



The slide header features a black background with white and green text and logos. On the left is the USP logo (Universidade de São Paulo). In the center, the text reads 'Universidade de São Paulo' and 'Centro de Energia Nuclear na Agricultura'. On the right is the CENA logo, which includes a stylized green plant icon. The course code 'CEN5806' is displayed in large, blue, outlined letters. Below it, the course title 'Fundamentos de Química Aplicados à Agricultura e ao Ambiente' is written in the same blue, outlined font. The professor's name 'Prof. Alex Virgilio' and email 'alexvirgilio@cena.usp.br' are listed in white. The semester '2º Sem 2020' is noted in the bottom right corner.

USP
Universidade de São Paulo

Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

cena

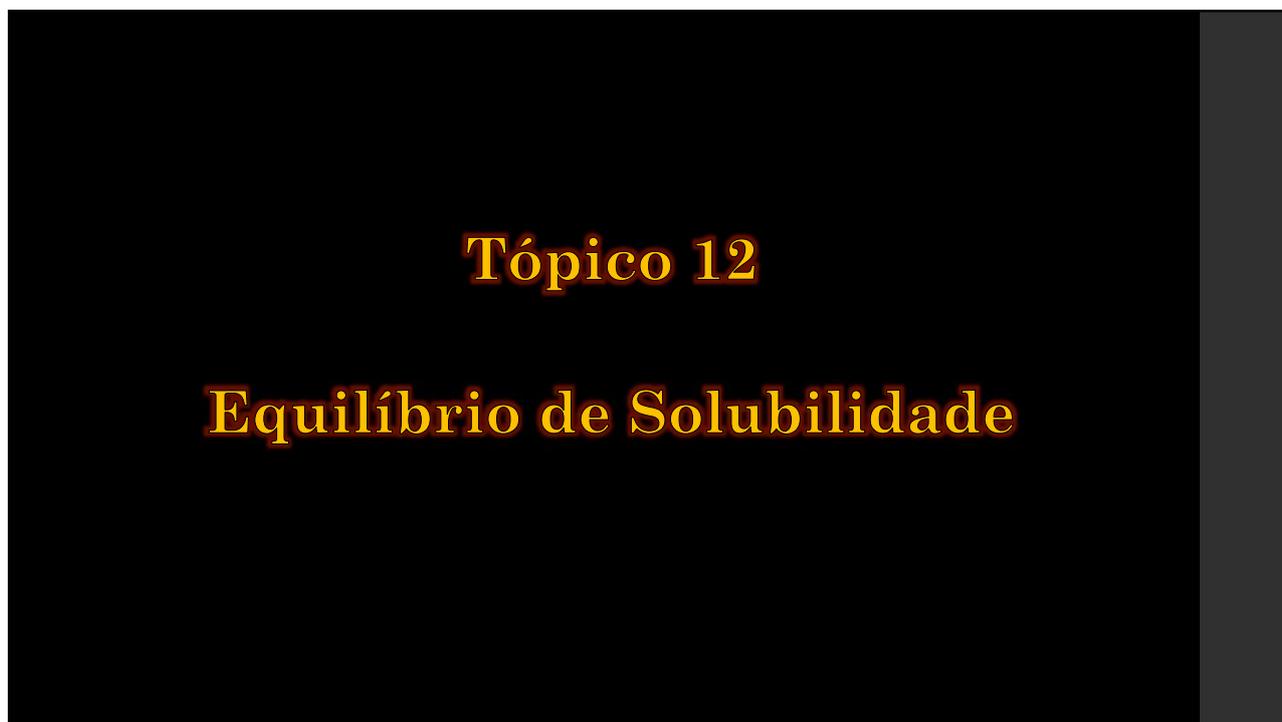
CEN5806

**Fundamentos de Química
Aplicados à Agricultura e
ao Ambiente**

Prof. Alex Virgilio

alexvirgilio@cena.usp.br

2º Sem
2020



The slide title features a black background with yellow, outlined text. The text is centered and reads 'Tópico 12' and 'Equilíbrio de Solubilidade'.

Tópico 12

Equilíbrio de Solubilidade

Solubilidade de sais

Solubilidade (s) é quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvido numa certa quantidade de solvente, a uma dada temperatura (geralmente $T = 25^{\circ}\text{C}$)

15 g de NaCl + 100 mL água = Solução Insaturada

36 g de NaCl + 100 mL água = Solução Saturada

40 g de NaCl + 100 mL água = Solução Saturada com corpo de fundo

Solução Saturada + Corpo de fundo = Solução Supersaturada (instável)

Os sais apresentam diferentes solubilidades em água

- Solubilidade KCl (25°C)
 $s = 3,5 \text{ mol/L}$ ou 261 g/L
- Solubilidade do AgCl (25°C)
 $s = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ou $1,79 \text{ mg/L}$

Soluções supersaturadas



Importância do estudo da solubilidade: O caso Celobar

Equilíbrio Químico de Sais Pouco Solúveis e o Caso Celobar®

Jeosadaque J. Sene, Luis Nelson Prado Castillo, Luis Rogério Dinelli e Keila Bossolani Kill

Carbonato de bário é um exemplo de sólido cujo ânion formado pela ionização de um ácido fraco torna-o solúvel em meio de ácido clorídrico. A intoxicação de vários indivíduos com bário há alguns anos deveu-se ao emprego indevido desse sal em exames de contraste. Geralmente, é utilizado um contraste comercial para exames radiológicos que consiste em uma suspensão aquosa de sulfato de bário insolúvel no suco gástrico. Entretanto, a contaminação de um lote do produto com carbonato de bário ocasionou a morte de dezenas de pessoas. Neste artigo, a relação entre a solubilidade de ambos os sais e suas constantes de solubilidade é demonstrada e discutida. Um experimento utilizando tirpas de celofane demonstra como ions Ba^{2+} em solução migram para a corrente sanguínea, causando a intoxicação.

