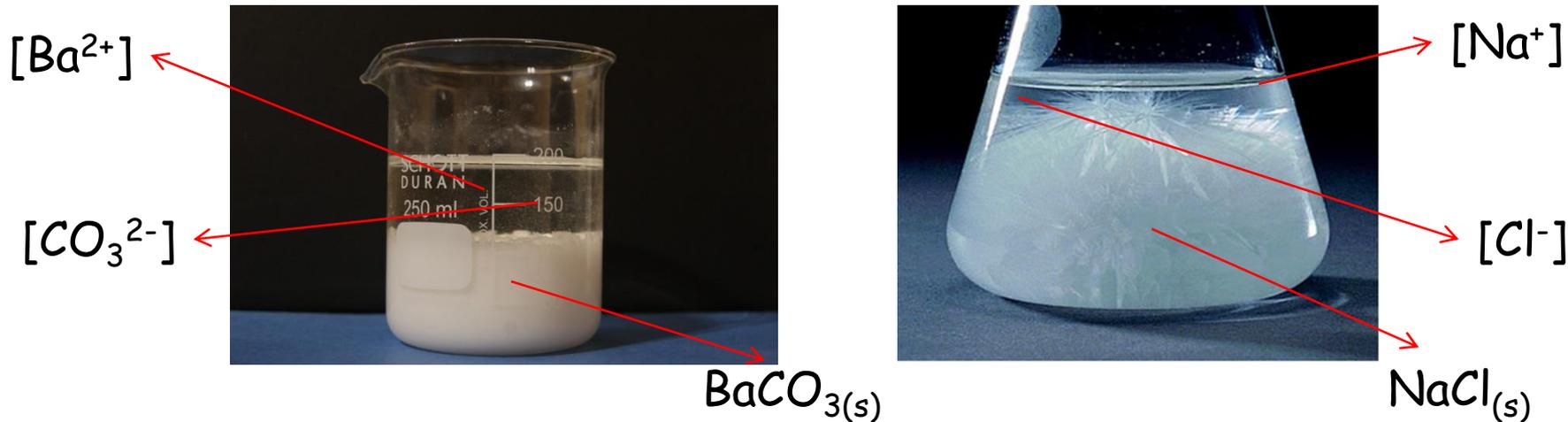
Íon	Raio iônico (nm)	$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ/mol)	Carga/raio (nm ⁻¹)
Li ⁺	0,068	-506	14,71
Na ⁺	0,097	-397	10,31
K ⁺	0,133	-314	7,52
Mg ²⁺	0,066	-1914	30,30
Ca ²⁺	0,099	-1580	20,20
Sr ²⁺	0,112	-1430	17,86
Al ³⁺	0,051	-4640	58,82
F ⁻	0,133	-506	7,52
Cl ⁻	0,181	-377	5,52
I ⁻	0,220	-297	4,55

Quanto maior for a relação carga/raio (z_i/r) mais favorecida é a hidratação

A hidratação impede que os íons se atraiam para formar o retículo cristalino, precipitando no meio.

Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos





Quais as semelhanças entre esses dois sistemas?

- ✓ Soluções com corpo de fundo
- ✓ Sais iônicos (ambas são soluções eletrolíticas)

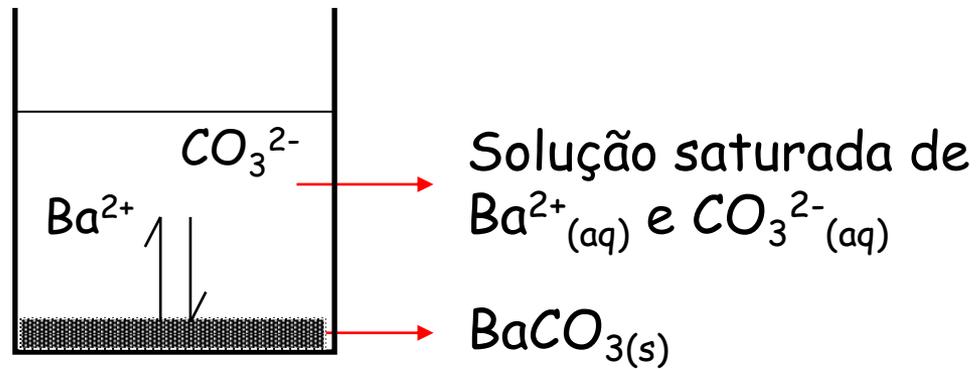
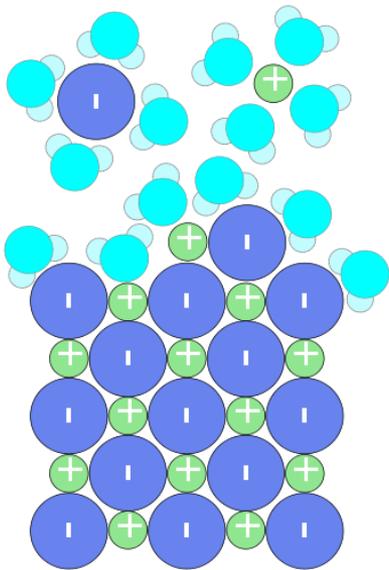
Quais as diferenças entre esses dois sistemas?

- ✓ Concentração de íons em soluções
- ✓ Solubilidade: $BaCO_3 = 7,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L e $NaCl = 6,5$ mol/L

Equilíbrio heterogêneo

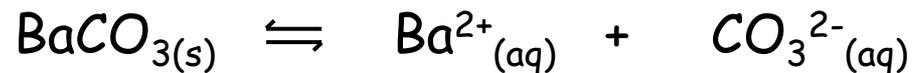
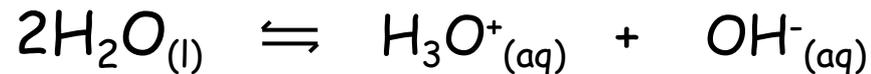
Solução saturada

velocidade de dissolução = velocidade de precipitação



Constante do Produto de Solubilidade ou Produto de Solubilidade (K_{ps})

