



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

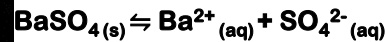
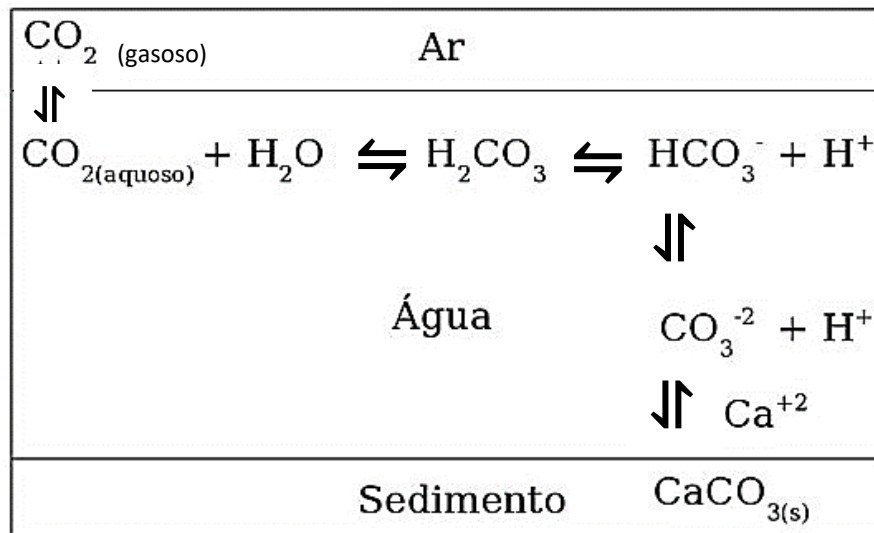
Solubilidade e reações de precipitação

Professor: Juliano Carvalho Ramos

20/09/2022

EQUILÍBRIO HETEROGÊNEOS

Os equilíbrios e reações que examinamos em aulas anteriores, envolviam majoritariamente a presença de ácidos e bases e eram homogêneas, isto é, as espécies estavam na mesma fase. Agora iremos analisar equilíbrios precipitação de compostos iônicos. Essas reações são heterogêneas (fase sólida e líquida).



$$K_{ps \text{BaSO}_4} = 1,08 \times 10^{-10}$$

$$S_{\text{BaSO}_4} = 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$



ESTALACTITE E ESTALAGMITE

Em uma caverna típica de regiões calcárias (composição majoritária de CaCO_3), a infiltração de águas ácidas ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$) provoca a dissolução desses solos (reação I), e dois fenômenos podem ocorrer:

