# Gabarito: Equilíbrio de Solubilidade

## Daniel Sahadi, Renan Romariz, e Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



# **Problemas**

## PROBLEMA 1. B

2J01

Cálculo do produto do solubilidade a partir da reação:

$$\begin{array}{ccccc} & Pb(IO_3)_2(s) & \Longrightarrow & Pb^{2+}(aq) & 2\,IO_3^-(aq) \\ início & - & 0 & 0 \\ reação & -s & +s & +2s \\ equilíbrio & - & s & 2s \end{array}$$

Sabemos do enunciado que  $s=40\,\mu\text{mol}L^{-1}$  , substituindo na constante de equilíbrio:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][IO_3 -]^2 \\$$

$$K_{ns} = (40 \times 10^{-6})(2 \cdot 40 \times 10^{-6})^2$$

$$K_{ps} = 2.56 \times 10^{-13}$$

## PROBLEMA 2. C

2J02

Cálculo da solubilidade em  $molL^{-1}$ :

$$s = \frac{C}{M}$$

$$s = \frac{165\,\mu g L^{-1}}{188\,g mol^{-1}} = 8.8\times 10^{-7}\,mol^{-1}$$

Cálculo do produto do solubilidade a partir da reação:

$$\begin{array}{ccccc} & AgBr(s) & \Longrightarrow & Ag^+(aq) & Br^-(aq) \\ início & - & 0 & 0 \\ reação & -s & +s & +s \\ equilíbrio & - & s & s \end{array}$$

Sabemos que  $s=8,\!8\times10^{-7}\,\text{molL}^{-1}$  , substituindo na constante de equilíbrio:

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

$$K_{ps} = (8.8 \times 10^{-7})(8.8 \times 10^{-7})$$

$$K_{ps} = 7,7 \times 10^{-13}$$

## PROBLEMA 3. A

2J03

Cálculo da solubilidade a partir da reação:

Substituindo no Kps:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [SO_4^{\ 2-}]$$

$$1.4 \times 10^{-5} = (2s)^2(s)$$

$$s = 0.015 \,\text{molL}^{-1} = 15 \,\text{mmolL}^{-1}$$

#### PROBLEMA 4. E

2J04

Cálculo da solubilidade a partir da reação:

$$\begin{array}{cccccc} & PbF_2(s) & \Longrightarrow & Pb^{2+}(aq) & 2\,F^-(aq) \\ início & - & 0 & 0 \\ reação & -s & +s & +2s \\ equilíbrio & - & s & 2s \end{array}$$

Substituindo no Kps:

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

$$3.7 \times 10^{-8} = (s)(2s)^2$$

$$s = 2.1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} = 2.1 \text{ mmolL}^{-1}$$

## PROBLEMA 5. D

2705

Cálculo da concentração de  $Ca^{2+}$  em solução: Pela estequiometria do composto:

$$\frac{c_{\text{CaCl}_2}}{1} = \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{1}$$

$$c_{Ca^{2+}} = 0,2 \, \text{molL}^{-1}$$

Cálculo da solubilidade a partir da reação, agora considerando a concentração de Ca<sup>2+</sup> já presente em solução:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{CaCO}_3(s) & \Longrightarrow & \text{Ca}^{2+}(aq) & \text{CO}_3{}^{2-}(aq) \\ & \text{início} & - & 0,2 & 0 \\ & \text{reação} & -s & +s & +s \\ & \text{equilíbrio} & - & 0,2+s & s \end{array}$$

Substituindo no Kps:

$$K_{ns} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$8,7 \times 10^{-9} = (0,2+s)(s)$$

Para facilitar as contas, tome a hipótese  $0, 2 + s \approx 0, 2$ 

$$8.7 \times 10^{-9} = (0, 2)(s)$$

$$s = 4,35 \times 10^{-8} \, mol L^{-1} = 43,5 \, nmol L^{-1}$$

Veja que a hipótese é válida então essa será nossa resposta.