→ Expressão do produto de solubilidade

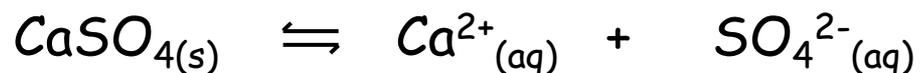


$$K' = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{BaCO}_{3(s)}} \quad \rightarrow \quad K' [\text{BaCO}_{3(s)}] = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

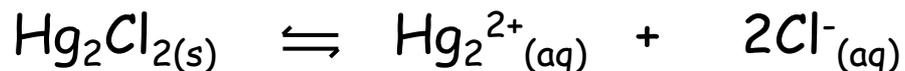
$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-9}$$

- A expressão acima é válida somente se existir o sólido iônico presente em equilíbrio com os íons em solução.
- Em um dada condição, a posição do equilíbrio é independente da quantidade de BaCO_3

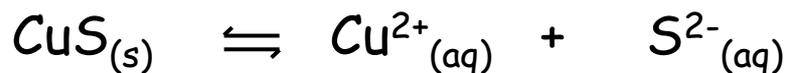
Constantes do Produto de Solubilidade (água/25°C)



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5}$$



$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2 = 1,2 \cdot 10^{-18}$$



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-37}$$



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



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^{-}]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39}$$

Composto	Fórmula	Kps (25°C)
Sulfato e cálcio	CaSO ₄	2,4 × 10 ⁻⁵
Carbonato de bário	BaCO ₃	5,0 × 10 ⁻⁹
Fluoreto de cálcio	CaF ₂	3,9 × 10 ⁻¹¹
Cloreto de prata	AgCl	1,82 × 10 ⁻¹⁰
Brometo de prata	AgBr	5,0 × 10 ⁻¹³
Iodeto de prata	AgI	8,3 × 10 ⁻¹⁷
Carbonato de prata	Ag ₂ CO ₃	8,1 × 10 ⁻¹²
Sulfeto de zinco	ZnS (α)	2,0 × 10 ⁻²⁵
	ZnS (β)	3,0 × 10 ⁻²³
Sulfeto de cobre (II)	CuS	8,0 × 10 ⁻³⁷
Hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃	3,0 × 10 ⁻³⁴
Hidróxido de ferro (III)	Fe(OH) ₃	2,0 × 10 ⁻³⁹
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	6,5 × 10 ⁻⁶
Hidróxido de magnésio	Mg(OH) ₂	7,1 × 10 ⁻¹²

➔ A expressão da Constante do Produto de Solubilidade pode ser empregada para:

- ✓ Calcular a solubilidade de uma substância
- ✓ Determinar a constante do produto de solubilidade
- ✓ Estimar a mínima concentração de uma das espécies (cátion ou ânion) que pode estar presente em um sistema para que ocorra ou não a precipitação.



Ex.1: Como calcular a solubilidade molar do BaCO_3 em água a 25°C ? ($K_{ps} = 5,0 \cdot 10^{-9}$)

Início	Sólido	0	0
Solubiliza	Sólido	+x	+x
Equilíbrio	Sólido	x	x

No equilíbrio: $x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$

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

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 5,0 \cdot 10^{-9} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-9}} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Solubilidade do } \text{BaCO}_3 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

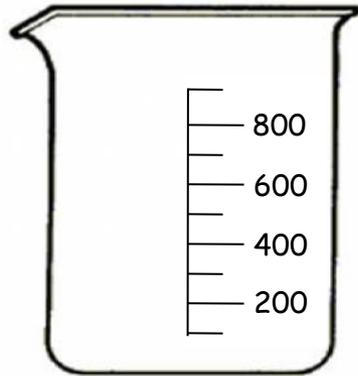
$$\text{Solubilidade do } \text{BaCO}_3 (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = [\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$V=1 \text{ L } (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Dissolve-se } 0,014 \text{ g de } \text{BaCO}_3$



→ Como é determinado o valor do K_{ps} experimentalmente?

$\text{BaCO}_3(s)$
 $m = 10,0000 \text{ g}$



$V = 1,00 \text{ L}$
 H_2O pura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

1. Solução saturada com corpo de fundo
2. Filtração
3. Secagem e pesagem da massa seca

$m = 9,9860 \text{ g}$ (massa não dissolvida)

$m = 0,0140 \text{ g}$ (massa dissolvida)

$$[\text{BaCO}_3]_{\text{dissol.}} = \frac{m_{\text{dissol.}}}{M V(\text{L})} = \frac{0,0140 \text{ g}}{197,3359 \text{ g mol}^{-1} 1 \text{ L}}$$

$$[\text{BaCO}_3]_{\text{dissol.}} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (7,1 \cdot 10^{-5})^2 = 5,0 \cdot 10^{-9}$$

➔ **Solubilidade (S):** equivale a máxima quantidade de um dado soluto que deverá dissolver em uma dada quantidade de solvente em uma determinada temperatura.

➔ Unidades de medida de solubilidade:

g/L ou mol/L ou $m_{\text{soluto}}/100 \text{ g solvente}$ (% m/m)

$S(\text{NaCl}) = 6,5 \text{ mol/L}$ ou 380 g/L (em água pura a 25°C)

$S(\text{BaCO}_3) = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ou $0,014 \text{ g}$ (em água pura a 25°C)

No geral: ↓ solubilidade ↓ K_{ps}

No geral: ↓ solubilidade ↓ K_{ps}



Será que é sempre assim?

Ex.2: Quem é mais solúvel em água: AgCl ($K_{ps}=1,8 \cdot 10^{-10}$) ou Ag_2CrO_4 ($K_{ps}=1,2 \cdot 10^{-12}$)?

	$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Início	Sólido		0		0
Solubiliza	Sólido		+x		+x
Equilíbrio	Sólido		x		x

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-10} = x^2 \rightarrow x = 1,34 \cdot 10^{-5}$$

Como: $x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Ex.2 continuação: Quem é mais solúvel em água:

AgCl ($K_{ps}=1,8 \cdot 10^{-10}$) ou Ag_2CrO_4 ($K_{ps}=1,2 \cdot 10^{-12}$)?

