

## AULA 10

### EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

#### OBJETIVOS

- ✓ Definir solubilidade do soluto.
- ✓ Definir solução saturada, não saturada e supersaturada.
- ✓ Conhecer as regras de solubilidade.
- ✓ Definir produto de solubilidade.
- ✓ Determinar e relacionar o produto de solubilidade e a solubilidade de um composto.

#### INTRODUÇÃO

Uma solução é formada pela dispersão (dissolução) de um soluto em um solvente.

Se uma substância sólida iônica é adicionada aos poucos em água, mantida constante a temperatura, ocorre a dissolução desse sólido. A concentração dos íons na solução aumenta até um valor limite. Quantidades do sólido acima desse valor limite não permanecem sem se dissolver, formando um depósito no fundo do recipiente. A solução formada denominada **saturada** está em equilíbrio com o sólido não dissolvido.

Quando esse valor limite é muito grande podemos considerar esse sólido muito solúvel. Se o valor for pequeno podemos considerar que o sólido é pouco solúvel. Esse valor limite depende da natureza do soluto e do solvente, da temperatura e da pressão.

**Exemplo:** uma solução saturada de cloreto de prata, AgCl, a 10 °C, contém apenas 0,000089 g de cloreto de prata dissolvido em 100 mL de água, que corresponde a  $6,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e o soluto é considerado pouco solúvel.

Por outro lado, seriam necessários 500 g de clorato de lítio, LiClO<sub>3</sub>, a 10 °C, para formar uma solução saturada em 100 mL de água, que corresponde a  $55,31 \text{ mol L}^{-1}$  portanto, o soluto é considerado muito solúvel.

Assim, podemos definir **solubilidade do soluto (s)** como a quantidade necessária do soluto para se obter uma solução saturada, em uma determinada temperatura. Em outras palavras, a solubilidade é a concentração da solução saturada, normalmente expressa em  $\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ .

O quadro 1 apresenta a solubilidade de cloreto de sódio, NaCl, em água em diferentes temperaturas.

Quadro 1: Solubilidade do cloreto de sódio, NaCl, a 0 °C e a 100 °C

| Temperatura (°C) | s (g/100 mL) | s ( $\text{mol L}^{-1}$ ) |
|------------------|--------------|---------------------------|
| 0                | 35,7         | 6,11                      |
| 100              | 39,1         | 6,69                      |

Soluções que contêm menos soluto que o necessário para a saturação são consideradas **não saturadas**. Aquelas que contêm mais soluto que o ordinariamente necessário para a saturação, são consideradas **soluções supersaturadas**. A supersaturação é, portanto, um estado instável que se transforma em estado de saturação ou de equilíbrio (estável) através da precipitação do excesso de soluto.

#### IMPORTANTE

Os termos **saturado** e **não-saturado** não estão, de maneira alguma, relacionados aos termos **concentrado** e **diluído**. Esses termos são usados quando se quer falar quantitativamente das proporções relativas entre o solvente e o soluto.

No exemplo do cloreto de prata, AgCl, e do clorato de lítio, LiClO<sub>3</sub>, podemos verificar essa afirmação. A solução de cloreto de prata de concentração  $6,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  é uma solução saturada, porém diluída. Enquanto a solução de clorato de lítio de concentração  $55,31 \text{ mol L}^{-1}$  também é saturada, porém concentrada. Já 400 g de clorato de lítio dissolvidos em 100 mL de água forma uma solução não-saturada, não obstante, muito concentrada.