► equilíbrio de sais pouco solúveis, contraste radiológico, Celobar® ◀

<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/eeq4.pdf>

Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 505-506, 2007

REFLETINDO SOBRE O CASO CELOBAR®

Matthew Tubino* e José de Alencar Simoni
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 9/11/05; aceito em 6/4/06; publicado na web em 31/10/06

REFLECTING ON THE CELOBAR® CASE. By mid 2003, the Brazilian people accompanied astonished, in the press, the news about the death of more than 20 persons due to ingestion of a pharmaceutical product containing a suspension of barium sulfate (Celobar®) commonly used as a radiological contrast. Analysis of the product indicated the presence of barium carbonate (about 13% weight/weight) which reacts easily with the hydrochloric acid in the stomach liberating barium ions, a severe poison. In this article, we briefly discuss the possible economic, personal and technical causes that led to this disaster.

Mentiras, ganância, imperícia e negligência. A sucessão de erros

ELE ENVENENOU UMA INDÚSTRIA

do Celobar matou 22 pessoas e arruinou o laboratório Enla

CHRISTIAN CARVALHO CRUZ

No último dia 11, técnicos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) se dirigiram ao laboratório farmacêutico Enla, na Rua de Janeiro, disposto a fazer uma denúncia. Papéis recolhidos por um técnico do laboratório de Anvisa, o contrato radiológico Celobar, fabricado pelo Enla, era suspeito de ter matado 22 pessoas (de 1998 a 2003) e a contaminação de outros indivíduos nas gargantas dos técnicos, sempre antes. Mas se transformou quando foi acrescentaram um livro no qual constava a entrega de 400 quilos de carbonato de bário. Essa substância, usada na fabricação de veneno de rato, pode ser a causadora das mortes das pessoas que ingeriram o Celobar. Ao ver o livro nos mãos dos técnicos da Anvisa, o técnico responsável a pagar a Anvisa, pediu licença para "ir até um banheiro", e voltou no seu Volvo e não retornou mais. O Enla, com receita de R\$ 24 milhões e lucro de R\$ 390 mil, começou a ruir.

Ao analisar os papéis que a maior tragédia envolvendo o uso de um medicamento registrado na Fda tinha ocorrido por causa de um velho problema de contaminação em crise. Enquanto o fabricante do veneno de rato, o Celobar tem uma produção anual de milhões de litros, o produto usado para a produção de bário, mas a produção é limitada, e depende da qualidade da pedra. O sulfato de bário usado na fabricação do Celobar, que é altamente tóxico. Não por acaso apenas quatro empresas no mundo (incluindo a brasileira Enla) são capazes de fazer a operação. O Enla importava sulfato de bário pronto (custo de 10 toneladas anuais) do laboratório alemão Sachleben Chemie, que detém 99% da produção mundial. Mas, quando ocorreu o acidente, a Anvisa, o Enla e o Celobar não pagaram a Sachleben Chemie, o que levou a falência da empresa em 2002. Por isso, não houve o pagamento da última entrega, datada de março de 2002. Por isso, não houve o envio de mais sulfato de bário para o Enla.

No dia da denúncia, os técnicos encontraram - além do tal livro - notas fiscais indicando que o Enla havia adquirido 400 quilos de carbonato de bário distribuído no Paraná. E, verificando um processo em papelada e os estoques, verificamos uma diferença entre a quantidade produzida de Celobar e o sulfato disponível para a sua fabricação no período 2002/2003 - correspondente, uma diferença de 400 quilos. A suspeita mais óbvia: o Enla teria usado uma substância "sujeira" para o seu problema de falta - produzir e entregar sulfato de bário a partir do perigoso carbonato de bário. No início da reação, técnicos que o problema com o contrato era uma contaminação bacteriana. Vários que ele se agravou depois da primeira descoberta surpreendente feita pela Anvisa: o Contrato de Qualidade do próprio Enla havia registrado o lote 2003/03 do Celobar com o medicamento apresentava contaminação

TEBEO DO ENLA, NA RUA DE JANEIRO
Governo quer indenização zero para o caso, multa de R\$ 1,5 milhão e encerra ruína dos responsáveis

66

Ba^{+2} – utilizado como contraste que adere aos órgãos do sistema digestivo permitindo que eles sejam esboçados em exames de raios-X

- Ba^{+2} é um metal extremamente tóxico
Cerca de 500 mg já é considerada como uma dose fatal
- Mas então por que o contraste não mata as pessoas?

Sais muito solúveis se dissociam em maior extensão



Sais muito solúveis se dissociam em menor extensão



Equilíbrio de solubilidade



- Com isso temos apenas 1,37 mg Ba^{+2} para cada litro de solução (quase 500X menor do que a dose letal)

Então por que as pessoas morreram tomando ele?