	$Ag_2CrO_{4(s)}$	\rightleftharpoons	$2Ag^+_{(aq)}$	+	$CrO_4^{2-}_{(aq)}$
Início	Sólido		0		0
Solubiliza	Sólido		+2x		+x
Equilíbrio	Sólido		2x		x

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \rightarrow 1,2 \cdot 10^{-12} = (2x)^2(x) \rightarrow 1,2 \cdot 10^{-12} = 4x^3 \rightarrow x = 6,69 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = 2x = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$[CrO_4^{2-}] = x = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$S = \frac{1}{2} [Ag^+] \text{ ou } [CrO_4^{2-}] = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

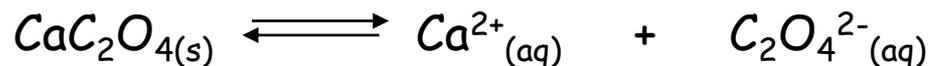
$K_{ps}(Ag_2CrO_4) \ll K_{ps}(AgCl)$, mas Ag_2CrO_4 é mais solúvel que AgCl

Previsão de reações de precipitação

Se conhecemos as regras de solubilidade e valores tabelados de K_{ps} , podemos prever se haverá ou não precipitação quando misturamos duas soluções

Problema de saúde: cálculo renal (pedra nos rins)

Principal componente é o oxalato de cálcio (CaC_2O_4)



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Se a concentração fisiológica de íons cálcio no plasma sanguíneo é $\sim 5 \times 10^{-3}$ mol/L, qual a máxima concentração de íons oxalato, que ainda garante a solubilidade do CaC_2O_4 ?

$$2,3 \cdot 10^{-9} = (x) (5 \cdot 10^{-3})$$

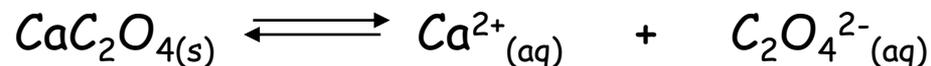
$$x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Deve-se evitar alimentos ricos em oxalato (espinafre, tomate, etc)

➔ A expressão da Constante do Produto de Solubilidade pode ser empregada para:

- ✓ Calcular a solubilidade de uma substância
- ✓ Determinar a constante do produto de solubilidade
- ✓ Estimar a mínima concentração de uma das espécies (cátion ou ânion) que pode estar presente em um sistema para que ocorra ou não a precipitação.

Oxalato de cálcio (CaC_2O_4) (cálculo renal)



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Previsão de reações de precipitação Q_{ps} e K_{ps}

Aula de Princípio de Equilíbrio Químico

Quando $Q = K$, o sistema está em equilíbrio

Quando $Q < K$, os reagentes tendem a formar produtos

Quando $Q > K$, os produtos tendem a se decompor em reagentes

Quando $Q_{ps} = K_{ps}$, o sistema está em equilíbrio, precipita e solubiliza com a mesma velocidade

Quando $Q_{ps} < K_{ps}$, não há precipitação

Quando $Q_{ps} > K_{ps}$, ocorre precipitação

Situação	Tipo de solução	O que pode ocorrer?
$Q < K_{ps}$	Insaturada	Consegue-se dissolver mais soluto
$Q = K_{ps}$	Saturada	Equilíbrio de solubilidade
$Q > K_{ps}$	supersaturada	O sal precipitará até que se atinja o valor de K_{ps}

Ex.3:

100 mL (0,1 L) de solução aquosa de Na_2SO_4 $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L é misturada com 50 mL (0,05 L) de solução aquosa de BaCl_2 $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Após a mistura ocorrerá formação de precipitado? ($K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$)



Resolução:

Quando juntamos duas soluções, ocorre o efeito de diluição. Portanto, primeiro vamos calcular o número de moles (n) de (Na_2SO_4) e (BaCl_2) antes de misturá-los.

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,5 \cdot 10^{-4} \times 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

$$n(\text{BaCl}_2) = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 0,05 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

Após diluição, o volume final da mistura era 150 mL (0,15 L), e as concentrações foram calculadas:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{BaCl}_2] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Ex.3 continuação:

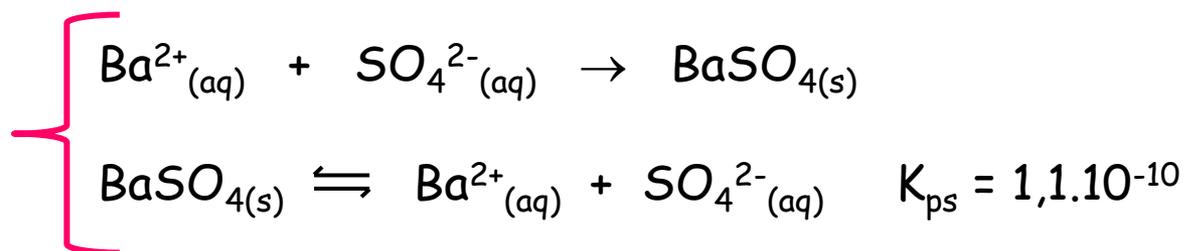
Sais estão 100% ionizados, antes da reação:

$$[\text{Na}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$Q_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow Q_{\text{ps}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \times 5,0 \cdot 10^{-4} \rightarrow Q_{\text{ps}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Após a mistura ocorrerá precipitação, pois $Q_{\text{ps}}(2,5 \cdot 10^{-7}) > K_{\text{ps}}(1,1 \cdot 10^{-10})$

A solução está supersaturada

Ex.4: Na condição do **Ex.3**, qual a mínima concentração da solução de Na_2SO_4 para ocorrer a precipitação? ($K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$)



Após diluição:

$$[\text{BaCl}_2] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

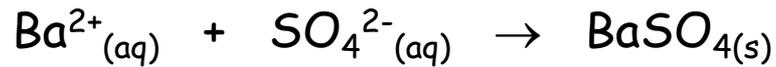
Sais estão 100% ionizados antes da mistura:

$$[\text{Na}^+] = ?$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = ?$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$1,1 \cdot 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / 5,0 \cdot 10^{-4} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Quando o $Q_{ps} = K_{ps}$ (velocidade de precipitação = velocidade de solubilização)