<sup>\*</sup>Contato: gabriel.braun@pensi.com.br, (21) 99848-4949

## PROBLEMA 6. A

Cálculo da concentração de Br<sup>-</sup> em solução: Pela estequiometria

do composto:

$$\frac{c_{\text{CaBr}_2}}{1} = \frac{c_{\text{Br}}-}{2}$$

$$c_{Br}^{-} = 0.2 \, \text{molL}^{-1}$$

Cálculo da solubilidade a partir da reação, agora considerando a concentração de Br<sup>-</sup> já presente em solução:

$$\begin{array}{ccccc} & AgBr(s) & \Longrightarrow & Ag^+(aq) & Br^-(aq) \\ início & - & 0 & 0,2 \\ reação & -s & +s & +s \\ equilíbrio & - & s & 0,2+s \end{array}$$

Substituindo no Kps:

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

$$7,7 \times 10^{-13} = (0,2+s)(s)$$

Para facilitar as contas, tome a hipótese  $0, 2+s \approx 0, 2$ 

$$7.7 \times 10^{-13} = (0, 2)(s)$$

$$s = 3,\!85 \times 10^{-12}\, molL^{-1} = 3,\!85\, pmolL^{-1}$$

Veja que a hipótese é válida então essa será nossa resposta.

## PROBLEMA 7. E

2J07

**2J06** 

Cálculo da concentração de  ${\rm Mg}^{2+}$  em solução: Pela estequiometria do composto:

$$\frac{c_{Mg(NO_3)_2}}{1} = \frac{c_{Mg^{2+}}}{1}$$

$$c_{Mg^{2+}} = 3 \times 10^{-3} \, molL^{-1}$$

Cálculo da solubilidade a partir da reação, agora considerando a concentração de Mg<sup>2+</sup> já presente em solução:

Substituindo no Kps:

$$K_{ns} = [Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$1 \times 10^{-5} = (3 \times 10^{-3} + s)(s)$$

$$s = 2 \times 10^{-3} \, molL^{-1} = 2 \, mmolL^{-1}$$

## PROBLEMA 8. B

2J08

Cálculo da concentração de  $\mathrm{Cl}^-$  em solução: Pela estequiometria do composto:

$$\frac{c_{\text{KCl}}}{1} = \frac{c_{\text{Cl}}}{1}$$

$$c_{cl} = 1.5 \times 10^{-3} \, \text{mol} L^{-1}$$

Cálculo da solubilidade a partir da reação, agora considerando a concentração de Cl<sup>-</sup> já presente em solução:

Substituindo no Kps:

$$K_{\text{ps}} = [Cu^+][Cl^-]$$

$$1 \times 10^{-6} = (1.5 \times 10^{-3} + s)(s)$$

$$s = 5 \times 10^{-4} \, mol L^{-1} = 0.5 \, mmol L^{-1}$$

## PROBLEMA 9. D

**2J09** 

Podemos enxergar a diminuição de pH de duas formas para facilitar a análise:

- Aumento da concentração de H<sup>+</sup>
- Diminuição da concentração de OH-
- 1. BaSO<sub>4</sub>. A concentração de  ${\rm SO_4}^{2-}$  está atrelada a de  ${\rm H^+}$  pelo seguinte equilíbrio:

$$HSO_4^-(aq) \iff \uparrow H^+(aq) SO_4^{2-}(aq) K_{a2}$$

Por Le Chatelier, sabemos que um aumento na concentração de  $\mathrm{H}^+$  desloca o equilíbrio no sentido de consumo de  $\mathrm{H}^+$  o que consequentemente **diminui** a concentração de  $\mathrm{SO_4}^{2-}$  dessa forma teremos  $\mathrm{Q}_\mathrm{ps} < \mathrm{K}_\mathrm{ps}$  e será possível solubilizar mais sal, ou seja, **aumentamos a solubilidade** 