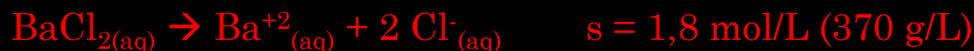
- Na produção do $BaSO_4$, é utilizado o $BaCO_3$, um sal pouco solúvel em água também
- Porém, esse sal é bastante solúvel em ácidos fortes como o HCl, gerando o $BaCl_2$



COMPOSIÇÃO QUÍMICA (mg/L)	
Bicarbonato	105,78
Cloreto	0,18
Cálcio	17,300
Sulfato	0,12
Magnésio	9,780
Fluoreto	0,04
Potássio	1,440
Bário	0,030
Sódio	1,160
Estrôncio	0,018
Nitrato	0,74

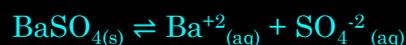
Água mineral

- O BaCl_2 é um sal muito solúvel



- Sendo assim, a ação do suco gástrico provocava maior dissociação de Ba^{+2} , gerando a intoxicação
- Como vocês fariam para identificar se o Celobar estava sendo fabricado em conformidade (na forma de BaSO_4)?

R: Pingando algumas gotas de HCl e verificando a evolução de bolhas (CO_2)



Equilíbrio de solubilidade

- Sais pouco solúveis, se dissociam em menor extensão e estão em equilíbrio com os íons em solução



Equilíbrio heterogêneo

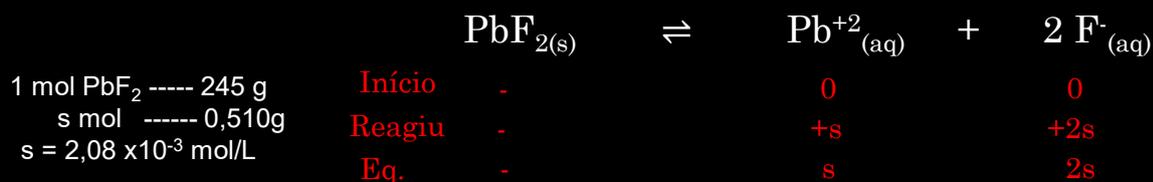
$$K_{eq} = \frac{[\text{Produtos}]^x}{[\text{Reagentes}]^y}$$

O reagente é sempre um **sólido puro**, portanto não entra na equação da constante

Constante do produto de solubilidade

- Como a constante de equilíbrio é relacionada à solubilidade de um sal, a mesma adota o nome de **Kps (constante do produto de solubilidade)**

Ex: A solubilidade do fluoreto de chumbo (PbF_2) a 25°C é de $0,510\text{ g/L}$. Qual o valor de sua constante de solubilidade (K_{ps})??



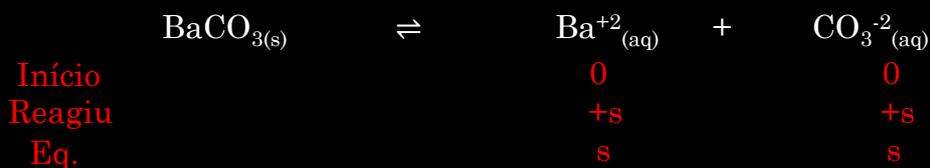
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 \quad \longrightarrow \quad \text{Como } [\text{Pb}^{2+}] = s \text{ e } [\text{F}^-] = 2s$$

$$K_{ps} = s \times (2s)^2 = 4s^3 \quad \longrightarrow \quad \text{Como } s = 2,08 \times 10^{-3}$$

$$K_{ps} = 4 \times (2,08 \times 10^{-3})^3 = 3,6 \times 10^{-8}$$

Concentração das espécies no equilíbrio

Sabendo que o K_{ps} do carbonato de bário (BaCO_3) é de $8,1 \times 10^{-9}$, calcule a concentração de íons Ba^{+2} e CO_3^{-2} em solução.



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

$$K_{ps} = s \times s = s^2$$

$$8,1 \times 10^{-9} = s^2$$

$$s = \sqrt{8,1 \times 10^{-9}}$$

$$s = 9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

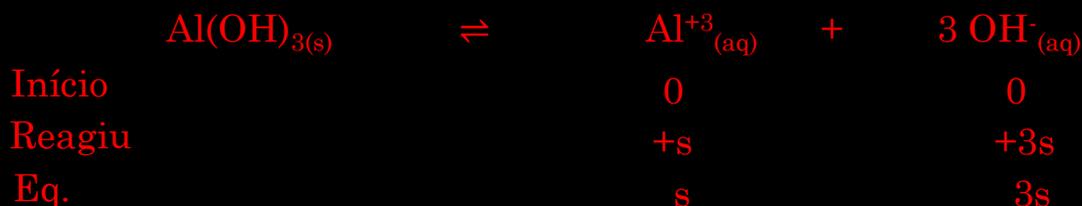
$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{-2}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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

Exercício em aula

O hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) é um composto pouco solúvel utilizado em medicamentos antiácido. a-) Qual o valor do K_{ps} se sua solubilidade $s = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ a 1°C ? b-) Quais as concentrações das espécies no equilíbrio



$$K_{ps} = [\text{Al}^{+3}] \times [\text{OH}^-]^3$$

$$K_{ps} = s \times (3s)^3$$

$$K_{ps} = 27 s^4$$

$$[\text{Al}^{+3}] = s = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 3s = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = 27 \times (1 \times 10^{-5})^4 = 2,7 \times 10^{-19}$$