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mínima}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

(Nessa condição tenho uma solução saturada de BaSO_4)

Então, para iniciar a precipitação a $[\text{SO}_4^{2-}] > 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

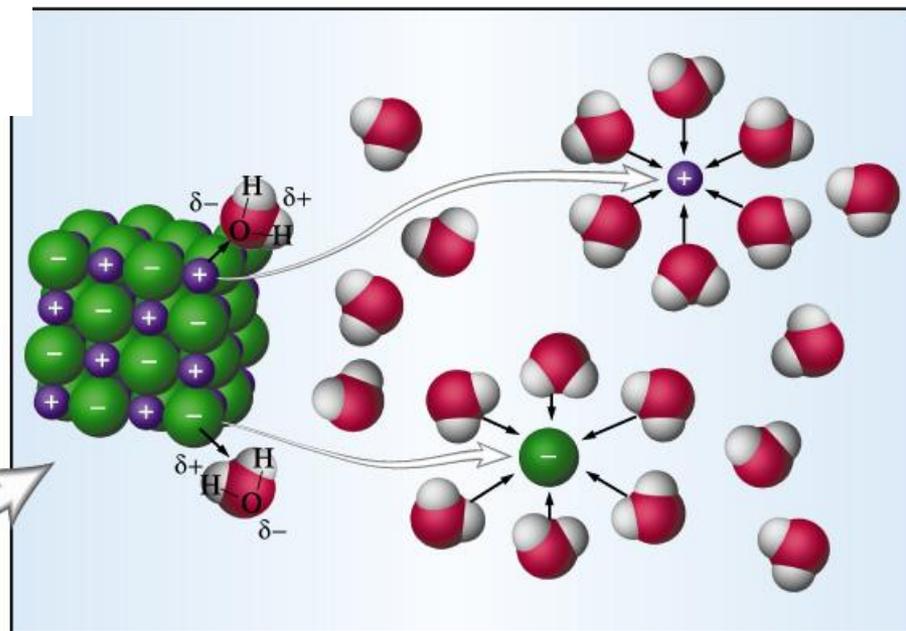
➔ Solvente

Embora a maioria dos ensaios seja conduzido em meio aquoso, em alguns casos é recomendado usar outros solventes (etanol, éter...), ou, quando possível, misturá-los com água.

Dissolução de um
Cristal Iônico



Esquema da solvatação dos íons pela água.



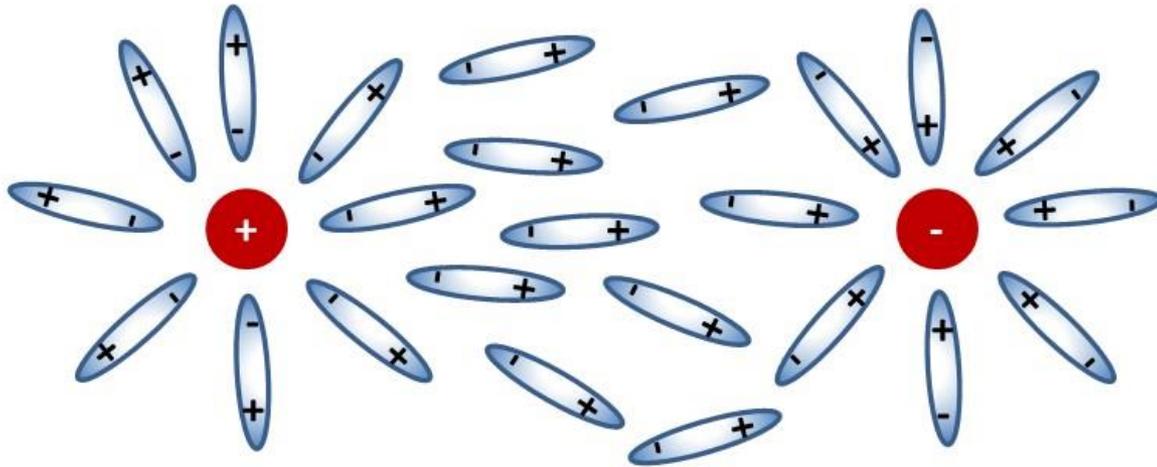
A dissolução de um composto iônico em um dado solvente só ocorre quando a força de atração entre os íons é superada pelo solvente.

Cargas no vácuo



Água como solvente → alta constante dielétrica (78.3, a 25 °C)

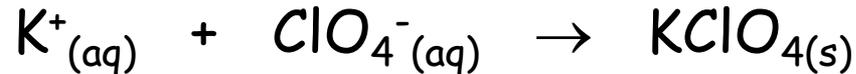
Cargas em um meio de alta constante dielétrica





Ex.5: Qual a mínima concentração de perclorato (ClO_4^-) para iniciar a precipitação em uma solução aquosa de 0,1 mol/L de K^+ ? ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-2}$)

→ Reação de formação do precipitado:



→ Equilíbrio de precipitação:

