#### Constante do produto de solubilidade

$$AgCI(s) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + CI^{-}(aq)$$

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

 $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$   $K_{ps}$  é a constante do produto de solubilidade

$$MgF_2(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^{-}]^{2}$$

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$
  $K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$ 

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \longrightarrow 3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_3^{3-}]^2$$

Dissolução de um sólido iónico em solução aquosa:

 $Q < K_{sp}$  solução não saturada

Não precipita

$$Q = K_{sp}$$
 solução saturada

 $Q > K_{so}$  solução supersaturada

Formação de precipitado

Calcium hydroxide [Ca(OH)<sub>2</sub>]

Calcium phosphate [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

## Equilíbrio de solubilidade

### Constante do produto de solubilidade $K_{ps}$

Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C					
Compound	$K_{sp}$	Compound	K <sub>sp</sub>		
Aluminum hydroxide [Al(OH) <sub>3</sub> ]	$1.8 \times 10^{-33}$	Lead(II) chromate (PbCrO <sub>4</sub> )	$2.0 \times 10^{-14}$		
Barium carbonate (BaCO <sub>3</sub> )	$8.1 \times 10^{-9}$	Lead(II) fluoride (PbF <sub>2</sub> )	$4.1 \times 10^{-8}$		
Barium fluoride (BaF <sub>2</sub> )	$1.7 \times 10^{-6}$	Lead(II) iodide (PbI <sub>2</sub> )	$1.4 \times 10^{-8}$		
Barium sulfate (BaSO <sub>4</sub> )	$1.1 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide (PbS)	$3.4 \times 10^{-28}$		
Bismuth sulfide (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	$1.6 \times 10^{-72}$	Magnesium carbonate (MgCO <sub>3</sub> )	$4.0 \times 10^{-5}$		
Cadmium sulfide (CdS)	$8.0 \times 10^{-28}$	Magnesium hydroxide [Mg(OH) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-11}$		
Calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	$8.7 \times 10^{-9}$	Manganese(II) sulfide (MnS)	$3.0 \times 10^{-14}$		
Calcium fluoride (CaF <sub>2</sub> )	$4.0 \times 10^{-11}$	Mercury(I) chloride (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$3.5 \times 10^{-18}$		

Mercury(II) sulfide (HgS)

Nickel(II) sulfide (NiS)

 $1.4 \times 10^{-24}$ 

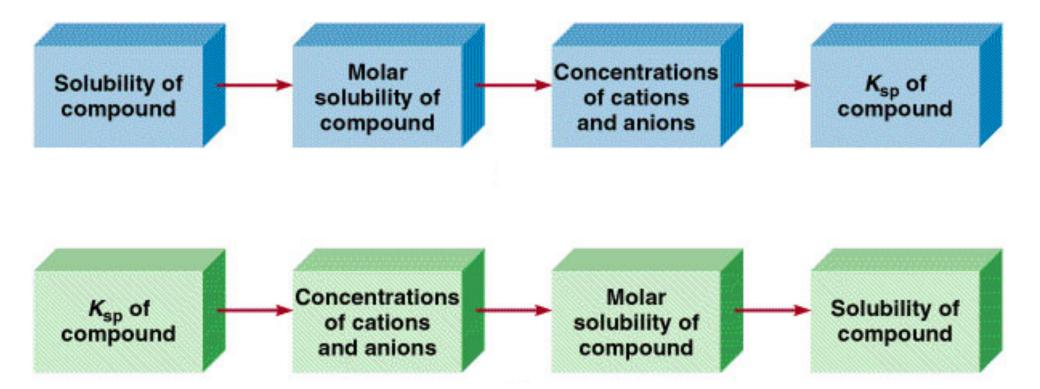
 $8.0 \times 10^{-6}$ 

 $1.2 \times 10^{-26}$ 

#### Solubilidade

Solubilidade molar (mol/L) é o nº de moles de soluto dissolvidos em 1 L de uma solução saturada.

Solubilidade (g/L) é o nº de gramas de soluto dissolvidos em 1 L de uma solução saturada.



#### Solubilidade

Qual é a solubilidade do cloreto de prata em g/L?