$$BaSO_4(s) \Longrightarrow Ba^+(aq) + \downarrow SO_4^{2-}(aq)$$

- 2. PbCl<sub>2</sub>. A concentração tanto do Pb<sup>2+</sup> quanto do Cl<sup>-</sup> não sofre influência do pH pois são íons neutros.
- Fe(OH)<sub>3</sub>. Se diminuirmos a concentração de OH<sup>-</sup> teremos Q<sub>ps</sub> < K<sub>ps</sub> então será possível solubilizar mais do hidróxido, ou seja aumentamos a solubilidade
  - CaCO<sub>3</sub>. A concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> está atrelada a de H<sup>+</sup> pelo seguinte equilíbrio:

$$HCO_3^-(aq)$$
  $\stackrel{\longleftarrow}{\longleftarrow}$   $\uparrow H^+(aq)$   $CO_3^{2-}(aq)$   $K_{a2}$ 

Por Le Chatelier, sabemos que um aumento na concentração de  $\mathrm{H}^+$  desloca o equilíbrio no sentido de consumo de  $\mathrm{H}^+$  o que consequentemente **diminui** a concentração de  $\mathrm{CO_3}^{2-}$  dessa forma teremos  $\mathrm{Q_{ps}} < \mathrm{K_{ps}}$  e será possível solubilizar mais sal, ou seja, **aumentamos a solubilidade** 

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

## PROBLEMA 10. D

2J10

Podemos enxergar a diminuição de pH de duas formas para facilitar a análise:

- Aumento da concentração de H<sup>+</sup>
- Diminuição da concentração de OH<sup>-</sup>
  - CuI. A concentração tanto do Cu<sup>+</sup> quanto do I<sup>-</sup> não sofre influência do pH pois são íons neutros.

2.  $Ag_2SO_4$ . A concentração de  $SO_4^{\ 2-}$  está atrelada a de  $H^+$  pelo seguinte equilíbrio:

$$HSO_4^-(aq)$$
  $\stackrel{\longleftarrow}{\Longrightarrow}$   $\uparrow H^+(aq)$   $SO_4^{2-}(aq)$   $K_{a2}$ 

Por Le Chatelier, sabemos que um aumento na concentração de  $\mathrm{H}^+$  desloca o equilíbrio no sentido de consumo de  $\mathrm{H}^+$  o que consequentemente **diminui** a concentração de  $\mathrm{SO_4}^{2-}$  dessa forma teremos  $\mathrm{Q}_{ps} < \mathrm{K}_{ps}$  e será possível solubilizar mais sal, ou seja, **aumentamos a solubilidade** 

$$Ag_2SO_4(s) \Longrightarrow 2Ag^+(aq) + \downarrow SO_4^{2-}(aq)$$

- 3.  $Zn(OH)_2$ . Se diminuirmos a concentração de  $OH^-$  teremos  $Q_{ps} < K_{ps}$  então será possível solubilizar mais do hidróxido, ou seja **aumentamos a solubilidade**
- 4. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> .A concentração de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> está atrelada a de H<sup>+</sup> pelo seguinte equilíbrio:

$$H_2PO_4^{2-}(aq)$$
  $\uparrow H^+(aq)$   $PO_4^{3-}(aq)$   $K_{a3}$ 

Por Le Chatelier, sabemos que um aumento na concentração de  $\mathrm{H}^+$  desloca o equilíbrio no sentido de consumo de  $\mathrm{H}^+$  o que consequentemente **diminui** a concentração de  $\mathrm{PO_4}^{3-}$  dessa forma teremos  $\mathrm{Q}_\mathrm{ps} < \mathrm{K}_\mathrm{ps}$  e será possível solubilizar mais sal, ou seja, **aumentamos a solubilidade** 

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \Longrightarrow 3 Ca^{2+}(aq) + \downarrow 2 PO_4^{3-}(aq)$$

#### PROBLEMA 11. E

2J11

Cálculo da concentração de OH<sup>-</sup> na solução inicial a partir da constante de autoionização da água:

$$K_w = [OH-][H^+]$$

$$1\times 10^{-14} = [\text{OH--}](1\times 10^{-6})$$

$$[OH-] = 1 \times 10^{-8} \, mol L^{-1}$$

Como a solução é **tamponada** a concentração de  $OH^-$  será **fixa** mesmo após a adição de  $Zn(OH)_2$  já que o tampão é resistente a mudanças de pH. Fazendo a reação:

Cálculo da solubilidade a partir do Kps :

$$K_{ps} = [Zn^{2+}][OH-]^2$$

$$2 \times 10^{-17} = s(10^{-8})^2$$

$$s = 0.2 \,\mathrm{molL}^{-1}$$

#### PROBLEMA 12. E

2J12

Cálculo da concentração de OH<sup>-</sup> na solução inicial a partir da constante de autoionização da água:

$$K_w = [OH-][H^+]$$

$$1 \times 10^{-14} = [OH-](1 \times 10^{-7})$$

$$[OH-] = 1 \times 10^{-7} \, mol L^{-1}$$

Como a solução é **tamponada** a concentração de  $OH^-$  será **fixa** mesmo após a adição de  $Al(OH)_3$  já que o tampão é resistente a mudanças de pH. Fazendo a reação:

$$\begin{array}{ccccc} & Al(OH)_3(s) & \Longrightarrow & Al^{3+}(aq) & 3 \ OH^-(aq) \\ início & - & 0 & 10^{-7} \\ reação & -s & +s & - \\ equilíbrio & - & s & 10^{-7} \end{array}$$

Cálculo da solubilidade a partir do K<sub>DS</sub>:

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

$$1 \times 10^{-33} = s(10^{-7})^3$$

$$s = 1 \times 10^{-12} \, molL^{-1} = 1 \, pmolL^{-1}$$

### PROBLEMA 13. E

2J13

**Cuidado!** Lembre que em água destilada a concentração inicial de  $OH^-$  a partir da autoionização da água é  $1\times 10^{-7}~{\rm molL}^{-1}$ . Cálculo da solubilidade a partir da reação:

Cálculo da solubilidade a partir do K<sub>ps</sub> :

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH-]^3$$

$$2 \times 10^{-39} = (s)(10^{-7} + 3s)^3$$

Para facilitar as contas, tome a hipótese  $10^{-7} + 3s \approx 10^{-7}$ 

$$2 \times 10^{-39} = (s)(10^{-7})^3$$

$$s = 2 \times 10^{-18} \, \text{molL}^{-1}$$

Veja que de fato a hipótese é válida então essa será a resposta final.

## PROBLEMA 14. E

2J14

**Cuidado!** Lembre que em água destilada a concentração inicial de  $OH^-$  a partir da autoionização da água é  $1\times 10^{-7}~\text{molL}^{-1}$ . Cálculo da solubilidade a partir da reação:

Cálculo da solubilidade a partir do K<sub>ns</sub>:

$$K_{ns} = [Al^{3+}][OH-]^3$$

$$1 \times 10^{-33} = (s)(10^{-7} + 3s)^3$$

Para facilitar as contas, tome a hipótese  $10^{-7} + 3s \approx 10^{-7}$ 

$$2 \times 10^{-39} = (s)(10^{-7})^3$$

$$s=1\times 10^{-12}\,\text{mol}L^{-1}$$

Veja que de fato a hipótese é válida então essa será a resposta final.

## PROBLEMA 15. A

2J15

Quando temos a formação de um complexo, o cátion estará majoritariamente presente na forma do complexo, então a nossa equação de solubilidade terá a seguinte forma:

$$AgBr(s)+2CN^{-}(aq) \Longrightarrow Ag(CN)_{2}^{-}(aq)+Br^{-}(aq) \quad K=K_{ps}\cdot K_{f} \text{ (Veriff}$$

Fazendo a tabelinha:

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = K_{ps} \cdot K_{f}$$

$$K = (7.7 \times 10^{-13})(5.6 \times 10^8) = 4.3 \times 10^{-4}$$

Cálculo da solubilidade a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[Ag(CN)_2 -][Br^-]}{[CN -]^2}$$

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{(s)(s)}{(0,1-2s)^2}$$

Para facilitar as contas, tome a hipótese  $0, 1-2s \approx 0, 1$ 

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{s^2}{0,1^2}$$

$$s=2\times 10^{-3}\,\text{molL}^{-1}=2\,\text{mmolL}^{-1}$$

Veja que a hipótese é válida então essa será nossa resposta final

# PROBLEMA 16. C

2J16

Quando temos a formação de um complexo, o cátion estará majoritariamente presente na forma do complexo, então a nossa equação de solubilidade terá a seguinte forma:

Fazendo a tabelinha:

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = K_{ps} \cdot K_{f}$$

$$K = (1.3 \times 10^{-36})(1.2 \times 10^{13}) = 1.56 \times 10^{-23}$$

Cálculo da solubilidade a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{\ 2+}][S^{2-}]}{[NH_3]^4}$$

$$1,56 \times 10^{-23} = \frac{(s)(s)}{(1,2-4s)^4}$$

Para facilitar as contas, tome a hipótese 1,  $2-4s\approx 1,2$ 

$$1,56 \times 10^{-23} = \frac{s^2}{1,2^4}$$

$$s = 5.7 \times 10^{-12} \, mol L^{-1} = 5.7 \, pmol L^{-1}$$

Veja que a hipótese é válida então essa será nossa resposta final

#### PROBLEMA 17. A

**2J17** 

A precipitação se inicia quando  $Q_{ps} = K_{ps}$  Cálculo da concentração 

$$\frac{c_{\text{NaCl}}}{1} = \frac{c_{\text{Cl}}^{-}}{1}$$

$$c_{Cl^{-}} = 1 \times 10^{-5} \, mol L^{-1}$$

Perceba que ao adicionar AgNO<sub>3</sub> estamos mexendo apenas na concentração de Ag<sup>+</sup> portanto a de Cl<sup>-</sup> se manterá fixa. Cálculo da concentração de Ag<sup>+</sup> quando se inicia a precipitação:

$$Q_{ps} = K_{ps} \\$$

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{ns}$$

$$[Ag^+](10^{-5}) = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^{+}] = 1.6 \times 10^{-5} \, mol L^{-1} = 16 \, \mu mol L^{-1}$$

Cálculo do número de mols de nitrato de prata a partir da concentração e do volume da solução:

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Ag}^+} = c \cdot V$$

$$n_{AgNO_3} = (16 \, \mu mol L^{-1})(0,1 \, L) = 1,6 \, \mu mol$$

Cálculo da massa de nitrato de prata a ser adicionada:

$$\mathfrak{m}=\mathfrak{n}\cdot M$$

$$m = (1\text{,}6\,\mu\text{mol})(170\,\text{gmol}^{-1}) = 272\,\mu\text{g}$$

# PROBLEMA 18. D

**2J18** 

A precipitação se inicia quando  $Q_{ps}=K_{ps}$  Cálculo da concentração  $CuS(s) + 4\,NH_3(aq) \Longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \quad K = K_{ps}\cdot K_f \; (Verifique Db^{2+} \; em' \; solução: \; Pela \; estequiometria \; do \; composto: \; Pela$ 

$$\frac{c_{Pb(NO_3)_2}}{1} = \frac{c_{Pb^{2+}}}{1}$$

$$c_{ph^{2+}} = 0.01 \text{ molL}^{-1}$$

Perceba que ao adicionar KI estamos mexendo apenas na concentração de I<sup>-</sup> portanto a de Pb<sup>2+</sup> se manterá fixa. Cálculo da concentração de I<sup>-</sup> quando se inicia a precipitação:

$$Q_{ps} = K_{ps}$$

$$[Pb^{2+}][I^{-}]^{2} = K_{ps}$$

$$(0,01)[I^-]^2 = 1,4 \times 10^{-8}$$

$$[I-] = 1,2 \text{ mmolL}^{-1}$$

Cálculo do número de mols de iodeto de potássio a partir da concentração e do volume da solução:

$$n_{KI} = n_{I^-} = c \cdot V$$

$$n_{KI} = (1.2 \text{ mmolL}^{-1})(0.025 \text{ L}) = 0.03 \text{ mmol}$$

Cálculo da massa de iodeto de potássio a ser adicionada:

$$\mathfrak{m}=\mathfrak{n}\cdot M$$

$$m = (0.03 \, \text{mmol})(166 \, \text{gmol}^{-1}) = 4.98 \, \text{mg}$$

# PROBLEMA 19. D

2J19

A precipitação irá ocorrer sempre que  $Q_{ps}>K_{ps}$  Vamos então calcular o intervalo de pH que corresponde a essa desigualdade: Cálculo da concentração de Ni<sup>2+</sup> em solução: Pela estequiometria do composto:

$$\frac{c_{\text{NiSO}_4}}{1} = \frac{c_{\text{Ni}^{2+}}}{1}$$

$$c_{Ni^{2+}} = 0.06 \, \text{mol} \, L^{-1}$$

Substituindo na desigualdade:

$$Q_{ps} > K_{ps}$$

$$[Ni^{2+}][OH^-]^2 > K_{ps} \label{eq:constraint}$$

$$(0,06)[OH^{-}]^{2} > 6.5 \times 10^{-18}$$

$$[OH^{-}] > 10^{-8}$$

Aplicando  $-\log()$  de ambos os lados (lembrando que isso inverte o sinal da desigualdade)

Usando a relação da autoionização da água pH + pOH = 14

$$14 - pH < 8$$

pН

Concluímos então que, nessas condições, somente para pH ocorre a precipitação, consequentemente, a precipitação  ${\bf não}$  ocorre para pH < 6

#### PROBLEMA 20. D

2J20

A precipitação irá ocorrer sempre que  $Q_{ps}>K_{ps}$  Vamos então calcular o intervalo de pH que corresponde a essa desigualdade: Pelo enunciado:

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \times 10^{-3} \, \text{molL}^{-1}$$

Substituindo na desigualdade:

$$Q_{ps} > K_{ps} \\$$

$$[Fe^{3+}][OH^{-}]^{3} > K_{ps}$$

$$(1 \times 10^{-3})[OH^{-}]^{3} > 2 \times 10^{-39}$$

$$[OH^{-}] > 10^{-12}$$

Aplicando  $-\log()$  de ambos os lados (lembrando que isso inverte o sinal da desigualdade)

Usando a relação da autoionização da água pH + pOH = 14

$$14 - pH < 12$$

рΗ

Concluímos então que, nessas condições, somente para pH ocorre a precipitação, consequentemente, a precipitação  ${\bf não}$  ocorre para pH < 2

## **PROBLEMA 21. D** 2J21

Vamos entender o que está acontecendo: Hidróxido de sódio é adicionado lentamente, então estamos aos poucos aumentando a concentração de  $OH^-$  até que algum dos cátions em soluções precipite na forma do seu hidróxido respectivo. O primeiro a precipitar é aquele em que a igualdade  $Q_{ps}=K_{ps}$  ocorre primeiro(ou seja, ocorre para a **menor concentração** de  $OH^-$ ). Vamos calcular a concentração de hidróxido para cada caso de igualdade e determinar quem é o primeiro a precipitar. Para o magnésio:

$$Q_{ps} = K_{ps}$$

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

$$(0.05)[OH^{-}]^{2} = 1.1 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = 1.5 \times 10^{-5} \, mol L^{-1}$$

Para o cálcio:

$$Q_{ps} = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}][OH-]^2 = K_{ps}$$

$$(0,01)[OH^{-}]^{2} = 5.5 \times 10^{-6}$$

$$[OH^{-}] = 0.0235 \, \text{molL}^{-1}$$

Dado o que foi discutido, concluímos que o magnésio é o **primeiro** a precipitar e o cálcio é o **segundo**. Resta agora determinar a concentração de Mg<sup>2+</sup> quando Ca<sup>2+</sup> começa a precipitar, para isso,

basta substituir o valor da concentração de  $OH^-$  que faz o  $Ca^{2+}$  começar a precipitar no  $K_{ps}(Mg(OH)_2)$ . Cálculo da concentração de cátions magnésio quando o cátion cálcio começa a precipitar:

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

$$[Mg^{2+}](0,0235) = 1,1 \times 10^{-11}$$

$$[{\rm Mg^{2+}}] = 4.7 \times 10^{-10} \, {\rm molL^{-1}} = 0.47 \, {\rm nmolL^{-1}}$$

## PROBLEMA 22. C

**2J22** 

Vamos entender o que está acontecendo: Sulfato de prata é adicionado lentamente, então estamos aos poucos aumentando a concentração de  ${\rm SO_4}^{2-}$  até que algum dos cátions em soluções precipite na forma do seu sulfato respectivo. O primeiro a precipitar é aquele em que a igualdade  ${\rm Q}_{\rm ps}={\rm K}_{\rm ps}$  ocorre primeiro (ou seja, ocorre para a **menor concentração** de  ${\rm SO_4}^{2-}$ ). Vamos calcular a concentração de sulfato para cada caso de igualdade e determinar quem é o primeiro a precipitar. Para o bário:

$$Q_{ps} = K_{ps} \\$$

$$[{\rm Ba}^{2+}][{\rm SO_4}^{2-}] = {\rm K_{ps}}$$

$$(0,01)[SO_4^{\ 2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$[SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-8} \, \text{mol} L^{-1}$$

Para o chumbo:

$$Q_{ps} = K_{ps} \\$$

$$[Pb^{2+}][SO_4^{\ 2-}] = K_{ps}$$

$$(0,01)[SO_4^{\ 2-}] = 1,6 \times 10^{-8}$$

$$[OH^{-}] = 1.6 \times 10^{-6} \, \text{molL}^{-1}$$

Dado o que foi discutido, concluímos que o bário é o **primeiro** a precipitar e o chumbo é o **segundo**. Resta agora determinar a concentração de  $\mathrm{Ba^{2+}}$  quando  $\mathrm{Pb^{2+}}$  começa a precipitar, para isso, basta substituir o valor da concentração de  $\mathrm{SO_4^{2-}}$  que faz o  $\mathrm{Pb^{2+}}$  começar a precipitar no  $\mathrm{K_{ps}(BaSO_4)}$ . Cálculo da concentração de cátions bário quando o cátion chumbo (II) começa a precipitar:

$$[\mathsf{Ba}^{2+}][\mathsf{SO}_4] = \mathsf{K}_{\mathsf{ps}}$$

$$[Ba^{2+}](1.6 \times 10^{-6}) = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = 6.875 \times 10^{-5} \, mol L^{-1} = 68.75 \, umol L^{-1}$$

PROBLEMA 23 2J23

Perceba que o valor do  $K_{ps}$  é muito pequeno, ou seja, a constante da reação inversa (que é no caso a reação de precipitação) é altíssima, então quando adicionarmos essa quantidade de íons em soluções eles rapidamente irão precipitar. Situação inicial:

$$\begin{tabular}{lll} $Ag^+$ & $Cl^-$ & $Br^-$ \\ concentração inicial & 0,005 \ molL^{-1} & 0,005 \ molL^{-1} & 0,005 \ molL^{-1} \end{tabular}$$

Após começar a precipitação nós perdemos o controle sobre a quantidade de íons que ainda resta em solução, então não podemos fazer o balanço de massa, resta apenas fazer o balanço de carga (lembrando de incluir os íons espectadores!) e usar as constantes de equilíbrio. Balanço de carga:

$$\sum + = \sum -$$

$$[Ag^{+}] + [Na^{+}] = [Cl-] + [Br-] + [NO_{3}^{-}]$$

$$[Ag^{+}] + 0,01 = [Cl-] + [Br-] + 0,005$$

$$[Cl-] + [Br-] - [Ag^+] = 0,005$$

Pelas constantes de equilíbrio temos:

$$K_{ps}(AgBr) = [Ag^+][Br-]$$

$$K_{ps}(AgCl) = [Ag^+][Cl-]$$

$$7,7 \times 10^{-13} = [Ag^+][Br-]$$

$$1,6 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl-]$$

Isolando as outras concentrações em função da de Ag<sup>+</sup> e substituindo na equação do balanço de carga temos:

$$\frac{1,\!6\times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} + \frac{7,\!7\times 10^{-13}}{[\text{Ag}^+]} - [\text{Ag}^+] = 0,005$$

Basta resolver a equação de segundo grau em [Ag<sup>+</sup>] (fique à vontade para fazer aproximações, desde que você verifique que as aproximações são válidas)

$$[{\rm Ag^+}] = 3.2 \times 10^{-8}\,{\rm mol}\,{\rm L}^{-1}$$

Usando as constantes, conseguimos calcular as demais concentrações:

$$[Br-] = \frac{7,7 \times 10^{-13}}{[Ag^+]}$$

$$[Br-] = 2,4 \times 10^{-5} \, \text{molL}^{-1}$$

$$[Cl-] = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{[Ag^+]}$$

$$[Cl-] = 0,005 \, mol L^{-1}$$

**PROBLEMA 24 2J24** 

Perceba que o valor do K<sub>ps</sub> é muito pequeno, ou seja, a constante da reação inversa (que é no caso a reação de precipitação) é altíssima, então quando adicionarmos essa quantidade de íons em soluções eles rapidamente irão precipitar. Situação inicial:

Após começar a precipitação nós perdemos o controle sobre a quantidade de íons que ainda resta em solução, então não podemos fazer o balanço de massa, resta apenas fazer o balanço de carga (lembrando de incluir os íons espectadores!) e usar as constantes de equilíbrio. Balanço de carga:

$$\sum + = \sum -$$

$$2\,\cdot[Ba^{2+}] + 2\,\cdot[Ca^{2+}] + [Na^+] = 2\,\cdot[S{O_4}^{2-}] + [N{O_3}^-]$$

$$2 \cdot [Ba^{2+}] + 2 \cdot [Ca^{2+}] + 0,25 = 2 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,68$$

$$[Ba^{2+}] + [Ca^{2+}] - [SO_4^{2-}] = 0.21$$

Pelas constantes de equilíbrio temos:

$$K_{ps}(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_{ps}(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{\ 2-}]$$

$$2.4 \times 10^{-5} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Isolando as outras concentrações em função da de  ${\rm SO_4}^{2-}$  e substituindo na equação do balanço de carga temos:

$$\frac{\textbf{1,1}\times \textbf{10}^{-10}}{[\textbf{SO_4}^{2-}]} + \frac{\textbf{2,4}\times \textbf{10}^{-5}}{[\textbf{SO_4}^{2-}]} - [\textbf{SO_4}^{2-}] = \textbf{0,21}$$

Basta resolver a equação de segundo grau em [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (fique à vontade para fazer aproximações, desde que você verifique que as aproximações são válidas)

$$[{\rm SO_4}^{2-}] = 1,1 \times 10^{-4} \, {\rm molL}^{-1}$$

Usando as constantes, conseguimos calcular as demais concentrações:

$$[\mathrm{Ba}^{2+}] = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{[\mathrm{SO_4}^{2-}]}$$

$$[\mathrm{Ba^{2+}}] = 10^{-6}\,\mathrm{mol}\mathrm{L^{-1}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{2\text{,4} \times 10^{-5}}{[\text{SO_4}^{2-}]}$$

$$[Ca^{2+}] = 0,22 \, \text{molL}^{-1}$$

$$\begin{array}{ccc} & {\rm Na^+} & {\rm NO_3}^- \\ {\rm Na^+} & {\rm 0.67~mol}\,{\rm I.}^{-1} \end{array}$$