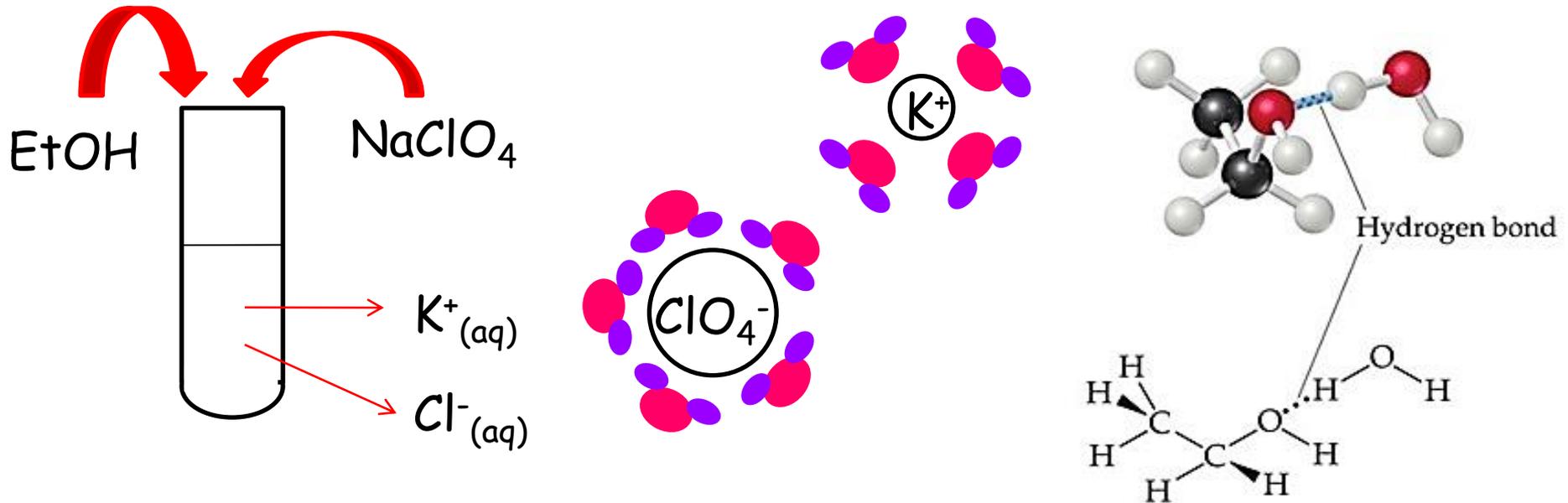


$$K_{ps} = [\text{K}^+] [\text{ClO}_4^-] \rightarrow 1,1 \cdot 10^{-2} = 0,1 [\text{ClO}_4^-] \rightarrow [\text{ClO}_4^-] = 0,110 \text{ mol/L}$$

Ex.5:continuação

$$K_{ps} = [K^+] [ClO_4^-] \rightarrow 1,1 \cdot 10^{-2} = 0,1 [ClO_4^-] \rightarrow [ClO_4^-] = 0,110 \text{ mol/L}$$

O que acontece com a solubilidade se o solvente for uma mistura de etanol e água ao invés de água pura?



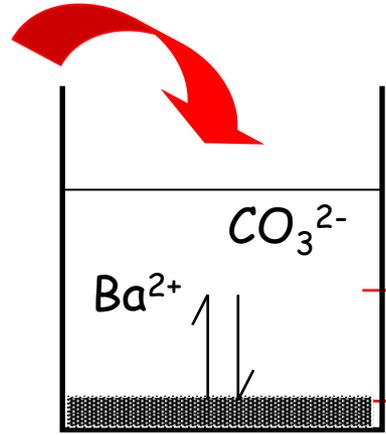
Resposta: Ligações de H entre H₂O e EtOH diminuem a hidratação dos íons, diminuindo a solubilidade

→ Efeito do íon comum

→ O íon comum é responsável pela redução da solubilidade molar de um precipitado iônico quando um composto contendo um dos dois íons do precipitado é adicionado à solução que está em equilíbrio com o precipitado.

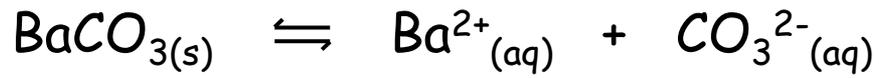
➔ Efeito de íon comum sobre a solubilidade (Princípio de Le Châtelier)

adiciona



Solução saturada de $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$

$\text{BaCO}_3(s)$



CO_3^{2-} íon comum

Diminui a solubilidade do BaCO_3



Ex. 6: Calcule a solubilidade molar do BaCO_3 em água e em uma solução de Na_2CO_3 0,020 mol/L. ($K_{ps} \text{BaCO}_3 = 5,0 \cdot 10^{-9}$)

Em água

	$\text{BaCO}_{3(s)}$	$\rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$	$K_{ps} = 5,0 \cdot 10^{-9}$
Início	Sólido	0	0
Solubiliza	Sólido	+x	+x
Equilíbrio	Sólido	x	x

No equilíbrio: $x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$

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

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 5,0 \cdot 10^{-9} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-9}} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

➔ Contribuição do BaCO_3 : $[\text{CO}_3^{2-}] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (em água/25°C)

Ex.6: Continuação

Em solução de Na_2CO_3 0,020 mol/L

➔ Contribuição do Na_2CO_3 : $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,020$ mol/L

➔ Contribuição do BaCO_3 : $[\text{CO}_3^{2-}] = 7,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Como $[\text{CO}_3^{2-}] (\text{Na}_2\text{CO}_3) \gg [\text{CO}_3^{2-}] (\text{BaCO}_3)$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow 5,0 \cdot 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] \underbrace{(0,020 + [\text{CO}_3^{2-}])}_{\approx 0,020}$$

$$5,0 \cdot 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] (0,020) \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-9} / 0,020 \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Solubilidade do BaCO_3 (H_2O , 25°C) = $[\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Solubilidade do BaCO_3 (0,020 mol/L Na_2CO_3) = $[\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L

Uma pequena quantidade de CO_3^{2-} reduziu a solubilidade do BaCO_3 em 284 vezes

→ O efeito do pH na solubilidade

- A solubilidade de um precipitado contendo um ânion com propriedades básicas ou um cátion com propriedades ácidas ou ambos é dependente do pH.

Num equilíbrio de dissolução em que entrem íons OH^- , tal como o equilíbrio de dissolução do hidróxido de magnésio, por exemplo, o pH da solução afetará a solubilidade do sólido.



Ao aumentar a concentração de íons OH^- (aumentando o pH) na solução, o equilíbrio desloca-se no sentido da formação de Mg(OH)_2 sólido, reduzindo a sua solubilidade.

Ex. 7: Calcule o intervalo de pH para que a $[Mg^{2+}]$ inicial de uma solução 0,01 mol/L diminua para $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (1000 vezes). ($K_{ps} Mg(OH)_2 = 7,1 \cdot 10^{-12}$)



➔ Agente precipitante é o íon OH^- . Portanto, o início e a completa precipitação é função da $[OH^-]$.