AgCl (s) 
$$\longrightarrow$$
 Ag<sup>+</sup> (aq) + Cl<sup>-</sup> (aq)  $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$   
Inicial (M) 0.00 0.00  $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$   
Mudança (M) +s +s  $K_{sp} = s^2$   
Equilíbrio (M) s  $s = \sqrt{K_{sp}}$   
 $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-5} M$  [Cl<sup>-</sup>] = 1.3 x 10<sup>-5</sup> M

$$Solubilidade AgCl = \frac{1.3 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{143.35 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

### Relação entre $K_{ps}$ e Solubilidade molar

1.							
16	Relationship bet	Relationship between $K_{\rm sp}$ and Molar Solubility (s)					
٣	Compound	K <sub>sp</sub> Expression	Cation	Anion	Relation between $K_{\rm sp}$ and $s$		
AB	AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	S	$K_{\rm sp} = s^2; s = (K_{\rm sp})^{\frac{1}{2}}$		
F	BaSO <sub>4</sub>	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	S	S	$K_{\rm sp} = s^2; s = (K_{\rm sp})^{\frac{1}{2}}$		
	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[Ag^{+}]^{2}[CO_{3}^{2-}]$	2s	S	$K_{\rm sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{\rm sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$		
	PbF <sub>2</sub>	$[Pb^{2+}][F^{-}]^{2}$	s	2s	$K_{\rm sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{\rm sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$		
	Al(OH) <sub>3</sub>	[Al <sup>3+</sup> ][OH <sup>-</sup> ] <sup>3</sup>	s	3s	$K_{\rm sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{\rm sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$		
	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	3s	2s	$K_{\rm sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{\rm sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$		

### Solubilidade e precipitação

Se 2.00 mL de NaOH 0.200 *M* forem adicionados a 1.00 L de CaCl<sub>2</sub> 0.100 *M*, haverá formação de precipitado ?

Os iões presentes em solução são Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>.

O único precipitado possível é Ca(OH)<sub>2</sub> (regras de solubilidade).

Será  $Q > K_{ps}$  para o Ca(OH)<sub>2</sub>?

$$[Ca^{2+}]_0 = 0.100 M$$
  $[OH^-]_0 = 4.0 \times 10^{-4} M$ 

$$Q = [Ca^{2+}]_0[OH^{-}]_0^2 = 0.10 \times (4.0 \times 10^{-4})^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^{-}]^{2} = 8.0 \times 10^{-6}$$

$$Q < K_{sp}$$
 Não há formação de precipitado

### Solubilidade e precipitação

Qual a concentração de Ag necessária para precipitar UNICAMENTE AgBr de uma solução contendo Br e Cl numa concentração de 0.02 *M* ?

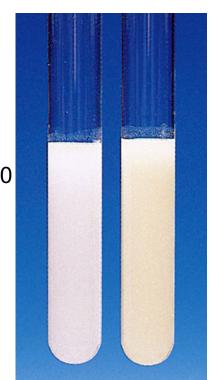
AgBr (s) 
$$\longrightarrow$$
 Ag<sup>+</sup> (aq) + Br<sup>-</sup> (aq)  $K_{ps} = 7.7 \times 10^{-13}$   
 $K_{ps} = [Ag^+][Br^-]$ 

[Ag<sup>+</sup>] = 
$$\frac{K_{sp}}{[Br^-]} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.020} = 3.9 \times 10^{-11} M$$

AgCl (s) 
$$\longrightarrow$$
 Ag<sup>+</sup> (aq) + Cl<sup>-</sup> (aq)  $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$   
 $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$ 

[Ag<sup>+</sup>] = 
$$\frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$
 =  $\frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.020}$  = 8.0 x 10<sup>-9</sup> M

$$3.9 \times 10^{-11} M < [Ag^+] < 8.0 \times 10^{-9} M$$



#### Efeito de ião comum e solubilidade

A presença de um ião comum diminui a solubilidade de um sal



Qual é a solubilidade molar do AgBr em (a) água pura e (b) NaBr 0.0010 *M* ?

AgBr (s) 
$$\longrightarrow$$
 Ag<sup>+</sup> (aq) + Br<sup>-</sup> (aq)

 $K_{ps} = 7.7 \times 10^{-13}$ 
 $S^{2} = K_{ps}$ 
 $S = 8.8 \times 10^{-7}$ 

[Br] = 0.0010 M

AgBr (s)  $\longrightarrow$  Ag<sup>+</sup> (aq) + Br<sup>-</sup> (aq)

AgBr (s)  $\longrightarrow$  Ag<sup>+</sup> (aq) + Br<sup>-</sup> (aq)

 $AgBr (s) \longrightarrow$  Ag<sup>+</sup> (aq) + Br<sup>-</sup> (aq)

#### pH e solubilidade

- A presença de um ião comum **diminui** a solubilidade.
- Bases insolúveis dissolvem-se em soluções ácidas.
- Ácidos insolúveis dissolvem-se em soluções básicas

# addictionar $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$ $K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^{2} = 1.2 \times 10^{-11}$ $K_{SD} = (s)(2s)^2 = 4s^3$ $4s^3 = 1.2 \times 10^{-11}$ $s = 1.4 \times 10^{-4} M$ $[OH^{-}] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} M$ pOH = 3.55 pH = 10.45