Comparação de solubilidades via K_{ps}

A comparação direta só é possível quando as reações são de mesma estequiometria

Substância	Fórmula	Estequiometria ($M^{+a} : X^{-b}$)	K_{ps}
Cloreto de prata	AgCl	1 : 1	$1,56 \times 10^{-10}$
Cromato de prata	Ag_2CrO_4	2 : 1	$9,0 \times 10^{-12}$
Iodeto de prata	AgI	1 : 1	$1,5 \times 10^{-16}$
Carbonato de bário	BaCO_3	1 : 1	$8,1 \times 10^{-9}$
Sulfato de bário	BaSO_4	1 : 1	$1,1 \times 10^{-10}$
Cromato de chumbo	PbCrO_4	1 : 1	$1,8 \times 10^{-14}$
Fluoreto de chumbo	PbF_2	1 : 2	$3,6 \times 10^{-8}$
Iodeto de chumbo	PbI_2	1 : 2	$1,4 \times 10^{-8}$

Qual sal de Ba é o mais solúvel?

Qual sal de Ag é menos solúvel?

Deslocamento do equilíbrio de solubilidade

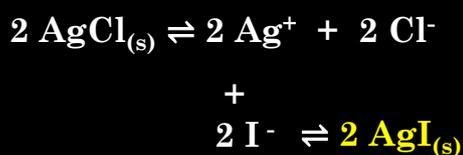


Precipitação de Ag^+ com Cl^-



Sal	Kps
AgCl	$1,56 \times 10^{-10}$
AgI	$1,5 \times 10^{-16}$

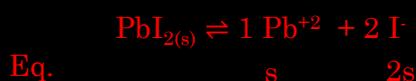
O que ocorre com o precipitado de AgCl se adicionarmos I^- ?



A formação de um composto menos solúvel desloca o equilíbrio

Exercício em aula

Demonstre com cálculos qual é o sal menos solúvel de Pb?



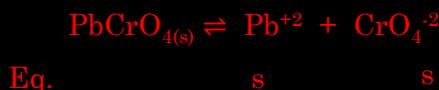
$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,4 \times 10^{-8}}{4}}$$

$$s_{\text{PbI}_2} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol PbI}_2 \text{ ----- } 461 \text{ g} \\ 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol ----- } s \\ s = 0,7 \text{ g/L} \end{array}$$

Fórmula	MM (g/mol)	Kps
PbCrO_4	323,2	$1,8 \times 10^{-14}$
PbF_2	245,2	$3,6 \times 10^{-8}$
PbI_2	461,0	$1,4 \times 10^{-8}$



$$K_{ps} = s \cdot s = s^2$$

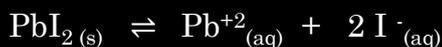
$$s = \sqrt{kps} = \sqrt{1,8 \times 10^{-14}}$$

$$s_{\text{PbCrO}_4} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol PbCrO}_4 \text{ ----- } 323,2 \text{ g} \\ 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol ----- } s \\ s = 4 \times 10^{-5} \text{ g/L} \end{array}$$

Prevedo a formação de precipitados a partir de sais solúveis

Quando adicionamos 50 mL de NaI 0,01 mol/L com 25 mL $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 0,001 mol/L, haverá ou não a precipitação do sal pouco solúvel de PbI_2 ?



Para ocorrer a precipitação, deve-se atingir ao menos o valor do K_{ps}

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{+2}] [\text{I}^{-}]^2 \quad \text{EQUILÍBRIO}$$

Sendo assim, precisamos calcular o produto iônico (Q), de maneira análoga ao K_{ps} :

$$Q = [\text{Pb}^{+2}] [\text{I}^{-}]^2 \quad \text{ADICIONADO NA MISTURA}$$

Se: $Q < K_{ps} \Rightarrow$ Solução insaturada (não há precipitação)

$Q = K_{ps} \Rightarrow$ Solução saturada (equilíbrio)

$Q > K_{ps} \Rightarrow$ Solução saturada com corpo de fundo (formação de precipitado)

Para isso, precisamos das concentrações finais de Pb^{+2} e I^{-}

Solução A
 50 mL de NaI
 0,01 mol/L

NaI \rightarrow
 0,01 mol/L

Na^{+} +
 0,01 mol/L

I^{-}
 0,01 mol/L

$$\begin{aligned} n_{\text{I}^{-}} &= C \times v \\ n_{\text{I}^{-}} &= 0,01 \times 0,05 \\ n_{\text{I}^{-}} &= 5 \times 10^{-4} \text{ mols I}^{-} \end{aligned}$$

Solução B
 25 mL de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$
 0,001 mol/L

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$
 0,001 mol/L

\rightarrow Pb^{+2}
 0,001 mol/L

+ $2 \text{CH}_3\text{COO}^{-}$
 $2 \times 0,001$ mol/L

$$n_{\text{Pb}^{+2}} = C \times v = 0,001 \text{ mol/L} \times 0,025 \text{ L} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mols Pb}^{+2}$$