➔ Primeiro devemos calcular o pH em que inicia a precipitação:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \rightarrow 7,1 \cdot 10^{-12} = 0,01 [OH^-]^2 \rightarrow [OH^-] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-12} / 0,01}$$

$$\rightarrow [OH^-] = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \rightarrow pOH = -\log(2,7 \cdot 10^{-5}) \rightarrow pOH = 4,6 \text{ e } pH = 9,4$$

Ex. 7: continuação



→ Calcular o pH em que finaliza a precipitação, $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{final}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow 7,1 \cdot 10^{-12} = 1,0 \cdot 10^{-5} [\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-12} / 1,0 \cdot 10^{-5}}$$

$$\rightarrow [\text{OH}^{-}] = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pOH} = -\log(8,4 \cdot 10^{-3}) \rightarrow \text{pOH} = 2,1 \text{ e } \text{pH} = 11,9$$

Se o pH > 11,9



$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{final}} < 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

pH entre 9,4 e 11,9



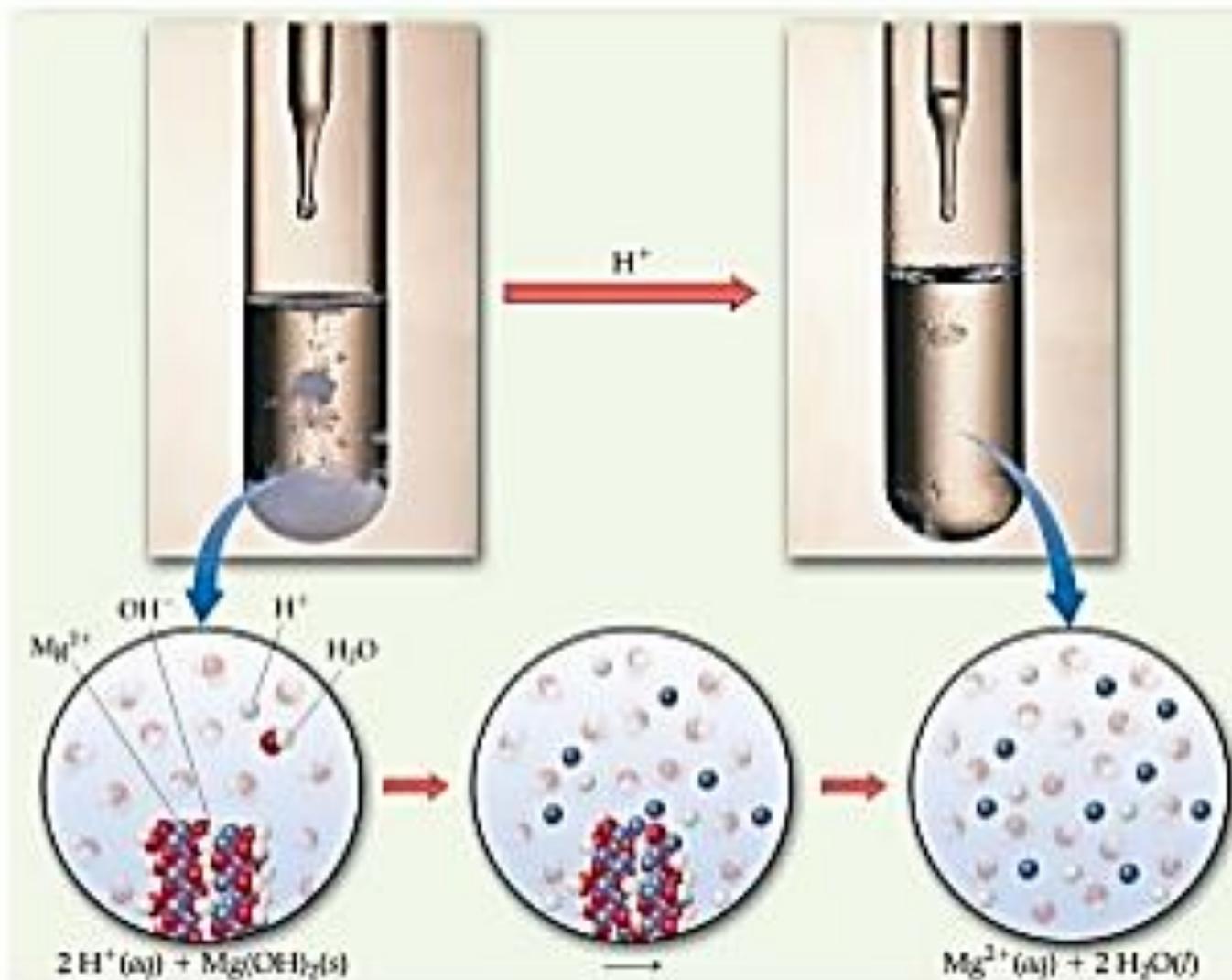
Redução de $[\text{Mg}^{2+}]$ em 1000 x

Se pH < 9,4



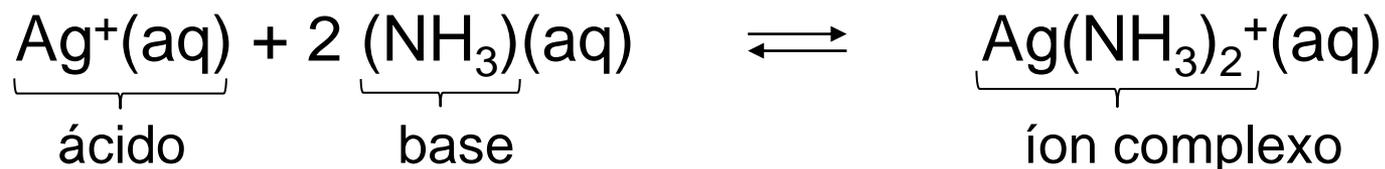
Não há precipitação

Ao aumentar a concentração de íons H^+ (diminuindo o pH) vamos reduzir a concentração, a solubilidade aumentará.