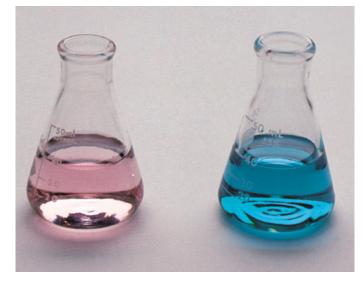
### Equilíbrio de complexação e solubilidade

Um ião complexo é um ião que contem um catião central ligado a uma ou mais moléculas ou iões.

$$Co^{2+}(aq) + 4Cl^{-}(aq) \longrightarrow CoCl_4^{2-}(aq)$$

A constante de formação ou de estabilidade (K<sub>f</sub>) é a constante de equilíbrio para a formação do ião complexo.

$$Co(H_2O)_6^{2+}$$
  $CoCl_4^{2-}$ 



$$K_f = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4}$$

$$K_f$$
 estabilidade do complexo

#### Formation Constants of Selected Complex Ions in Water at 25°C

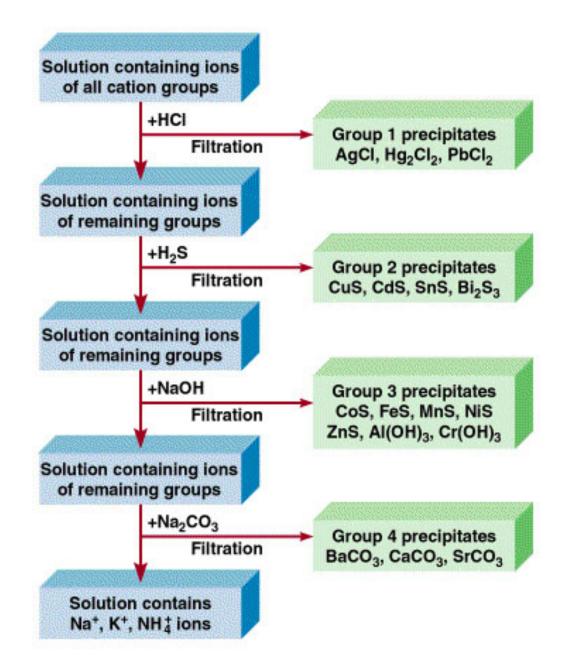
Complex Ion	Equilibrium Expression	Formation Constant $(K_f)$
$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \implies Ag(NH_3)_2^+$	$1.5 \times 10^{7}$
$Ag(CN)_2^-$	$Ag^+ + 2CN^- \Longrightarrow Ag(CN)_2^-$	$1.0 \times 10^{21}$
$Cu(CN)_4^{2-}$	$Cu^{2+} + 4CN^{-} \Longrightarrow Cu(CN)_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{25}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$	$5.0 \times 10^{13}$
$Cd(CN)_4^{2-}$	$Cd^{2+} + 4CN^{-} \Longrightarrow Cd(CN)_4^{2-}$	$7.1 \times 10^{16}$
$CdI_4^{2-}$	$Cd^{2+} + 4I^- \Longrightarrow CdI_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{6}$
HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$Hg^{2+} + 4Cl^{-} \Longrightarrow HgCl_4^{2-}$	$1.7 \times 10^{16}$
$HgI_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4I^{-} \Longrightarrow HgI_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{30}$
$Hg(CN)_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4CN^{-} \Longrightarrow Hg(CN)_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}$	$5.0 \times 10^{31}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \Longrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^{9}$

# **Table 16.5** Separation of Cations into Groups According to Their Precipitation Reactions with Various Reagents

Group	Cation	<b>Precipitating Reagents</b>	Insoluble Compound	K <sub>sp</sub>
1	$Ag^+$	HCl	AgCl	$1.6 \times 10^{-10}$
	$\mathrm{Hg_2^{2+}}$		$Hg_2Cl_2$	$3.5 \times 10^{-18}$
	Pb <sup>2+</sup>		PbCl <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-4}$
2	Bi <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> S	Bi₂S₃	$1.6 \times 10^{-72}$
	$Cd^{2+}$	in acidic	CdS	$8.0 \times 10^{-28}$
	Cu <sup>2+</sup>	solutions	CuS	$6.0 \times 10^{-37}$
	Sn <sup>2+</sup>		SnS	$1.0 \times 10^{-26}$
3	$Al^{3+}$	H <sub>2</sub> S	Al(OH) <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-33}$
	Co <sup>2+</sup>	in basic	CoS	$4.0 \times 10^{-21}$
	Cr <sup>3+</sup>	solutions	Cr(OH)₃	$3.0 \times 10^{-29}$
	Fe <sup>2+</sup>		FeS	$6.0 \times 10^{-19}$
	$Mn^{2^+}$		MnS	$3.0 \times 10^{-14}$
	Ni <sup>2+</sup>		NiS	$1.4 \times 10^{-24}$
	$Zn^{2+}$		ZnS	$3.0 \times 10^{-23}$
4	Ba <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	BaCO₃	$8.1 \times 10^{-9}$
	Ca <sup>2+</sup>		CaCO₃	$8.7 \times 10^{-9}$
	Sr <sup>2+</sup>	$\downarrow$	SrCO <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^{-9}$
5	$K^+$	No precipitating	None	
	$Na^+$	reagent	None	
	$NH_4^+$		None	

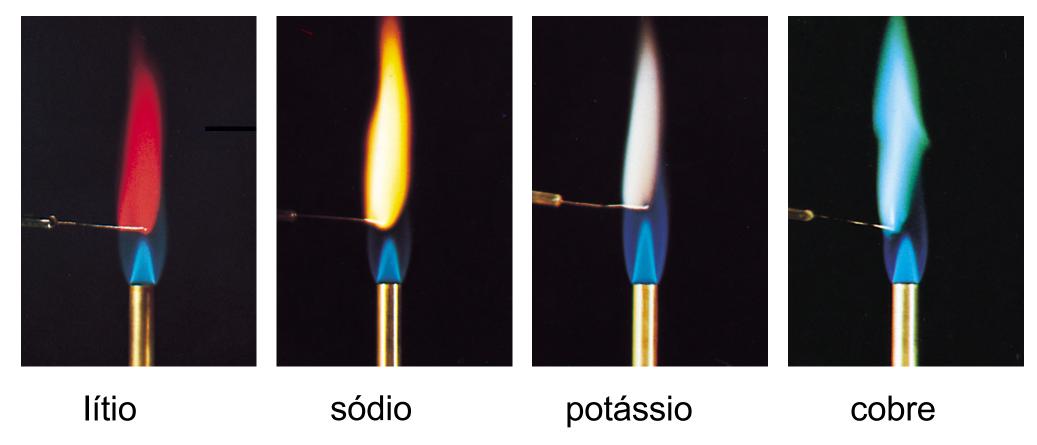


Análise qualitativa de catiões





### Teste de chama para Catiões



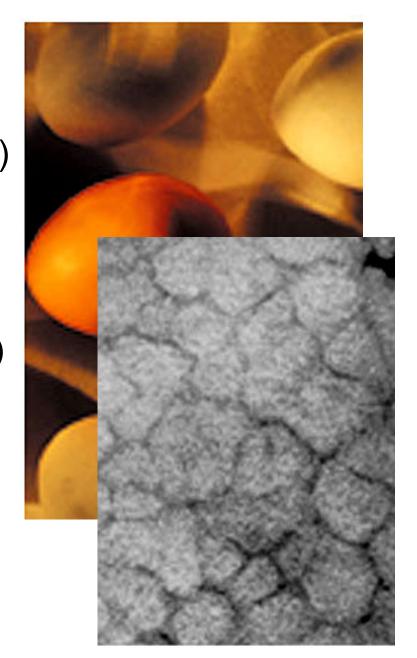
### Chemistry In Action: How an Eggshell is Formed

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

$$CO_2(g) + H_2O(I) \xrightarrow{\text{carbonic}} H_2CO_3(aq)$$
  
anhydrase

$$H_2CO_3(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$$HCO_3^- (aq) \longrightarrow H^+ (aq) + CO_3^{2-} (aq)$$



### Solubilidade

#### Regras de solubilidade para compostos iónicos em H<sub>2</sub>O a 25 °C

- 1. Todos os sais compostos de metais alcalinos (grupo IA) são solúveis.
- 2. Todos os sais compostos de amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) são solúveis.
- 3. Todos os sais de compostos contendo nitrato (NO<sub>3</sub><sup>2</sup>-) clorato (ClO<sub>3</sub>-) e perclorato (ClO<sub>4</sub>-) são solúveis.
- 4. A maioria dos hidróxidos (HO<sup>-</sup>) são insolúveis. A excepção são os hidróxidos dos metais alcalinos e o hidróxido de bário [Ba(OH)<sub>2</sub>]. O hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>] é ligeiramente solúvel.
- 5. A maioria dos compostos contendo cloreto (Cl<sup>-</sup>), brometo (Br<sup>-</sup>) ou iodeto (l<sup>-</sup>) são solúveis, as excepções são aqueles sais contendo Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.
- 6. Todos os carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ), cromatos ( $CrO_4^{2-}$ ) e sulfuretos ( $S^{2-}$ ) são insolúveis; as exceções são aqueles dos metais alcalinos e os de amónio.
- 7. A maioria dos sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) são solúveis. O sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) e o sulfato de prata (AgSO<sub>4</sub>) são ligeiramente solúveis. O sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>), o sulfato de mercúrio (II) (HgSO<sub>4</sub>) e o sulfato de chumbo (PbSO<sub>4</sub>) são insolúveis.