

Equilíbrio de Solubilidade

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

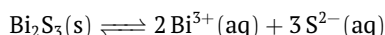
1 Os equilíbrios de solubilidade	1
1.1 O produto de solubilidade	1
1.2 O efeito do íon comum	2
1.3 A solubilidade e o pH	2
1.4 A formação de íons complexos	3
2 A precipitação	4
2.1 A predição da precipitação	4
2.2 A precipitação seletiva	5

1 Os equilíbrios de solubilidade

Em uma solução saturada, o soluto dissolvido está em equilíbrio com o soluto não dissolvido. Sua composição pode, portanto, ser tratada como um exemplo de equilíbrio químico. Os íons adaptam suas concentrações para manter os valores de todas as constantes de equilíbrio relevantes. Neste tópico, todos os solutos são considerados iônicos e completamente dissociados em solução.

1.1 O produto de solubilidade

A constante do equilíbrio entre um sólido e seus íons em solução é chamada de produto de solubilidade, K_{ps} . Ele é expresso em termos das atividades dos íons. Por exemplo, o produto de solubilidade do sulfato de bismuto, Bi_2S_3 , é definido como



Com constante de equilíbrio:

$$K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3$$

O Bi_2S_3 sólido não aparece na expressão de K_{ps} porque ele é um sólido puro e sua atividade é 1. Como as concentrações dos íons em uma solução de um sal pouco solúvel são pequenas, as atividades podem ser substituídas pelos valores das concentrações molares. Entretanto, como interações íon-íon são fortes, o produto de solubilidade expresso dessa maneira é normalmente útil apenas para sais pouco solúveis.

Uma das maneiras mais simples de determinar K_{ps} é medir a **solubilidade molar** do composto, isto é, a concentração molar do composto em uma solução saturada; porém, existem métodos mais avançados e mais exatos. Nos cálculos seguintes, s é usado para simbolizar o valor da solubilidade molar expressa em mols por litro.

EXEMPLO 1 Cálculo do produto de solubilidade a partir da solubilidade molar

A solubilidade molar do cromato de prata, Ag_2CrO_4 , é 50 μM , a 25 °C.

Calcule o valor de K_{ps} do cromato de prata a 25 °C.

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	Ag^+	CrO_4^{2-}
início	-	-
reação	+2s	+s
equilíbrio	2s	s

Etapa 3. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

Substituindo $s = 5 \times 10^{-5}$,

$$K_{ps} = 4 \times (5 \times 10^{-5})^3 = 5 \times 10^{-11}$$

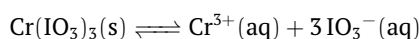
EXEMPLO 2 Cálculo da solubilidade molar a partir do produto de solubilidade

Calcule a solubilidade molar do iodato de cromo(III).

Dados

$$K_{ps}(\text{Cr}(\text{IO}_3)_3) = 3 \times 10^{-8}$$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	Cr^{3+}	IO_3^-
início	-	-
reação	+s	+3s
equilíbrio	s	3s

Etapa 3. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

$$K_{ps} = [\text{Cr}^{3+}][\text{IO}_3^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$$

Etapa 4. Calcule a solubilidade molar.

$$\text{De } s = (K_{ps}/27)^{1/4}$$

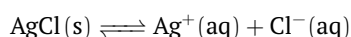
$$s = \left(\frac{3 \times 10^{-8}}{27} \right)^{1/4} = 5,7 \text{ mM}$$

O produto de solubilidade é a constante do equilíbrio entre um sal dissolvido e seus íons em uma solução saturada.

1.2 O efeito do íon comum

A solubilidade de um sal pouco solúvel é reduzida pela adição de outro sal solúvel que tenha um íon em comum com o sal, como a adição de uma solução de um cloreto solúvel a uma solução saturada de cloreto de prata. A diminuição da solubilidade é chamada de efeito do íon comum. Qualitativamente, o efeito pode ser entendido com base no princípio de Le Chatelier. O sal pouco solúvel responde aos íons adicionados saindo da solução, isto é, a solubilidade diminui.

Podemos entender quantitativamente o efeito do íon comum determinando como a mudança de concentração de um dos íons afeta o produto de solubilidade. Considere uma solução saturada de cloreto de prata em água:



Experimentalmente, $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$, a 25°C , e a solubilidade molar do AgCl em água é $13 \mu\text{M}$. Quando cloreto de sódio é adicionado à solução, a concentração de íons Cl^- aumenta. Para que a constante de equilíbrio mantenha o seu valor, a concentração de íons Ag^+ deve decrescer. Como existe, agora, menos Ag^+ em solução, a solubilidade de AgCl é menor em uma solução de NaCl do que em água pura. Um efeito semelhante ocorre quando dois sais que têm um íon em comum são misturados.

É difícil prever o efeito do íon comum com precisão e confiabilidade. Como os íons interagem fortemente uns com os outros, cálculos simples de equilíbrio raramente são válidos: as atividades dos íons diferem consideravelmente de suas concentrações molares. Contudo, estimativas podem ser feitas.

PONTO PARA PENSAR

A adição de outro sal, sem um íon comum, afeta a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel?

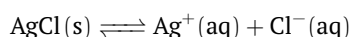
EXEMPLO 3 Cálculo da solubilidade quando há íon comum

Calcule a solubilidade molar do cloreto de prata em uma solução $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de NaCl.

Dados

- $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	Ag^+	Cl^-
início	-	1×10^{-4}
reação	+s	+s
equilíbrio	s	$1 \times 10^{-4} + s$

Etapa 3. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \times (1 \times 10^{-4} + s)$$

Etapa 4. Hipótese: $(1 \times 10^{-4} + s) \approx 1 \times 10^{-4}$.

$$K_{ps} = s \times (1 \times 10^{-4})$$

Etapa 5. Calcule a solubilidade molar.

$$\text{De } s = (K_{ps}/1 \times 10^{-4})$$

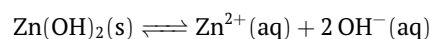
$$s = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-4}} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Como $1,6 \times 10^{-6} \ll 1 \times 10^{-4}$, a hipótese é válida.

O efeito do íon comum é a redução da solubilidade de um sal pouco solúvel por adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum.

1.3 A solubilidade e o pH

O pH da solução pode exercer grande influência da solubilidade de sais. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido, como o hidróxido de zinco, esteja em equilíbrio com seus íons em solução:



A adição de íons OH^- (aumento do pH) desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo a solubilidade do Zn(OH)_2 . Por outro lado, para dissolver uma quantidade adicional do sólido, é possível adicionar ácido (diminuição do pH). Os íons H_3O^+ fornecidos pelo ácido removem os íons OH^- convertendo-os em água e mais Zn(OH)_3 dissolve.

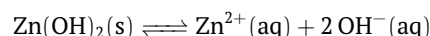
EXEMPLO 4 Cálculo da solubilidade de um hidróxido em um determinado pH

Calcule a solubilidade do hidróxido de ferro em uma solução tamponada em $\text{pH} = 6$.

Dados

- $K_{ps}(\text{Zn(OH)}_2) = 2 \times 10^{-17}$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Calcule a concentração de OH^- .

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-6}} = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Etapa 3. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

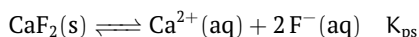
$$\text{De } K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$K_{ps} = s \times (1 \times 10^{-8})^2$$

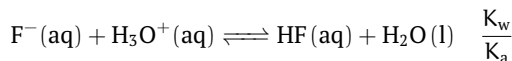
Etapa 4. Calcule a solubilidade molar.

$$s = \frac{1 \times 10^{-17}}{(1 \times 10^{-8})^2} = 0,2 \text{ M}$$

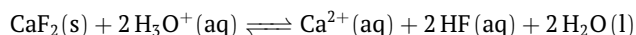
Muitos precipitados podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido. Por exemplo, em uma solução saturada de fluoreto de cálcio, CaF_2 sólido está em equilíbrio com seus íons:



Os íons F^{-} reagem com ácido para formar HF:



Se a solução for suficientemente ácida podemos supor que todo o fluoreto na solução está na forma de F^{-} . Isso permite somar os dois equilíbrios, para obter o equilíbrio de solubilidade



com constante de equilíbrio

$$K = \frac{K_{\text{ps}}K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}}$$

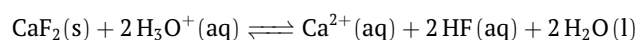
EXEMPLO 5 Cálculo da solubilidade

Calcule a solubilidade do CaF_2 em uma solução tamponada em pH = 3.

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{CaF}_2) = 4 \times 10^{-11}$
- $K_{\text{ps}}(\text{HF}) = 8 \times 10^{-4}$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade quando há reação do ânion com ácido.



Etapa 2. Calcule a constante de equilíbrio.

$$\text{De } K = K_{\text{ps}} \times K_{\text{w}}/K_{\text{a}}$$

$$K = \frac{(4 \times 10^{-11}) \times (1 \times 10^{-14})}{(8 \times 10^{-4})} = 5 \times 10^{-22}$$

Etapa 3. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	Ca^{2+}	HF
início	-	-
reação	+s	+2s
equilíbrio	s	2s

Etapa 4. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

$$\text{De } K = [\text{Ca}^{2+}][\text{HF}]^2/[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2$$

$$K = \frac{s \times (2s)^2}{(1 \times 10^{-3})^2} = (4 \times 10^6) \times s^3$$

Etapa 5. Calcule a solubilidade molar.

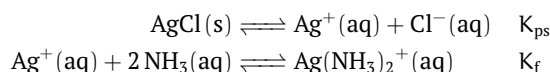
$$\text{De } s = (K/4 \times 10^6)^{1/3}$$

$$s = \left(\frac{5 \times 10^{-22}}{4 \times 10^6} \right)^{1/3} = \boxed{5 \times 10^{-10} \text{ M}}$$

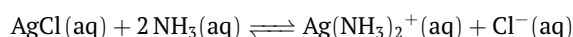
1.4 A formação de íons complexos

A solubilidade de um sal pode aumentar se for possível *ocultar* íons em solução porque então o processo de dissolução continua, na tentativa de alcançar o equilíbrio. Um íon pode ser ocultado com base no fato de que muitos cátions de metais são ácidos de Lewis. Quando um ácido e uma base de Lewis reagem, eles formam uma ligação covalente coordenada, e o produto é chamado de **complexo de coordenação**. Um exemplo é a formação de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}$, que ocorre quando uma solução de amônia (uma base de Lewis) em água é adicionada a uma solução que contém íons prata. A formação de complexo remove efetivamente parte dos íons Ag^{+} da solução. Como resultado, para manter o valor de K_{ps} , mais cloreto de prata se dissolve.

Para tratar quantitativamente o efeito da formação de complexos, observe que os dois processos estão em equilíbrio:



A constante de equilíbrio da formação do íon complexo é chamada de **constante de formação**, K_{f} . O valor de K_{f} usualmente é muito grande, o que permite supor que todos os cátions prata em solução estão da forma de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}$. Isso permite somar os dois equilíbrios, para obter o equilíbrio de solubilidade na presença da formação de íons complexos. A reação resultante



possui constante de equilíbrio

$$K = K_{\text{ps}} \times K_{\text{f}}$$

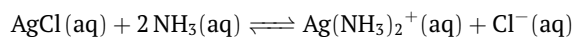
EXEMPLO 6 Cálculo da solubilidade quando há formação de complexo

Calcule a solubilidade do cloreto de prata em uma solução 0,10 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$.

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$
- $K_{\text{f}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}) = 1 \times 10^7$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade quando há formação de complexo.



Etapa 2. Calcule a constante de equilíbrio.

$$\text{De } K = K_{\text{ps}} \times K_{\text{f}}$$

$$K = (1,6 \times 10^{-10}) \times (1 \times 10^7) = 1,6 \times 10^{-3}$$

Etapa 3. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}$	Cl^{-}
início	0,1	-	-
reação	-2s	+s	+s
equilíbrio	0,1 - 2s	s	s

Etapa 4. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

$$\text{De } K = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]/[\text{NH}_3]^2$$

$$K = \frac{s \times s}{(0,1 - 2s)^2} = \left(\frac{s}{0,1 - 2s} \right)^2$$

Etapa 5. Calcule a solubilidade molar.

$$\text{De } s = 0,1\sqrt{K}/(1 + 2\sqrt{K})$$

$$s = \frac{0,1 \times (1,6 \times 10^{-3})^{1/2}}{1 + 2(1,6 \times 10^{-3})^{1/2}} = \boxed{3,7 \text{ mM}}$$

A solubilidade de um sal aumenta se ele puder formar um íon complexo com outras espécies em solução.

2 A precipitação

A precipitação, a formação de um sólido (normalmente um pó fino) quando duas soluções de sais solúveis são misturadas, é o resultado de uma reação na qual um produto é insolúvel. Este tipo de reação pode ser usado para preparar compostos iônicos e tem aplicações importantes, como no tratamento de água para consumo, na extração de minerais da água do mar, na formação e na perda de ossos e dentes e no ciclo global do carbono.

2.1 A predição da precipitação

Como você pode prever se haverá formação de um precipitado quando mistura duas soluções? Se as concentrações dos íons nas soluções forem conhecidas, o resultado pode ser previsto comparando-se os valores de Q , o quociente de reação, e K , a constante de equilíbrio. Nesse caso, a constante de equilíbrio é o produto de solubilidade, K_{ps} , e o quociente da reação é denominado Q_{ps} . Quando as concentrações dos íons são altas, Q_{ps} é maior do que K_{ps} , e ocorre precipitação. O valor de Q_{ps} se ajusta até se igualar a K_{ps} .

- Se $Q_{ps} < K_{ps}$, ocorre dissolução.
- Se $Q_{ps} > K_{ps}$, ocorre precipitação.

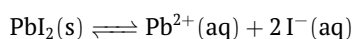
EXEMPLO 7 Predição da formação de precipitado quando duas soluções são misturadas

Uma solução de nitrato de chumbo(II) 0,2 M é misturada com um mesmo volume de uma solução de iodeto de potássio 0,2 M a 25 °C.

Dados

$$\bullet K_{ps}(\text{PbI}_2) = 1,4 \times 10^{-8}$$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade do PbI_2 .



Etapa 2. Calcule as concentrações dos íons após a mistura.

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = \frac{1}{2} \times 0,2 \text{ M} = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{I}^{-}]_0 = \frac{1}{2} \times 0,2 \text{ M} = 0,1 \text{ M}$$

Etapa 3. Verifique se ocorre precipitação.

$$\text{De } Q_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2$$

$$Q_{ps} = 0,1 \text{ M} \times (0,1 \text{ M})^2 = \boxed{1 \times 10^{-3}}$$

Como $Q_{ps} > K_{ps}$, ocorre precipitação.

Em muitas ocasiões queremos mais do que simplesmente prever se ocorre ou não precipitação; queremos calcular as concentrações dos íons em equilíbrio com o precipitado.

EXEMPLO 8 Cálculo da concentração no equilíbrio quando há formação de precipitado

Uma solução é preparada pela mistura de 50 mL de nitrato de magnésio 0,02 M e 50 mL de fluoreto de sódio 0,1 M.

Calcule a concentração de fluoreto no equilíbrio.

Dados

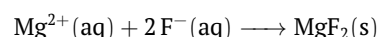
$$\bullet K_{ps}(\text{MgF}_2) = 6,4 \times 10^{-9}$$

Etapa 1. Calcule as concentrações dos íons após a mistura.

$$[\text{Mg}^{2+}]_0 = \frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times 0,1 \text{ M} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{F}^{-}]_0 = \frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times 0,02 \text{ M} \times 2 = 0,02 \text{ M}$$

Etapa 2. Escreva a reação de precipitação.



Etapa 3. Verifique se ocorre precipitação.

$$\text{De } Q_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

$$Q_{ps} = (0,1) \times (0,02)^2 = 4 \times 10^{-5}$$

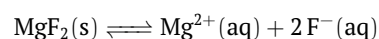
Como $Q_{ps} > K_{ps}$, ocorre precipitação.

Etapa 4. Calcule as concentrações dos íons após a precipitação completa de MgF_2 .

O F^{-} é o reagente limitante, e é consumido por completo. A concentração de Mg^{2+} restante é

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,05 \text{ M} - \frac{1}{2} \times 0,02 \text{ M} = 0,04 \text{ M}$$

Etapa 5. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 6. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	Mg ²⁺	F ⁻
início	0,04	-
reação	+s	+2s
equilíbrio	0,04 + s	2s

Etapa 7. Escreva o produto de solubilidade em função da solubilidade molar.

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

$$K_{ps} = (0,04 + s) \times (2s)^2 = (0,04 + s) \times 4s^2$$

Etapa 8. Hipótese: $(0,04 + s) \approx 0,04$.

$$K_{ps} = 0,16 \times s^2$$

Etapa 9. Calcule a solubilidade molar.

$$\text{De } s = (K_{ps}/0,16)^{1/2}$$

$$s = \left(\frac{6,4 \times 10^{-9}}{0,16} \right)^{1/2} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Como $2 \times 10^{-4} \ll 0,04$, a hipótese é válida.

Etapa 10. Calcule a concentração de fluoreto no equilíbrio.

$$[\text{F}^{-}] = 2s = \boxed{4 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

Um sal precipita se Q_{ps} for maior do que K_{ps} .

2.2 A precipitação seletiva

Às vezes, é possível separar cátions diferentes em uma solução de uma mistura de íons pela adição de um sal solúvel que contém um ânion com o qual eles formam sais com solubilidades muito diferentes. Por exemplo, a água do mar é uma mistura de muitos íons diferentes. É possível precipitar o íon magnésio da água do mar pela adição de íons hidróxido. Entretanto, outros cátions também estão presentes. A concentração de cada um deles e as solubilidades relativas de seus hidróxidos determinam que cátion precipitará primeiro quando uma certa quantidade de hidróxido for adicionada. A separação de dois componentes é mais eficiente quando o Q_{ps} de uma espécie excede o K_{ps} , mas o Q_{ps} da segunda espécie é significativamente menor do que seu K_{ps} .

EXEMPLO 9 Precipitação seletiva

Hidróxido de sódio é adicionado progressivamente a uma amostra contendo 0,01 M em cátions cálcio e 0,001 M em cátions magnésio.

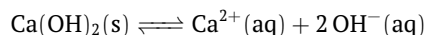
- Determine** a faixa de concentrações de OH^{-} em que é possível separar os cátions.
- Calcule** a concentração do primeiro íon a precipitar que permanece em solução quando o segundo íon precipita.

Dados

$$\bullet K_{ps}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4 \times 10^{-6}$$

$$\bullet K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1 \times 10^{-11}$$

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

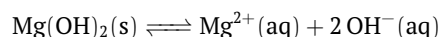


Etapa 2. Calcule $[\text{OH}^{-}]$ para precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$\text{De } K_{ps} = Q_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

$$[\text{OH}^{-}] = \left(\frac{4 \times 10^{-6}}{0,01} \right)^{1/2} = 0,02 \text{ M}$$

Etapa 3. Escreva o equilíbrio de solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Etapa 4. Calcule $[\text{OH}^{-}]$ para precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

$$\text{De } K_{ps} = Q_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

$$[\text{OH}^{-}] = \left(\frac{1 \times 10^{-11}}{0,01} \right)^{1/2} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Os hidróxidos precipitam na ordem $\text{Mg}(\text{OH})_2$, com $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de OH^{-} e, depois $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com 0,02 M de OH^{-} .

Etapa 5. Determine a faixa de concentração para separação.

Os cátions são separados quando Mg^{2+} precipita como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e Ca^{2+} permanece em solução:

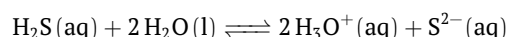
$$\boxed{1 \times 10^{-4} \text{ M} < [\text{OH}^{-}] < 0,02 \text{ M}}$$

Etapa 6. Calcule a concentração de Mg^{2+} quando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ começa a precipitar.

A precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ inicia quando $[\text{OH}^{-}] = 0,02 \text{ M}$. De $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-11}}{(0,02)^2} = \boxed{25 \text{ nM}}$$

Sulfetos com solubilidades e produtos de solubilidade muito diferentes podem ser precipitados seletivamente pela adição de íons S^{2-} . Alguns sulfetos de metal (como CuS , HgS e Sb_2S_3) têm produtos de solubilidade muito pequenos e precipitam na presença de traços de íons S^{2-} na solução. Concentrações de S^{2-} adequadas podem ser obtidas pela adição de sulfeto de hidrogênio, H_2S , a uma solução acidificada. A maior concentração de íon hidrônio desloca o equilíbrio



para a esquerda e garante que quase todo o H_2S esteja na forma totalmente protonada e que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos muito insolúveis na presença dos cátions apropriados.

EXEMPLO 10 Precipitação seletiva com sulfeto