O volume final é a soma dos dois volumes: 50 ml + 25 mL = 0,075 L

$$Q = [\text{Pb}^{+2}] [\text{I}^{-}]^2$$

$$C = n / v$$

$$Q = 3,3 \times 10^{-4} \times 6,7 \times 10^{-3}$$

$$Q = \frac{2,5 \times 10^{-5} \text{ mols}}{0,075 \text{ L}} \times \left(\frac{5 \times 10^{-4} \text{ mols}}{0,075 \text{ L}} \right)^2$$

$$Q = 1,5 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$$

Como $Q > K_{ps}$, há a formação do precipitado de PbI_2

Precipitação fracionada e seletividade

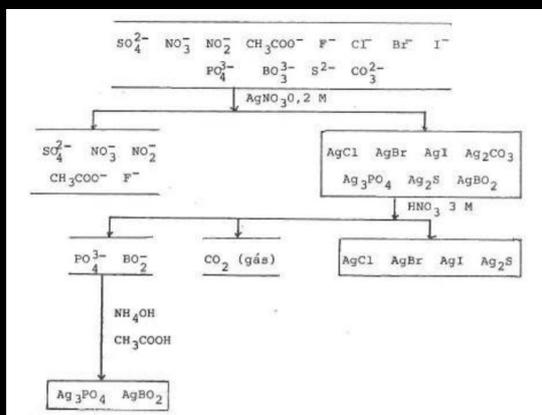
- Considere uma mistura de $Zn^{2+}_{(aq)}$ e $Cu^{2+}_{(aq)}$ em que adicionamos H_2S . Quem irá precipitar primeiro? $K_{ps} CuS = 6 \times 10^{-37}$ e $K_{ps} ZnS = 2 \times 10^{-25}$
- O Cu^{2+} será removido primeiro da solução na forma de sulfeto (CuS), precipitado preto
- Quanto mais H_2S é adicionado, forma-se o segundo precipitado de ZnS , branco.



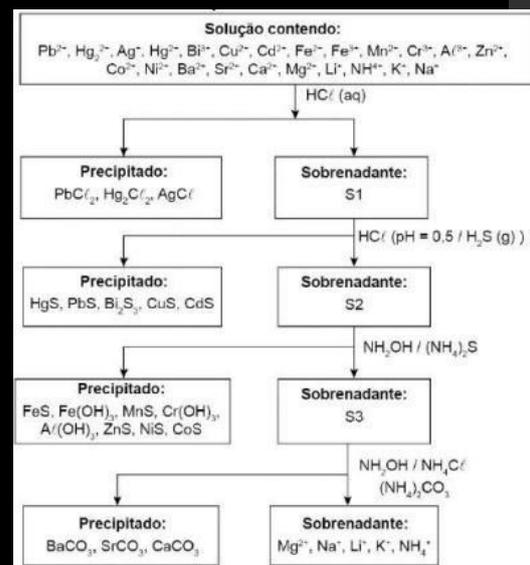
A remoção de um íon metálico de uma solução é chamada de *precipitação seletiva*

Análises Qualitativas: Separações

- A **marcha analítica** em análises qualitativas foi desenvolvida para detectar a presença de cations e ânions em uma amostra



Introdução à semimicroanálise qualitativa / Nivaldo Baccan.



Exercício em aula

Preveja se haverá ou não a formação de um precipitado de AgCl se misturarmos 50 mL de NaCl 1×10^{-3} mol/L com 50 mL de AgNO_3 1×10^{-4} mol/L. Dado: $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$



$$Q = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \quad \text{Volume final} = 0,1 \text{ L}$$

$$Q = \frac{5 \times 10^{-6} \text{ mols}}{0,1 \text{ L}} \times \left(\frac{5 \times 10^{-5} \text{ mols}}{0,1 \text{ L}} \right) = 5 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-4}$$

$$Q = 2,5 \times 10^{-8} \quad K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$$

Como $Q > K_{ps}$, há a formação do precipitado de AgCl

Alterando o equilíbrio de solubilidade

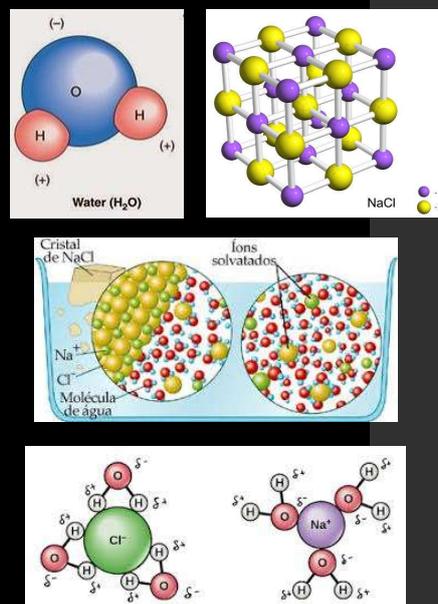
- A solubilidade de um composto pode ser afetada por diversos fatores como:
 - Tipo de solvente
 - Força Iônica (íon não comum)
 - Íon comum
 - Temperatura
 - Equilíbrios concomitantes: pH
 - Equilíbrios concomitantes: complexação



Solubilidade: Efeito do tipo de solvente

- Solubilização: i-) rompimento das ligações intermoleculares dos cristais devem ser rompidas
- ii-) estabilização dos íons em solução (íon solvatado)
- A **constante dielétrica do solvente (ϵ)** é uma medida da polaridade do solvente. Quanto maior seu valor, maior a capacidade em estabilizar os íons em solução

Compounds	Dipole moment	Dielectric constant
Water	1.85	78.54
Ethanol	1.69	24.55
Acetaldehyde	2.69	21.1
Acetone	2.88	20.7
Isopropanol	1.66	18.3
Toluene	0.36	2.38
n-hexane	0.08	1.89
Benzene	0	2.275



Solubilidade: Efeito da força iônica (íon não comum)

- Concentração $[C]$ = Atividade (a) para baixa concentração de íons
- Com o aumento da concentração de íons, a força iônica (μ) não é negligenciável

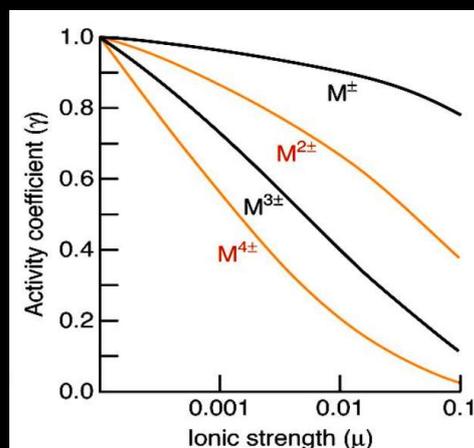
Equação de Debye-Hückel

$$a_x = \gamma_x \cdot [X]$$

$$-\log \gamma_x = \frac{0,51 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + (3,3 \cdot \alpha_x \cdot \sqrt{\mu})}$$

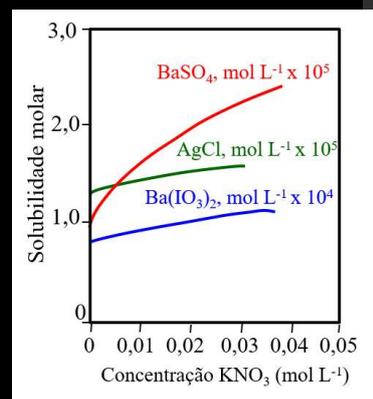
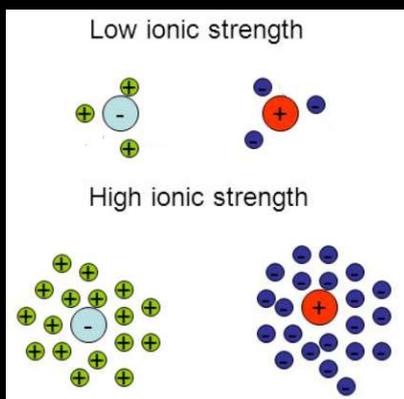
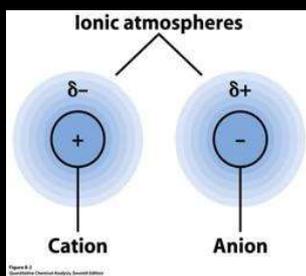
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

C_i = concentração molar dos íons i em solução
 z_i = carga dos íons i



Solubilidade: Efeito da força iônica (íon não comum)

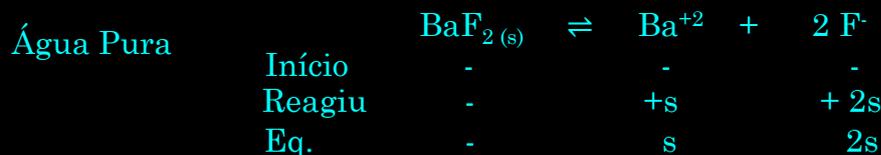
- Reduzir a atividade (concentração) desloca o equilíbrio p/ direita (Le Chatelier)
- Aumentar μ cria uma **atmosfera iônica** que reduz a atração entre o íons do sal pouco solúvel e **aumenta sua estabilização em solução**



Solubilidade: Efeito do íon comum

- Se adicionarmos um **íon comum** ao equilíbrio, a solubilidade do sal é **diminuída**

Exemplo: O BaF_2 (MM = 175 g/mol) apresenta um K_{ps} de $1,73 \times 10^{-6}$. Calcule sua solubilidade em água pura, em solução 0,5 mol/L de BaCl_2 e em solução 0,5 mol/L de NaF



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

$$s = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,73 \cdot 10^{-6}}{4}}$$

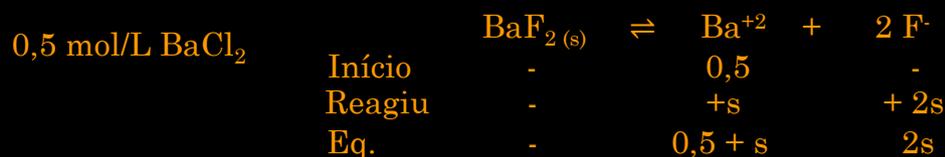
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol BaF}_2 \text{ ----- } 175 \text{ g} \\ 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol ----- } s \end{array}$$

$$s = 1,32 \text{ g/L}$$

Solubilidade: Efeito do íon comum

- Se adicionarmos um **íon comum** ao equilíbrio, a solubilidade do sal é **diminuída**

Exemplo: O BaF_2 (MM = 175 g/mol) apresenta um K_{ps} de $1,73 \times 10^{-6}$. Calcule sua solubilidade em água pura, em solução 0,5 mol/L de BaCl_2 e em solução 0,5 mol/L de NaF



Como $s \ll 0,5$, $[\text{Ba}^{+2}] \sim 0,5$

$$s = 9,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

$$K_{ps} = 0,5 \times (2s)^2 = 2s^2$$

$$s = \sqrt{k_{ps}/2}$$

$$s = \sqrt{1,73 \times 10^{-6} / 2}$$

1 mol BaF_2	-----	175 g
$9,3 \times 10^{-4}$ mol	-----	s

$$s = 0,16 \text{ g/L}$$

Solubilidade: Efeito do íon comum

- Se adicionarmos um **íon comum** ao equilíbrio, a solubilidade do sal é **diminuída**

Exemplo: O BaF_2 (MM = 175 g/mol) apresenta um K_{ps} de $1,73 \times 10^{-6}$. Calcule sua solubilidade em água pura, em solução 0,5 mol/L de BaCl_2 e em solução 0,5 mol/L de NaF



Como $2s \ll 0,5$, $[\text{F}^-] \sim 0,5$

$$s = 6,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

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

$$K_{ps} = s \times (0,5)^2 = 0,25s$$

$$s = K_{ps} / 0,25$$

$$s = 1,73 \times 10^{-6} / 0,25$$

1 mol BaF_2	-----	175 g
$6,9 \times 10^{-6}$ mol	-----	s

$$s = 1,2 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Solubilidade: Efeito do íon comum



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

a-) Em água pura: $s = 1,32 \text{ g/L}$

b-) Em 0,5 mol/L de BaCl_2 : $s = 0,16 \text{ g/L}$

c-) Em 0,5 mol/L de NaF : $s = 1,2 \times 10^{-3} \text{ g/L}$

O princípio de Le Chatelier se aplica a esse equilíbrio ?

Em qual caso o efeito do íon comum é mais pronunciado? Porque?

Exercício em aula

O carbonato de bário (BaCO_3 , MM= 197 g/mol) é utilizado na fabricação de cerâmicas, tintas e materiais óticos (K_{ps} de $8,1 \times 10^{-9}$). Calcule sua solubilidade (concentração em massa) em:

a-) água pura

b-) solução 0,1 mol/L de BaCl_2



	$\text{BaCO}_3(s)$	\rightleftharpoons	Ba^{+2}	+	CO_3^{-2}
Início	-		-		-
Reagiu	-		+s (a) ou s + 0,1(b)		+s
Final	-		s(a) ou $\approx 0,1$ (b)		s

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

$$K_{ps} = s \times s = s^2$$

$$s = \sqrt{8,1 \times 10^{-9}}$$

$$s = 9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$s = 1,77 \times 10^{-2} \text{ g/L} = 17 \text{ mg/L}$$

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

$$K_{ps} = 0,1 \times s = 0,1s$$

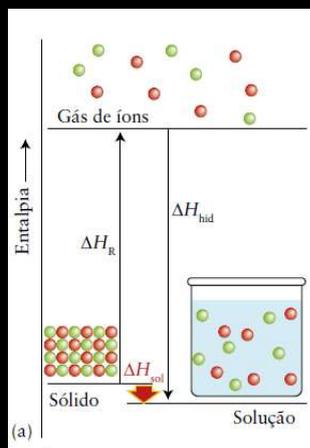
$$s = 8,1 \times 10^{-9} / 0,1$$

$$s = 8,1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$s = 1,6 \times 10^{-5} \text{ g/L} = 16 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Solubilidade: Efeito da temperatura

- A solubilização depende das energias da rede cristalina (ΔH_{rc}) e da entalpia de hidratação (ΔH_{hid})



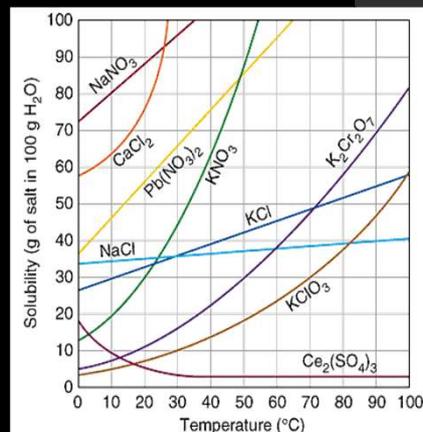
$$\Delta H_{diss} = \Delta H_{rc} + \Delta H_{hid}$$

$\Delta H_{diss} > 0$, endotérmico

$\Delta H_{diss} < 0$, exotérmico

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Na maioria dos sais:
a entropia aumenta com a
dissolução e a temperatura

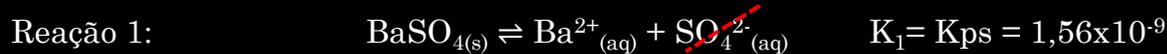


Lembrando:
 $T \rightarrow$ cinética de dissolução
 $\Delta G = 0$ (equilíbrio)

Solubilidade: Efeito de equilíbrios concomitantes (pH)

- Equilíbrios concomitantes:** 2 ou + reações podem ocorrer simultaneamente na mesma solução
- O processo global é a soma dos equilíbrios individuais e produto das constantes

Um olhar mais a fundo do caso Celobar...



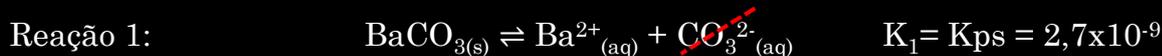
$$K_{\text{global}} = K_1 \times K_2$$

$$K_{\text{global}} = 1,56 \times 10^{-9} \times 83,3$$

$$K_{\text{global}} = 1,3 \times 10^{-7}$$

Solubilidade: Efeito de equilíbrios concomitantes (pH)

Um olhar mais a fundo do caso Celobar...



$$K_{\text{global}} = K_1 \times K_2 \times K_3$$

$$K_{\text{global}} = 2,9 \cdot 10^{-9} \times 2,1 \cdot 10^{10} \cdot 2,2 \times 10^6$$

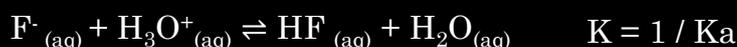
$$K_{\text{global}} = 1,3 \times 10^8$$

	Em meio aquoso	Em meio ácido
BaSO_4	$K_{ps} = 1,6 \times 10^{-9}$	$K_{\text{global}} = 1,3 \times 10^{-7}$
BaCO_3	$K_{ps} = 2,7 \times 10^{-9}$	$K_{\text{global}} = 1,3 \times 10^8$

Solubilidade: Efeito de equilíbrios concomitantes (pH)

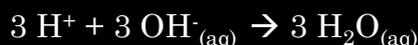
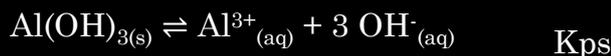
Adições de ácidos ou bases: aplicando o princípio de Le Chatelier

• Hidrólise



Redução do pH aumenta a solubilidade

• Neutralização



Excesso de base gera complexo solúvel

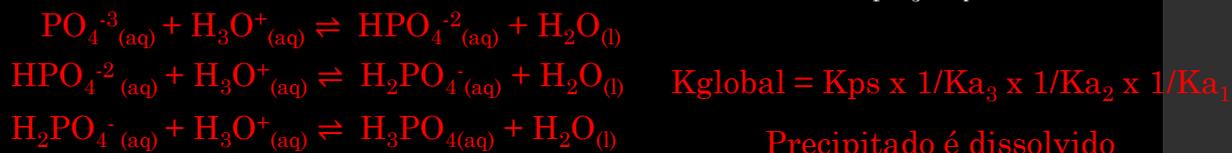
Exercício em aula

Demonstre (com as reações) como a adição de grandes quantidades de ácido ou base fortes pode afetar o seguinte equilíbrio de solubilidade:



Dados: $K_{ps} \text{Ag}_3\text{PO}_4 = 2,8 \times 10^{-18}$
 $K_{ps} \text{AgOH} = 2,0 \times 10^{-8}$
 $K_{a_3} \text{HPO}_4^{-2} = 4,2 \times 10^{-13}$
 $K_{a_2} \text{H}_2\text{PO}_4^- = 6,3 \times 10^{-8}$
 $K_{a_1} \text{H}_3\text{PO}_4 = 7,1 \times 10^{-3}$

Adição H^+ : Formação de um ácido fraco



$$K_{\text{global}} = K_{ps} \times 1/K_{a_3} \times 1/K_{a_2} \times 1/K_{a_1}$$

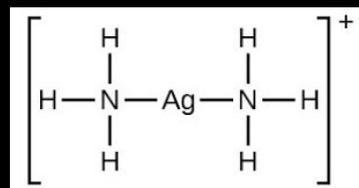
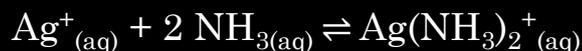
Precipitado é dissolvido

Adição OH^- : $K_{ps} \text{Ag}_3\text{PO}_4 \ll K_{ps} \text{AgOH}$

Precipitado se mantém

Solubilidade: Efeito de equilíbrios concomitantes (complexação)

- Considere a formação de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

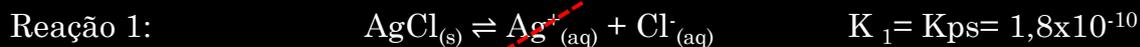


- O $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ é chamado de íon complexo
- Ag^+ (ácido de Lewis) é o íon central
- NH_3 (base de Lewis ligada) é chamada de ligante

- A constante de equilíbrio para a reação é chamada de constante de formação, K_f :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

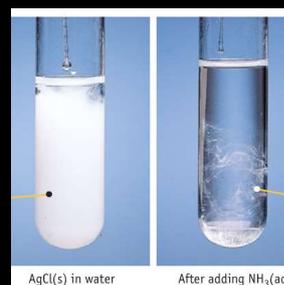
Solubilidade: Efeito de equilíbrios concomitantes (complexação)



$$K_{\text{global}} = K_1 \times K_2$$

$$K_{\text{global}} = 1,8 \cdot 10^{-10} \times 1,6 \cdot 10^7$$

$$K_{\text{global}} = 2,9 \times 10^{-3}$$



Solubilidade: Efeito de equilíbrios concomitantes (complexação)

Deslocamento de equilíbrio ocorre aumentando a $[\text{NH}_3]$

Quantos mols de NH_3 devem ser adicionados a 1,0 L de água que contém 0,050 mol de AgCl em suspensão para dissolver todo o sólido?



$$K_{\text{global}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 0,93 \text{ mol/L}$$

$$2,9 \cdot 10^{-3} = \frac{0,050 \cdot 0,050}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{reagiu}} = 2 \times 0,05 = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = 0,93 + 0,1 = 1,03 \text{ mol/L}$$