Equilíbrios envolvendo íons complexos e solubilidade

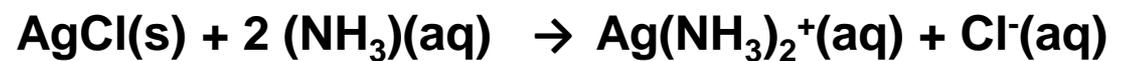
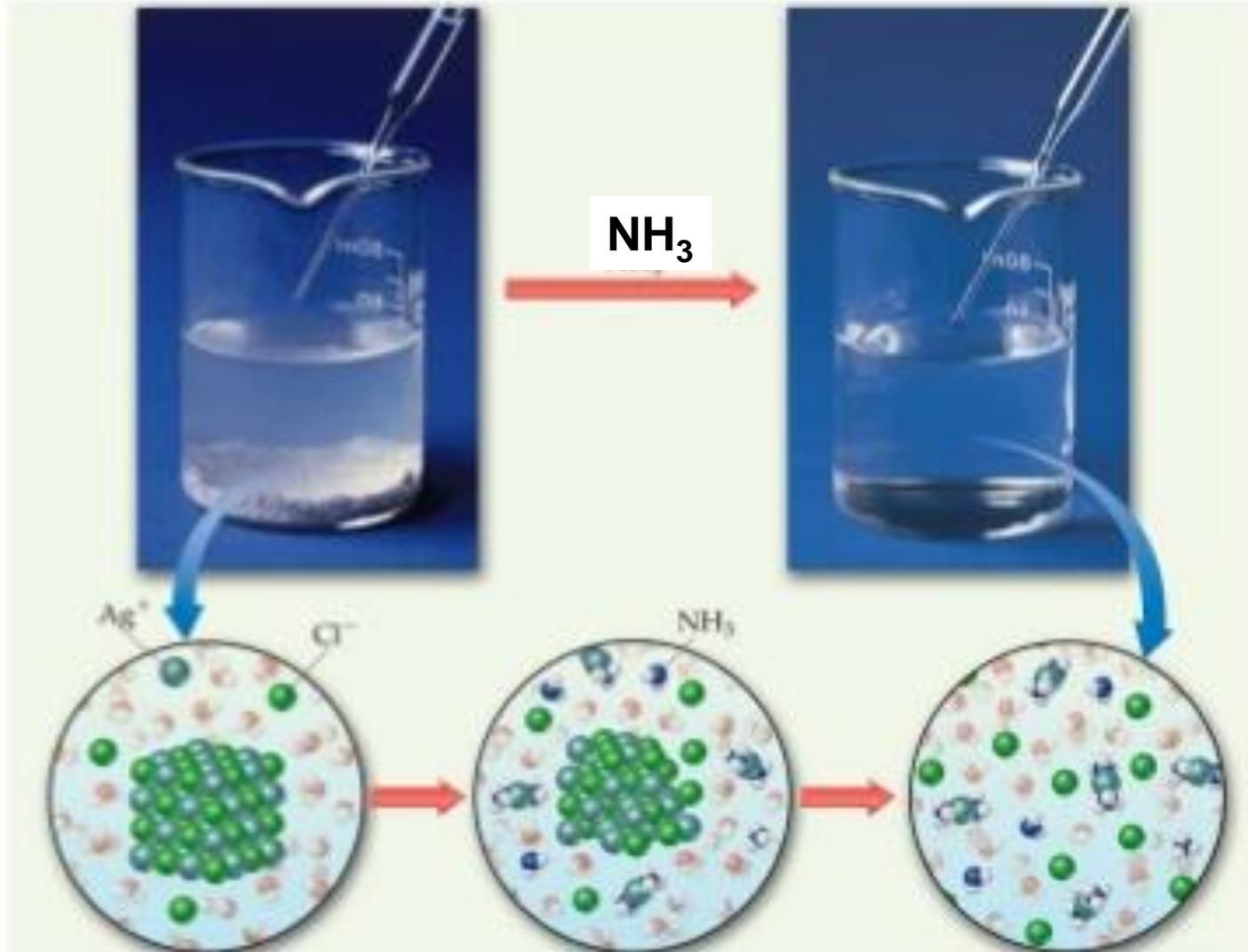
Reações ácidos-base de Lewis, onde um cátion metálico (receptor de um par de elétrons) se combina com uma base de Lewis (doador de um par de elétrons), formando íons complexos



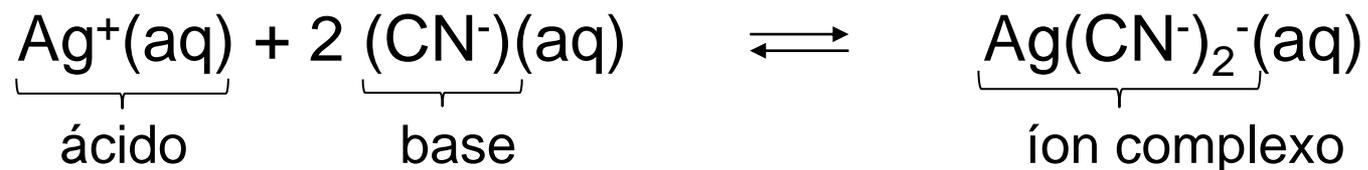
Constante de formação ou constante de estabilidade do complexo K_f é a medida da tendência de determinado cátion metálico formar determinado íon complexo

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,5 \cdot 10^7 \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Mas como a formação de íons complexos pode afetar a solubilidade de compostos pouco solúveis?



Poderia usar outro ligante ao invés de NH₃? Sim, após consultar a tabela de constantes de formação de íons complexos, identificamos o íon cianeto (CN⁻) como excelente ligante, porém muito tóxico.