### REGRAS GERAIS DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA

- 1- Todos os sais de metais alcalinos são solúveis.
- 2- Todos os sais de amônio são solúveis.
- 3- Todos os sais contendo os ânions nitrato,  $\text{NO}_3^-$ ; nitrito,  $\text{NO}_2^-$ ; perclorato,  $\text{ClO}_4^-$ , e acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , são solúveis. Exceções: acetato de prata,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ , acetato de mercúrio (I),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}_2$ , e perclorato de potássio,  $\text{KClO}_4$ , são pouco solúveis.
- 4- Todos os cloretos,  $\text{Cl}^-$ , brometos,  $\text{Br}^-$ , e iodetos,  $\text{I}^-$ , são solúveis, exceto os dos íons prata,  $\text{Ag}^+$  e mercúrio (I),  $\text{Hg}_2^{2+}$ , e iodeto de chumbo (II), que são pouco solúveis. O cloreto e o brometo de chumbo (II),  $\text{Pb}^{2+}$ , são ligeiramente ou moderadamente solúveis.
- 5- Todos os sulfatos são solúveis, exceto os dos íons chumbo (II),  $\text{Pb}^{2+}$ , estrôncio,  $\text{Sr}^{2+}$ , bário,  $\text{Ba}^{2+}$ , cálcio,  $\text{Ca}^{2+}$  e prata,  $\text{Ag}^+$ , que são moderadamente solúveis.
- 6- Todos os óxidos metálicos, exceto os dos metais alcalinos e dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , são insolúveis.
- 7- Todos os hidróxidos são insolúveis, exceto os de metais alcalinos,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ . O hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , é ligeiramente solúvel.
- 8- Todos os carbonatos,  $\text{CO}_3^{2-}$ , fosfatos,  $\text{PO}_4^{3-}$ , cromatos,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , oxalatos,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , e sulfitos,  $\text{SO}_3^{2-}$ , são insolúveis, exceto os dos íons amônio,  $\text{NH}_4^+$ , e os dos metais alcalinos.
- 9- Todos os sulfetos são insolúveis, exceto os dos íons amônio,  $\text{NH}_4^+$ , metais alcalinos e alcalinos terrosos.

### O EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

Quando se adiciona um sólido iônico, do tipo AB, pouco solúvel à água, ou quando ele é formado em solução aquosa, estabelece-se o equilíbrio entre os íons em solução e o sólido, que pode ser representado pela equação geral:



O  $K_{ps}$  é denominado de constante do produto de solubilidade ou, simplesmente, produto de solubilidade. Para um sólido, considera-se  $[AB] = 1$ .

Para um sólido pouco solúvel, do tipo  $A_xB_y$ , com diferentes proporções estequiométricas tem-se:



### A DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE E DA SOLUBILIDADE

O produto de solubilidade de um composto pode ser calculado a partir de sua solubilidade e vice-versa.

Para um composto AB:



$$[A^+] = s$$

$$[B^-] = s$$

**s = solubilidade**, em mol L<sup>-1</sup>

$$\text{então, } K_{ps} = s^2 \quad \text{e} \quad s = \sqrt{K_{ps}}$$

Para um composto  $A_xB_y$ :



$$[A^{y+}] = xs$$

$$[B^{x-}] = ys$$

$$\text{Portanto,} \quad K_{ps} = (xs)^x (ys)^y$$

$$K_{ps} = x^x y^y s^{(x+y)}$$

Deste modo,

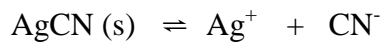
$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_{ps}}{x^x y^y}}$$

**Exemplo 1-** A solubilidade do cianeto de prata, AgCN, é  $9,1 \times 10^{-6}$  % m/V. Calcular o seu produto de solubilidade.

$$M_{(\text{AgCN})} = 133,89 \text{ g mol L}^{-1}$$

Calculando a solubilidade em mol L<sup>-1</sup> temos:

$$\begin{array}{l} 9,1 \times 10^{-6} \text{ g} \quad \longrightarrow \quad 100 \text{ mL} \\ X \quad \longrightarrow \quad 1000 \text{ mL} \end{array} \quad X = 9,1 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$$
$$s = \frac{9,1 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}}{133,89 \text{ g mol}^{-1}} = 6,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$



Se não considerarmos reações paralelas, as concentrações dos íons prata e dos íons cianeto no equilíbrio serão iguais à solubilidade do cianeto de prata.

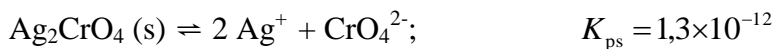
$$[\text{Ag}^+] = s \quad \text{e} \quad [\text{CN}^-] = s$$

$$\text{como } K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] \Rightarrow K_{ps} = s^2 \Rightarrow K_{ps} = (6,8 \times 10^{-7})^2 = 4,6 \times 10^{-13}$$

**Exemplo 2** – Calcular a solubilidade do cromato de prata, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, em mol L<sup>-1</sup>.

$$K_{ps} = 1,3 \times 10^{-12}$$

Neste exemplo também não vamos considerar reações paralelas, então:



$$[\text{Ag}^+] = 2s$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

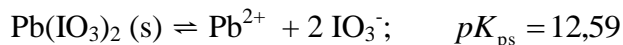
$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

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

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,3 \times 10^{-12}}{4}} = 6,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 3** – Quantos gramas de iodato de chumbo,  $Pb(IO_3)_2$ , podem ser dissolvidos em 200 mL de água?

Sem considerarmos as reações paralelas, temos:



$$[Pb^{2+}] = s$$

$$[IO_3^-] = 2s$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,57 \times 10^{-13}}{4}} = 4,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$s(\text{g L}^{-1}) = s(\text{mol L}^{-1}) \times M(\text{g mol}^{-1})$$

$$M_{Pb(IO_3)_2} = 556,99 \text{ g mol}^{-1}$$

$$s(\text{g L}^{-1}) = 4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \times 556,99 \text{ g mol}^{-1} = 2,23 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$$

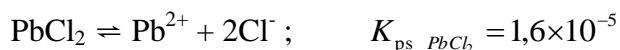
$$\begin{array}{l} 1,4 \times 10^{-4} \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ mL} \\ X \longrightarrow 200 \text{ mL} \end{array} \quad \therefore \quad X = 1,12 \times 10^{-1} \text{ g}$$

### PREVISÃO DE PRECIPITAÇÃO

A constante do produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , pode ser usada como uma referência para prevermos se numa dada mistura de soluções haverá ou não formação de precipitado. O problema consiste em calcular o produto das concentrações dos íons na mistura – o **produto iônico (PI)** – e compará-lo com o  $K_{ps}$ .

1. Se o produto das concentrações dos íons, considerando a estequiometria do composto, for menor e igual ao  $K_{ps}$ , a solução não está saturada e, portanto, não haverá formação de precipitado.
2. Se for superior ao  $K_{ps}$ , a solução está supersaturada e a precipitação deve ocorrer para restabelecer as condições de equilíbrio.

**Exemplo 1**– a) Haverá formação de precipitado se misturarmos 100 mL de solução 0,010 mol L<sup>-1</sup> de nitrato de chumbo (II), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, com 100 mL de solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de sódio, NaCl?



A concentração de cada íon na mistura é dada por:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,010 \text{ mol L}^{-1} \times 0,1 \text{ L}}{0,2 \text{ L}} = 0,0050 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 0,1 \text{ L}}{0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

O produto iônico é:

$$\text{PI} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (5 \times 10^{-3}) \times (5 \times 10^{-2})^2$$

$$\text{PI} = 1,25 \times 10^{-5}$$

$\text{PI} < K_{ps}$ , podemos concluir que a solução não está saturada e não ocorrerá precipitação.

b) Como não há precipitação, qual deve ser a menor concentração de íons cloreto necessária para iniciar a precipitação dos íons chumbo do item anterior na forma de cloreto de chumbo (II),  $PbCl_2$ ?

A solução estará saturada quando,  $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = K_{ps}$

Esta condição será alcançada se,  $[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}}$

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{5,0 \times 10^{-3}}} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Para iniciar a precipitação, a concentração de íons cloreto deve ser maior que  $0,057 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta também é a maior concentração de íons cloreto que pode existir na solução sem que ocorra a precipitação.

c) Qual deve ser a concentração de cloreto de sódio,  $NaCl$ , em  $\text{mol L}^{-1}$ , para alcançar essa concentração de íons cloreto?

Como precisamos de 2 mols de cloreto de sódio para reagir com 1 mol de nitrato de chumbo (II), logo a concentração de cloreto de sódio deverá ser 2 vezes a concentração de íons cloreto.

$$2 \times 0,057 = 0,114 \text{ mol L}^{-1}$$

### RESUMO

$PI < K_{ps} \rightarrow$  não haverá formação de precipitação

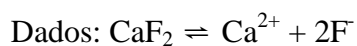
$PI = K_{ps} \rightarrow$  não haverá formação de precipitação

$PI > K_{ps} \rightarrow$  ocorrerá a precipitação



### Autoavaliação

- 1) A solubilidade do fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , a  $25^\circ\text{C}$  é  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule o seu produto de solubilidade.
- 2) Determine a concentração de íons hidróxido necessária para iniciar a precipitação de hidróxido de ferro (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $K_{\text{ps}} = 3,8 \times 10^{-38}$ , sabendo-se que a concentração de íons ferro (III),  $\text{Fe}^{3+}$ , é  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .
- 3) O produto de solubilidade do hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , é  $1,8 \times 10^{-11}$ . Calcule a solubilidade desse hidróxido em uma solução  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de magnésio,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .
- 4) Haverá formação de precipitado quando misturamos volumes iguais de soluções de nitrato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,030 \text{ mol L}^{-1}$  e fluoreto de sódio,  $\text{NaF}$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ?



$$K_{\text{ps}} = 4,0 \times 10^{-11}$$