REAÇÃO I



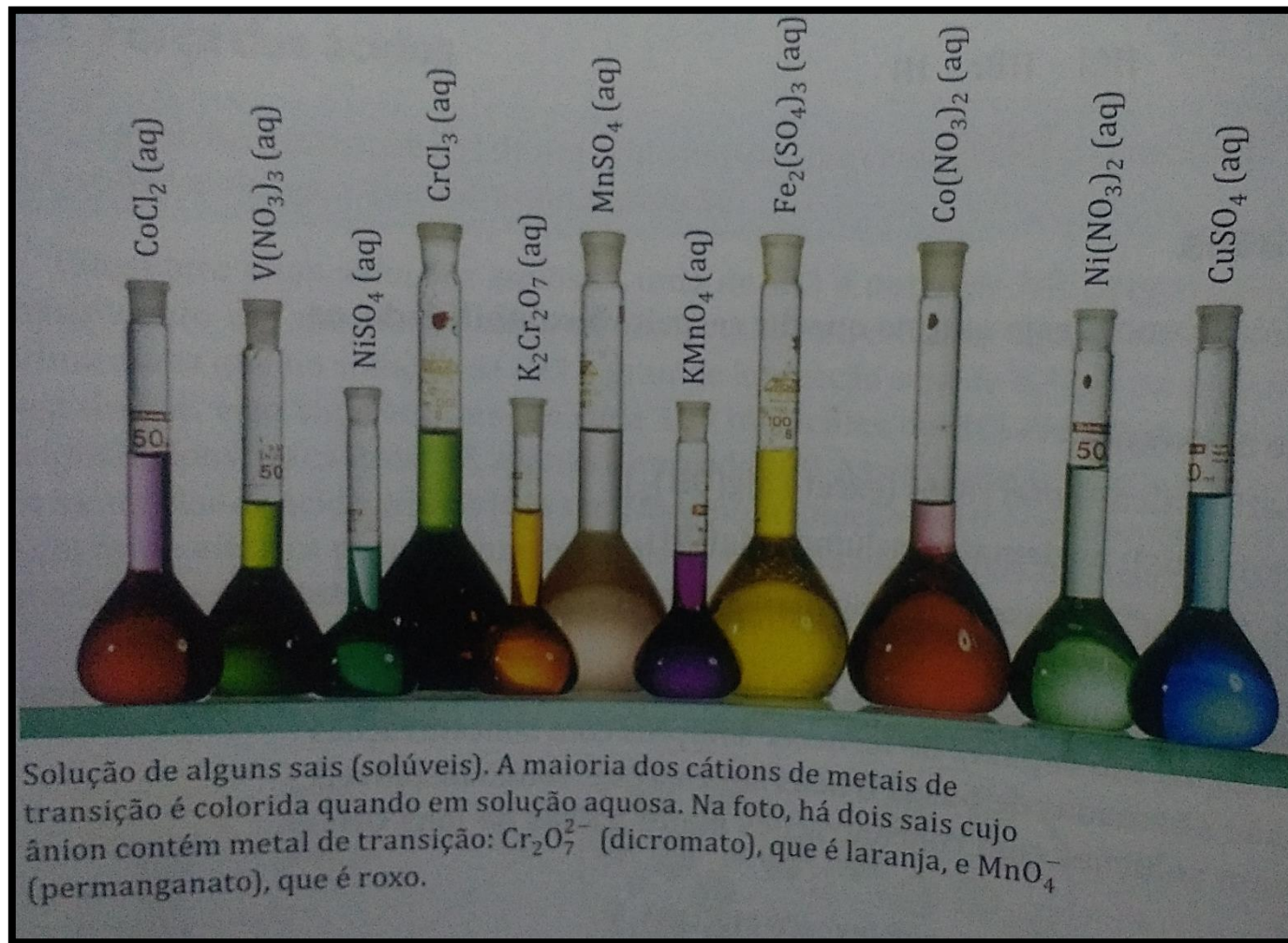
Com a evaporação da água, ao longo de milhares de anos, **algumas gotas no teto da caverna parecem não cair** e a esse aglomerados sólido é chamado de **estalactites**

Outras **gotas caem continuamente durante milhares de anos no solo**, originando formações calcárias chamadas **estalagmites**.



SOLUBILIDADE DOS SAIS

Existe um limite para a quantidade de um composto iônico que pode se dissolver em água. Dizer que um sal é “solúvel” significa que ele se dissolve em quantidades apreciável em água. E dizer que ele é “insolúvel” não significa que não se dissolva em água, mas que se dissolve em pequeníssima quantidade.



DEFINIÇÃO DE SOLUBILIDADE

A solubilidade se refere à concentração ou à quantidade máxima de uma substância química que pode ser inserida em um solvente para formar uma solução estável.

Infelizmente, não existem regras baseadas em propriedades físicas simples, como carga iônica, para nos ajudar a determinar se um composto iônico específico será solúvel. A solubilidade dependerá de fatores como a estrutura do composto, o solvente e a ocorrência de reações paralelas. A temperatura e pressão também afetam a solubilidade.

SOLUTO	FÓRMULA	SOLUBILIDADE g/kg de H ₂ O
Brometo de sódio	NaBr	$1,20 \times 10^3$
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	$1,30 \times 10^{-2}$
Cloreto de sódio	NaCl	$3,60 \times 10^2$
Cloreto de magnésio	MgCl ₂	$5,41 \times 10^2$
Sulfato de magnésio	MgSO ₄	$3,60 \times 10^2$
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	$6,80 \times 10^{-1}$

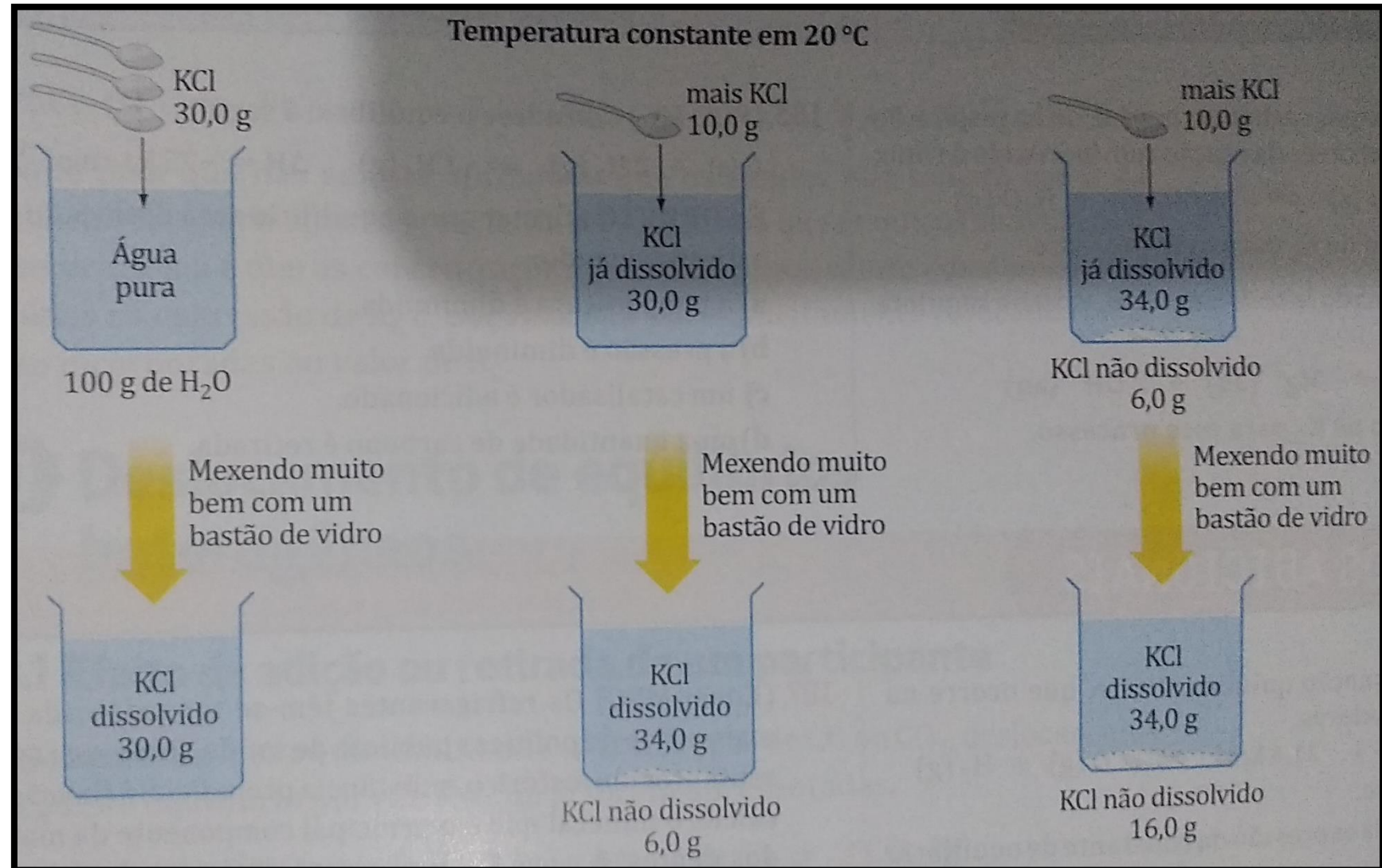
REGRAS DE SOLUBILIDADE PARA COMPOSTOS IÔNICOS COMUNS

Compostos iônicos solúveis		Exceções importantes
Compostos que contêm	NO_3^-	Nenhuma
	CH_3COO^-	Nenhuma
	Cl^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	Br^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	I^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Compostos de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Compostos iônicos insolúveis		Exceções importantes
Compostos que contêm	S^{2-}	Compostos de NH_4^+ , cátions de metais alcalinos, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Compostos de NH_4^+ e cátions de metais alcalinos
	PO_4^{3-}	Compostos de NH_4^+ e cátions de metais alcalinos
	OH^-	Compostos de NH_4^+ , cátions de metais alcalinos, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}

TIPOS DE SOLUÇÕES

Considere que em um béquer contendo 100 g de H_2O a $20\text{ }^\circ\text{C}$ foi adicionado KCl em diversas quantidades.

Notamos que 34,0 g é o máximo que podemos dissolver de KCl.



TIPOS DE SOLUÇÕES

Dependendo da quantidade de soluto presente, as soluções possuem termos específicos.

The diagram illustrates three beakers containing 100 g of H₂O at 20 °C. The first beaker contains 30.0 g of dissolved KCl, labeled as a non-saturated solution. The second beaker contains 34.0 g of dissolved KCl, labeled as a saturated solution without a precipitate. The third beaker contains 34.0 g of dissolved KCl and a solid precipitate at the bottom, labeled as a saturated solution with a precipitate. Red arrows point from the first and second beakers to a note stating they have a concentration lower than solubility, and from the second and third beakers to a note stating they have a concentration equal to solubility.

KCl dissolvido 30,0 g
100 g de H₂O (20 °C)
Solução **não saturada** (ou insaturada)
↓
Tem concentração inferior à solubilidade, nesta temperatura.

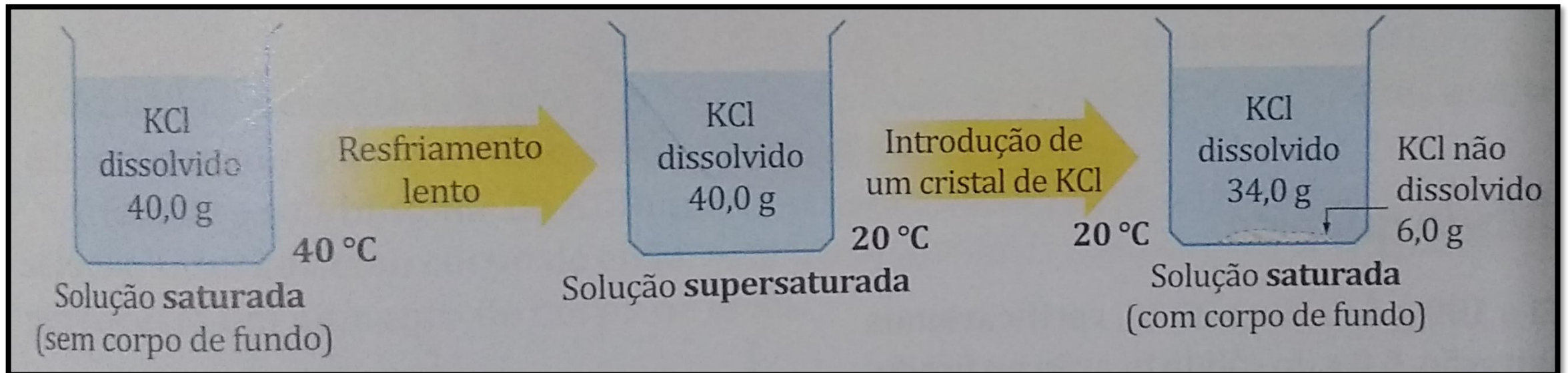
KCl dissolvido 34,0 g
100 g de H₂O (20 °C)
Solução **saturada** (sem corpo de fundo)
↓

KCl dissolvido 34,0 g
100 g de H₂O (20 °C)
Solução **saturada** (com corpo de fundo)
↓
KCl sólido constitui o corpo de fundo (ou corpo de chão)

Têm concentração igual à solubilidade, nesta temperatura.

SOLUÇÕES SUPERSATURADAS

Sob condições adequadas, é possível formar soluções com maior quantidade de soluto que o necessário para formar soluções saturada. Tais soluções são chamadas de **supersaturadas**.

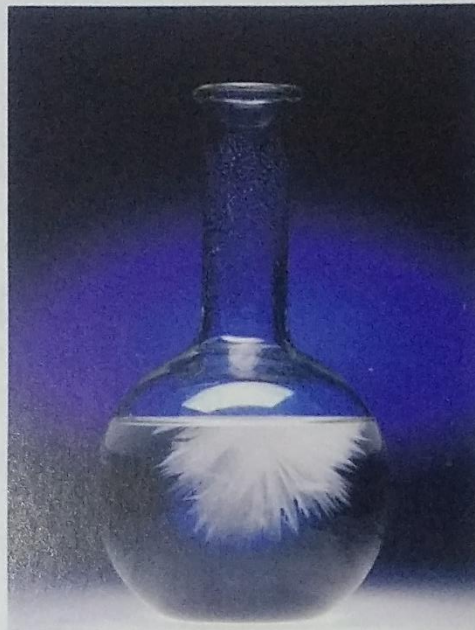


SOLUÇÕES SUPERSATURADAS

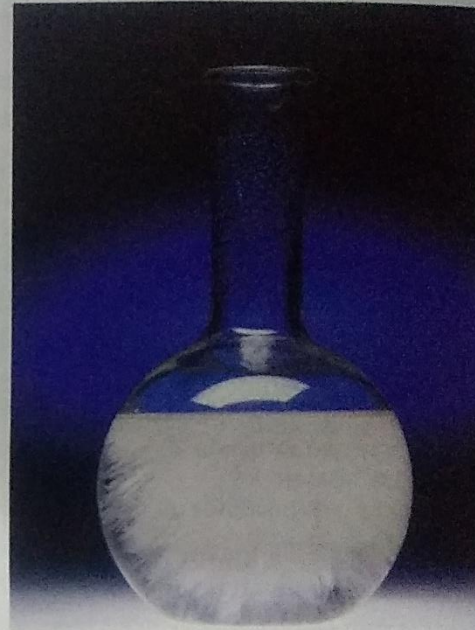
Por causa do soluto em uma solução saturada estar presente em um concentração mais elevada do que a concentração de equilíbrio, soluções supersaturadas são instáveis.



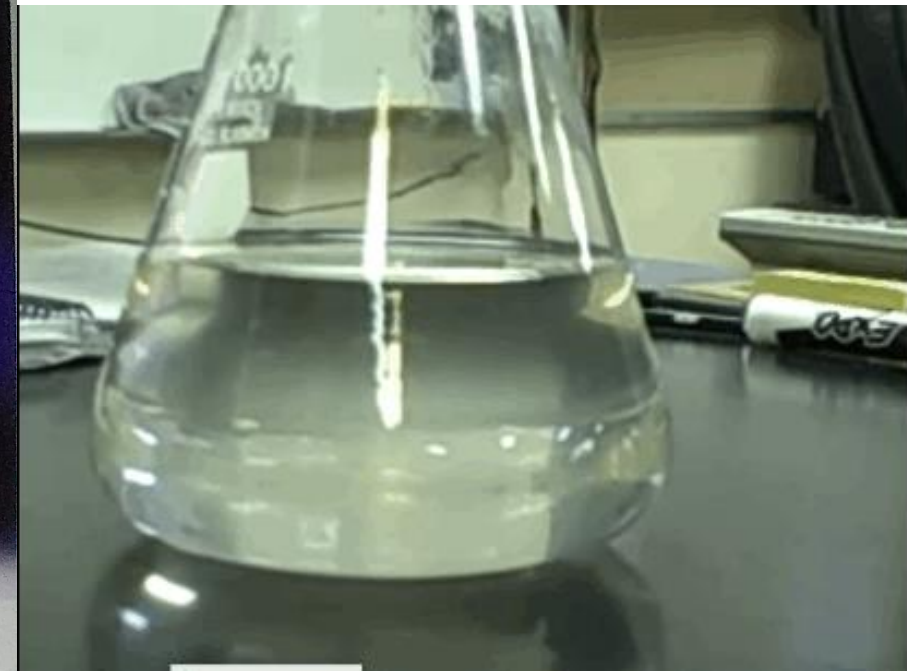
Um cristal acetato de sódio, CH_3COONa , prestes a ser adicionado a uma solução supersaturada desse sal em água.



Imediatamente após a adição, inicia-se a precipitação de CH_3COONa (s), ...

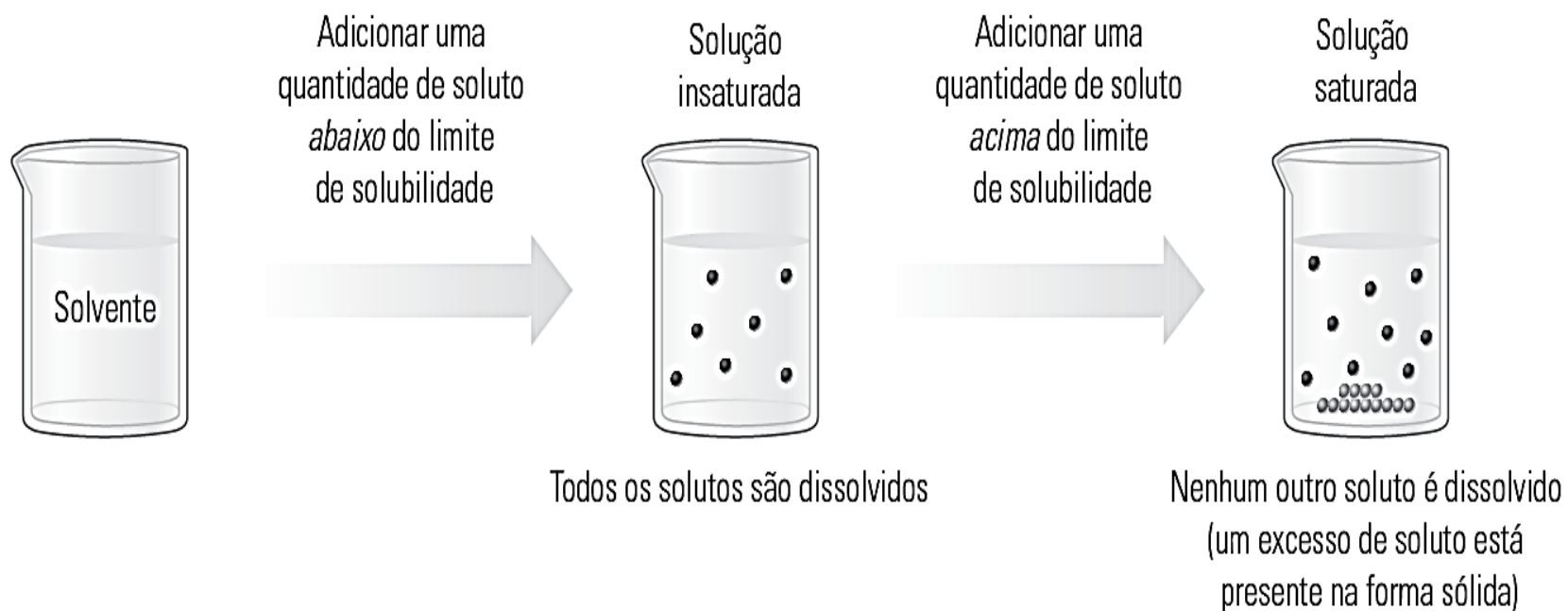


... que prossegue até que a solução torne-se saturada de CH_3COONa (aq) e todo o excesso desse sal dissolvido tenha precipitado.



PRECIPITAÇÃO

Um termo intimamente relacionado à solubilidade é a precipitação. Trata-se de um processo que ocorre quando uma porção de uma substância química dissolvida deixa a solução para formar um sólido.



REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

As reações que resultam na formação de um produto insolúvel são chamadas de reações de precipitação. Elas ocorrem quando pares de íons de cargas opostas se atraem tão fortemente que formam um sólido iônico pouco solúvel.

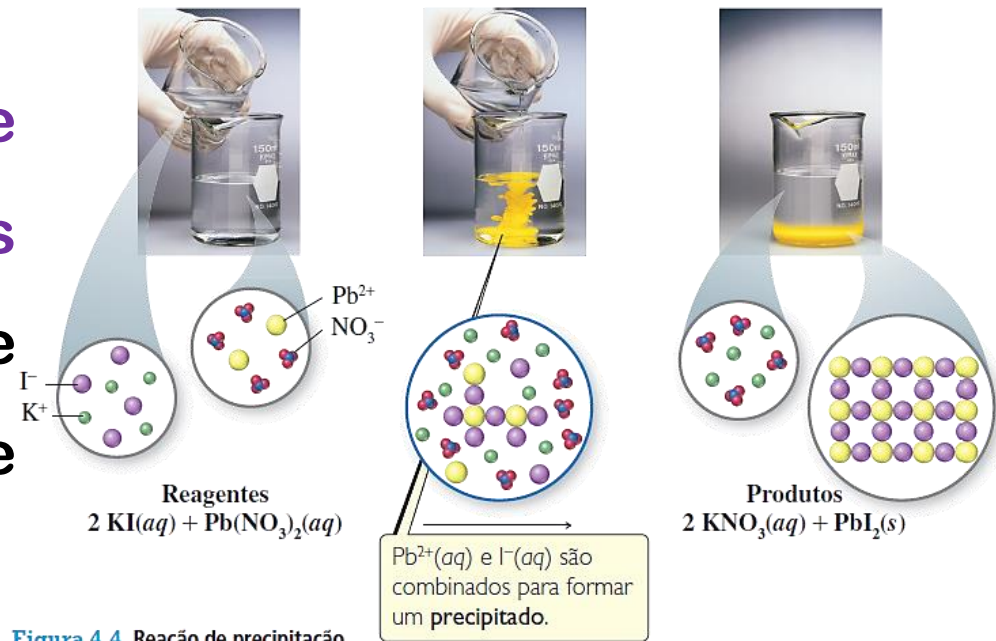


Figura 4.4 Reação de precipitação.

Comumente, substâncias com solubilidade inferior a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso é considerada insolúvel. Nestes casos, a atração entre os íons de cargas opostas presentes no sólido é forte demais, impedindo que as moléculas de água os separem de maneira significativa. A maior parte da substância permanece não dissolvida.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Equilíbrio de solubilidade

Professor: Juliano Carvalho Ramos

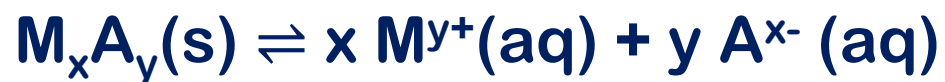
20/09/2022

CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Quando temos uma solução saturada, a extensão em que a reação de dissolução acontece é expressa pela ordem de grandeza da sua constante de equilíbrio.

Essa constante é representada por K_{ps} em que o subscrito ps significa produto de solubilidade.

De maneira geral, podemos representar o equilíbrio de solubilidade



$$K_{ps} = [M^{y+}]^x \times [A^{x-}]^y$$

para substâncias iônicas com baixa solubilidade

	Substância	Reação de dissociação	Produto de solubilidade, K_{ps}
Sais 1:1 ^a	Sulfato de bário	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,08 \times 10^{-10}$
	Sulfato de cálcio	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 4,93 \times 10^{-5}$
	Sulfeto de cobre(II)	$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	$[Cu^{2+}][S^{2-}] = 6,3 \times 10^{-36}$
	Cloreto de prata	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$[Ag^+][Cl^-] = 1,77 \times 10^{-10}$
	Brometo de prata	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	$[Ag^+][Br^-] = 5,35 \times 10^{-13}$
Sais 1:2	Iodeto de prata	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$[Ag^+][I^-] = 8,52 \times 10^{-17}$
	Fluoreto de bário	$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2 F^-$	$[Ba^{2+}][F^-]^2 = 1,84 \times 10^{-7}$
	Fluoreto de cálcio	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 F^-$	$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 5,3 \times 10^{-9}$
Sais 1:3	Hidróxido de ferro (II)	$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 OH^-$	$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 4,87 \times 10^{-17}$
	Hidróxido de ferro (III)	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3 OH^-$	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2,79 \times 10^{-39}$

RELAÇÃO ENTRE K_{ps} E SOLUBILIDADE

É importante fazer uma distinção cuidadosa entre solubilidade e constante do produto de solubilidade.

A solubilidade de uma substância representa a quantidade dissolvida para formar uma solução saturada, normalmente expressa em g L^{-1} .

A constante do produto de solubilidade é a constante de equilíbrio para o equilíbrio entre o sólido iônico e seus íons em solução aquosa.

A solubilidade pode variar (pH, íon comum e reações paralelas), mas o K_{ps} tem um único valor (temperatura específica).

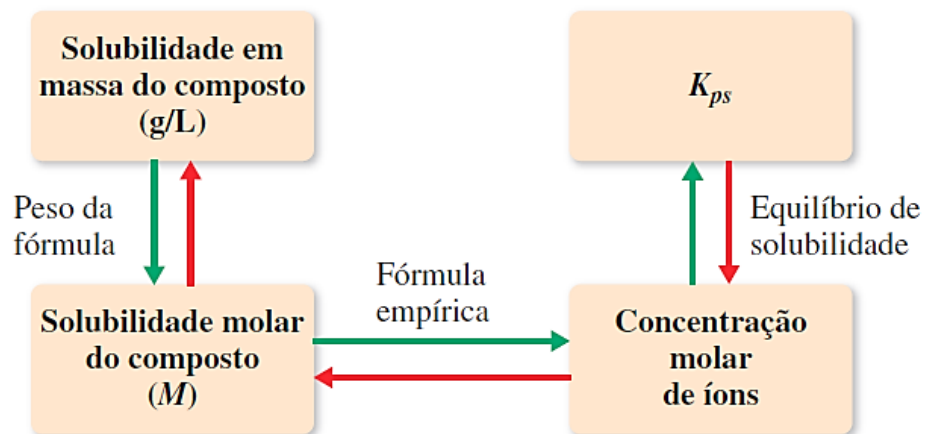


Figura 17.16 Processo de conversão entre solubilidade e K_{ps} . A partir da solubilidade em massa, siga as setas verdes para determinar K_{ps} . A partir de K_{ps} , siga as setas vermelhas para determinar a solubilidade molar ou a solubilidade em massa.

CÁLCULO DO K_{ps} A PARTIR DA SOLUBILIDADE

Qual o valor do K_{ps} para o Ag_2CrO_4 sabendo que no equilíbrio, a concentração de íons prata é de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$?



Proporção estequiométrica:

2-----1

Concentração (mol L^{-1}):

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

$$X = 6,5 \times 10^{-5} = [CrO_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = (1,3 \times 10^{-4})^2 \times (6,5 \times 10^{-5})$$

$$K_{ps} = 1,0985 \times 10^{-12}$$

arredondando...

$$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$$

CÁLCULO DA SOLUBILIDADE A PARTIR DO K_{ps}

O valor do K_{ps} para o $Mg(OH)_2$ a 25 °C é de $5,61 \times 10^{-12}$.

Considerando que não exista outros equilíbrios simultâneos, calcule a solubilidade do hidróxido de magnésio em gramas por litro. Dado:

$$MM_{Mg(OH)_2} = 58,3197 \text{ g mol}^{-1}.$$



Solubilidade no equilíbrio: S ----- $2S$

Convertendo para solubilidade em g/L

$$58,3197 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mol de } Mg(OH)_2$$

$$X \text{ ----- } 1,11935 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$X = 0,006528015 \text{ g L}^{-1}$$

arredondando... $S_{Mg(OH)_2} = 6,53 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$$

$$K_{ps} = (S) \times (2S)^2$$

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

$$K_{ps} = 4S^3$$

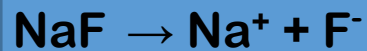
$$5,61 \times 10^{-12} = 4S^3$$

$$0,000111935 = S$$

$$S_{Mg(OH)_2} = 1,11935 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE

Efeito do íon comum



$$K_{ps} = 5,3 \times 10^{-9}$$

↑ [F⁻]

Adição de Ca²⁺ ou F⁻ reduz a solubilidade

A solubilidade de CaF₂ diminui acentuadamente quando um íon comum (F⁻) é adicionado à solução.

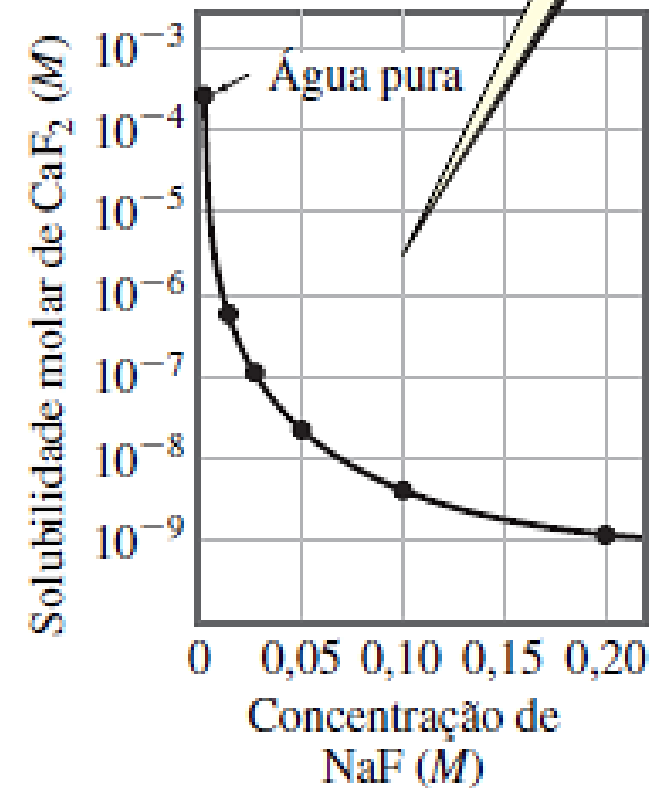


Figura 17.17 Efeito do íon comum. Observe que a solubilidade de CaF₂ está em escala logarítmica.