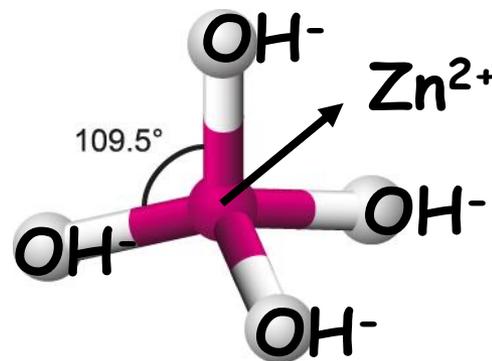
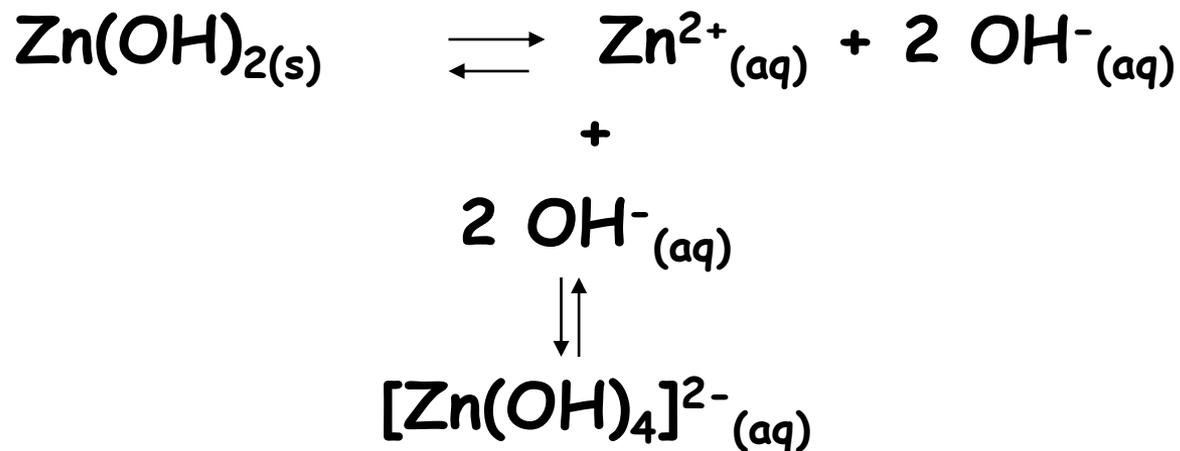


$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{CN}^-)_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 1,0 \cdot 10^{21} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Equilíbrios envolvendo íons complexos e solubilidade

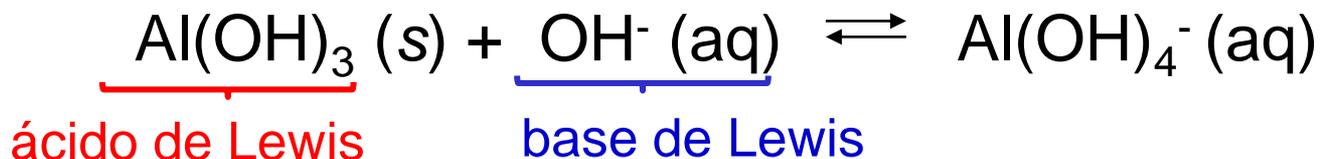
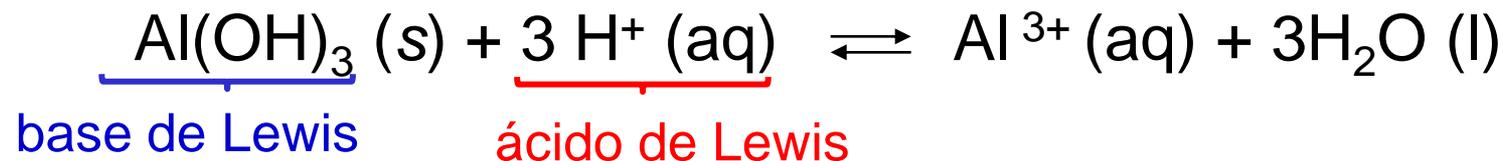
Outro exemplo, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, em água pura, tem $K_{\text{ps}} = 1,9 \times 10^{-17}$, a 25°C .

No entanto, se houver um excesso de OH^- no meio, a solubilidade aumenta porque há a formação do íon complexo $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, com $K_{\text{f}} = 4,6 \cdot 10^{17}$



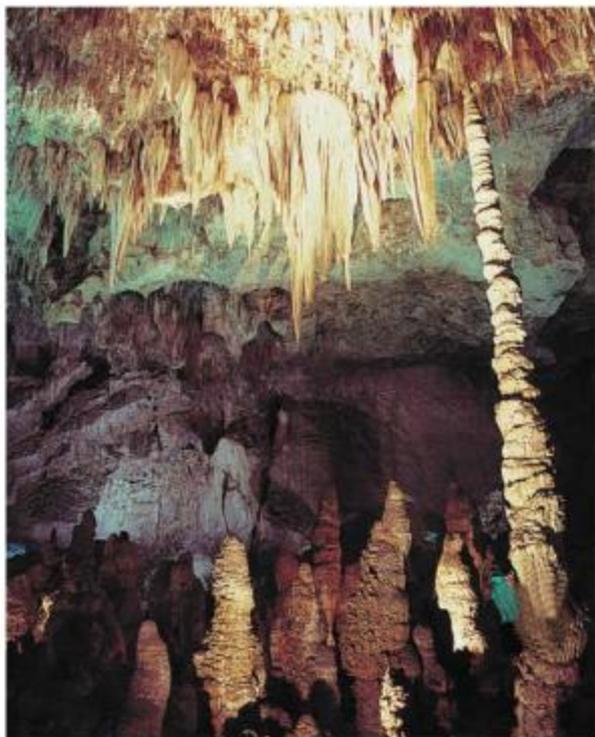
geometria tetraédrica

Hidróxidos anfóteros: podem reagir tanto com ácidos como com bases de Lewis. Ex.: Al(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cd(OH)_2



16

Equilíbrios ácido-base e equilíbrios de solubilidade



Estalactites (crescem a partir do teto) e estalagmites (crescem a partir do chão) em forma de coluna. Estas estruturas, compostas principalmente por carbonato de cálcio, podem levar milhares de anos para se formar.

- 16.1 Equilíbrios homogêneos *versus* heterogêneos em solução
- 16.2 Efeito do íon comum
- 16.3 Soluções tampão
- 16.4 Titulações ácido-base
- 16.5 Indicadores ácido-base
- 16.6 Equilíbrios de solubilidade
- 16.7 Separação de íons por precipitação fracionada
- 16.8 Efeito do íon comum e solubilidade
- 16.9 pH e solubilidade
- 16.10 Equilíbrios de íons complexos e solubilidade
- 16.11 Aplicação do princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa