

**CEDERJ - CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR A DISTÂNCIA  
DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

**MATERIAL DIDÁTICO IMPRESSO**

**CURSO: Licenciatura em Química**

**DISCIPLINA: Química Geral III**

**CONTEUDISTAS: Alexandre Moura Stumbo**

**AULA 6**

**SOLUÇÕES E EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE**

**META DA AULA**

Aplicar o conceito de equilíbrio em sistemas nos quais estão presentes sólidos pouco solúveis em meio aquoso.

**OBJETIVOS**

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. calcular a solubilidade em água de uma substância, a partir do valor da sua constante do produto de solubilidade;
2. calcular, a partir da solubilidade em água de uma substância, o valor de sua constante do produto de solubilidade;
3. prever, a partir das concentrações iniciais das espécies presentes em solução, se haverá formação de um precipitado;
4. determinar como separar duas espécies em solução por meio de precipitação seletiva;
5. determinar o efeito da presença de um íon comum sobre a solubilidade de uma substância;
6. determinar o efeito da formação de um íon complexo sobre a solubilidade de uma substância.

## PRÉ-REQUISITOS

Para que você tenha mais facilidade na compreensão desta aula, é importante que tenha entendido o conceito de constante de equilíbrio de uma reação e o Princípio de Le Châtelier, e que saiba utilizá-los para calcular a composição do meio reacional no equilíbrio, a partir das condições iniciais.

## INTRODUÇÃO

Em aulas anteriores, apresentamos e desenvolvemos o conceito de equilíbrio envolvendo reações químicas e suas aplicações em soluções aquosas de ácidos e bases. Nesta aula, vamos aplicar estes conhecimentos na análise de situações onde se estabelece um equilíbrio entre um sólido pouco solúvel e as espécies provenientes de sua dissolução parcial em água, o solvente mais comum e mais importante da natureza.

### Solubilidade de sólidos iônicos

A solubilidade de um sólido iônico em água é determinada pelo balanço entre duas tendências opostas: a atração entre os íons de cargas opostas que formam a estrutura do composto, que tende a mantê-lo no estado sólido; e a interação entre estes íons e as moléculas de água, que tende a provocar a dissolução e estabiliza-los em solução.

A água é um bom solvente para sólidos iônicos, pois, apesar de a molécula de água ser eletricamente neutra, apresenta um dipolo permanente, devido à diferença de eletronegatividade de seus constituintes: o átomo de O apresenta carga residual negativa, enquanto que os átomos de H possuem carga residual positiva. Os cátions (íons de carga positiva) interagem com o lado negativo, enquanto que os ânions (íons de carga negativa) interagem com o lado positivo das moléculas de água. As espécies que se dissolvem são rodeadas pelas moléculas do solvente, que têm o efeito de estabilizá-las em solução, pois evitam que os cátions e ânions se combinem novamente.

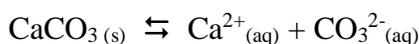
É difícil estimar a solubilidade de um composto. No entanto, podemos resumir algumas observações experimentais para uma série de tipos de compostos iônicos:

- Nitratos ( $\text{NO}_3^{2-}$ ) → são todos solúveis;
- Cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) → na maioria solúveis; exceções:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ;
- Brometos ( $\text{Br}^-$ ) → na maioria solúveis; exceções:  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ;
- Iodetos ( $\text{I}^-$ ) → na maioria solúveis; exceções:  $\text{AgI}$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ;
- Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) → na maioria solúveis; exceções:  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ;
- Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) → na maioria insolúveis; exceções:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica);
- Hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) → na maioria insolúveis; exceções:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica);

- Sulfetos ( $S^{2-}$ ) → na maioria insolúveis; exceções:  $(NH_4)_2S$ ,  $CaS$ ,  $SrS$ ,  $BaS$  e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica);
- Fosfatos ( $PO_4^{2-}$ ) → na maioria insolúveis; exceções:  $(NH_4)_3PO_4$  e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica).

### A constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ )

Quando a solução atinge a saturação, ou seja, foi dissolvido tudo o que era possível nas condições em que se trabalha, estabelece-se um equilíbrio entre o sólido e as espécies oriundas de sua dissolução parcial. No caso do carbonato de cálcio, por exemplo, temos o seguinte equilíbrio numa solução aquosa saturada:



A constante de equilíbrio associada a este processo seria:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3(s)]}$$

Porém, é preciso lembrar-se do que discutimos na Aula 4: a concentração de um sólido é constante, independente da quantidade de sólido presente, podendo, portanto, ser incorporada ao valor da constante de equilíbrio. A expressão resultante é conhecida como a *constante do produto de solubilidade* ( $K_{ps}$ ):

$$K_{ps} = K \times [CaCO_3(s)] = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

Tabela 1 – Constantes do produto de solubilidade de diversas substâncias, a 25°C:

| Substância      | $K_{ps}$              | Substância | $K_{ps}$              |
|-----------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| $Ag_2C_2H_3O_2$ | $2,3 \times 10^{-3}$  | $Fe(OH)_2$ | $2,0 \times 10^{-15}$ |
| $Ag_2CO_3$      | $8,2 \times 10^{-12}$ | $Fe(OH)_3$ | $1,1 \times 10^{-36}$ |
| $AgCl$          | $1,7 \times 10^{-10}$ | $FeC_2O_4$ | $2,1 \times 10^{-7}$  |
| $AgBr$          | $5,0 \times 10^{-13}$ | $FeS$      | $3,7 \times 10^{-19}$ |
| $AgI$           | $8,5 \times 10^{-17}$ | $Hg_2Cl_2$ | $2,0 \times 10^{-18}$ |
| $Ag_2CrO_4$     | $1,9 \times 10^{-12}$ | $HgS$      | $1,6 \times 10^{-54}$ |
| $AgCN$          | $1,6 \times 10^{-14}$ | $Mg(OH)_2$ | $1,2 \times 10^{-11}$ |
| $Ag_2S$         | $2,0 \times 10^{-49}$ | $MgC_2O_4$ | $8,6 \times 10^{-5}$  |
| $Al(OH)_3$      | $2,0 \times 10^{-33}$ | $MnS$      | $7,0 \times 10^{-16}$ |
| $BaCO_3$        | $8,1 \times 10^{-9}$  | $NiS$      | $2,0 \times 10^{-21}$ |
| $BaCrO_4$       | $2,4 \times 10^{-10}$ | $PbCl_2$   | $1,6 \times 10^{-5}$  |
| $BaF_2$         | $1,7 \times 10^{-6}$  | $PbCrO_4$  | $1,8 \times 10^{-14}$ |
| $BaSO_4$        | $1,5 \times 10^{-9}$  | $PbC_2O_4$ | $2,7 \times 10^{-11}$ |

|                   |                         |                     |                         |
|-------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| CaCO <sub>3</sub> | 9,0 × 10 <sup>-9</sup>  | PbSO <sub>4</sub>   | 2,0 × 10 <sup>-8</sup>  |
| CaF <sub>2</sub>  | 1,7 × 10 <sup>-10</sup> | PbS                 | 7 × 10 <sup>-27</sup>   |
| CaSO <sub>4</sub> | 2,0 × 10 <sup>-4</sup>  | Sn(OH) <sub>2</sub> | 5,0 × 10 <sup>-26</sup> |
| CoS               | 7,0 × 10 <sup>-23</sup> | SnS                 | 1,0 × 10 <sup>-26</sup> |
| CuS               | 8,5 × 10 <sup>-36</sup> | Zn(OH) <sub>2</sub> | 4,5 × 10 <sup>-17</sup> |
| Cu <sub>2</sub> S | 2,0 × 10 <sup>-47</sup> | ZnS                 | 1,2 × 10 <sup>-23</sup> |

Uma das informações mais diretas que o valor da constante do produto de solubilidade fornece é a possibilidade de calcular a solubilidade em água da substância em questão, na temperatura considerada (ao longo de toda esta aula, salvo observação em contrário, iremos considerar que a temperatura é de 25°C). Seja, por exemplo, o sulfeto de prata (Ag<sub>2</sub>S), cujo K<sub>ps</sub> é 2,0 × 10<sup>-49</sup>. Se considerarmos que x mol.L<sup>-1</sup> do sulfeto se dissolvam para que o sistema alcance o equilíbrio, serão produzidos 2x mol.L<sup>-1</sup> de Ag<sup>+</sup> e x mol.L<sup>-1</sup> de S<sup>2-</sup>:



| Espécies em solução | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Varição da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------------------------------|---|--|
| Ag <sup>+</sup>     | 0                                     | +2x                                     | 2x   |
| S <sup>2-</sup>     | 0                                     | +x                                      | x  |

Substituindo estes valores na expressão do K<sub>ps</sub>, chegamos ao valor da solubilidade (x):

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (2x)^2(x) = 4x^3 = 2,0 \times 10^{-49} \quad \therefore \quad x = 3,7 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$$

### ATIVIDADE 1 (objetivo 1)

Calcule a solubilidade em água do cromato de prata (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), sabendo que seu K<sub>ps</sub> é 1,9 × 10<sup>-12</sup>.

### RESPOSTA COMENTADA

Considerando que x mol.L<sup>-1</sup> do cromato se dissolvam para que o sistema alcance o equilíbrio, serão produzidos 2x mol.L<sup>-1</sup> de Ag<sup>+</sup> e x mol.L<sup>-1</sup> de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:



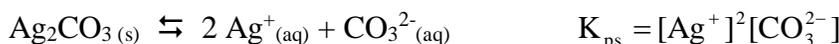
| Espécies em solução            | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Varição da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| Ag <sup>+</sup>                | 0                                     | +2x                                     | 2x   |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0                                     | +x                                      | x  |

Substituindo estes valores na expressão do K<sub>ps</sub>, chegamos ao valor da solubilidade (x):

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2x)^2 (x) = 4x^3 = 1,9 \times 10^{-12} \quad \therefore \quad x = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Outro tipo de cálculo muito comum é, conhecendo a solubilidade em água de uma substância, obter o valor de sua constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ). Se a solubilidade do carbonato de prata ( $Ag_2CO_3$ ) é de  $1,27 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , como podemos calcular seu  $K_{ps}$ ? Basta olhar a reação de dissolução e escrever a expressão de sua constante de equilíbrio. Para cada  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de sólido que se dissolve, são produzidos  $2x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Ag^+$  e  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $CO_3^{2-}$ :



| Espécies em solução | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Variação da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------------------------------|--|--|
| $Ag^+$              | 0                                     | +2x                                      | 2x   |
| $CO_3^{2-}$         | 0                                     | +x                                       | x  |

Substituindo estes valores na expressão do  $K_{ps}$ , e lembrando que a solubilidade (representada por “x”) tem o valor numérico de  $1,27 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , obtemos o valor desta constante:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CO_3^{2-}] = (2x)^2 (x) = 4x^3 = 4 (1,27 \times 10^{-4})^3 = 8,2 \times 10^{-12}$$

### ATIVIDADE 2 (objetivo 2)

A solubilidade do  $PbSO_4$  em água, a uma dada temperatura, é de  $0,038 \text{ g.L}^{-1}$ . Calcule o  $K_{ps}$  deste composto nestas condições:

### RESPOSTA COMENTADA

O equilíbrio que se estabelece na solução é dado pela reação a seguir. Se, para alcançar o equilíbrio,  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $PbSO_4$  se dissolve, são produzidos  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Pb^{2+}$  e igual concentração de  $SO_4^{2-}$ :



| Espécies em solução | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Variação da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------------------------------|--|--|
| $Pb^{2+}$           | 0                                     | +x                                       | x  |
| $SO_4^{2-}$         | 0                                     | +x                                       | x  |

Para converter a solubilidade de  $\text{g.L}^{-1}$  para  $\text{mol.L}^{-1}$  (unidade de  $x$  na expressão do  $K_{\text{ps}}$ ) basta dividi-la pelo peso molecular do  $\text{PbSO}_4$ , que é de  $303 \text{ g.mol}^{-1}$ :

$$x = \frac{0,038 \text{ g.L}^{-1}}{303 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo este valor na expressão do  $K_{\text{ps}}$ :

$$K_{\text{ps}} = x^2 = (1,25 \times 10^{-4})^2 = 1,6 \times 10^{-8}$$

**FIM DA RESPOSTA COMENTADA**

Outro tipo de informação importante é determinar se, ao misturarmos soluções aquosas de dois ou mais sais, haverá precipitação de algum composto insolúvel. Inicialmente, é preciso determinar todas as possibilidades de formação de compostos a partir das espécies presentes, identificando quais são as pouco solúveis, segundo os critérios discutidos anteriormente nesta aula (seção intitulada “Solubilidade de sólidos iônicos”). Para cada um destes compostos, calcula-se então o produto iônico ( $Q$ ), cujo valor é obtido substituindo-se as concentrações iniciais das espécies presentes na solução na expressão da constante do produto de solubilidade ( $K_{\text{ps}}$ ) da espécie insolúvel que pode vir a se formar.

Se o valor de  $Q$  for maior que o do  $K_{\text{ps}}$ , temos uma solução supersaturada, ou seja, uma solução na qual o número de espécies provenientes da dissolução de um determinado composto está acima do permitido pela termodinâmica do sistema. Para que o equilíbrio de dissolução seja respeitado, será preciso diminuir o número de espécies em solução, o que se dá por meio da formação de precipitado. A formação deste sólido insolúvel prossegue até que a concentração das espécies em solução caia o suficiente para que o produto iônico se iguale ao  $K_{\text{ps}}$ .

Se o valor de  $Q$  for igual ao do  $K_{\text{ps}}$ , temos uma solução saturada, ou seja, a concentração das espécies em solução é exatamente igual ao máximo que o sistema permite. Neste caso, como o equilíbrio de solubilidade está sendo respeitado, não há formação de precipitado. A tentativa de aumentar a concentração de qualquer uma das espécies envolvidas no equilíbrio provocará precipitação.

Se o valor de  $Q$  for menor que o do  $K_{\text{ps}}$ , temos uma solução que não atingiu a saturação, ou seja, onde ainda é possível dissolver uma quantidade adicional limitada da substância pouco solúvel. As concentrações das espécies resultantes desta dissolução só podem aumentar até o ponto em que o valor de  $Q$  se igualar ao do  $K_{\text{ps}}$ , indicando que a saturação foi finalmente alcançada.

Se misturarmos 500 mL de uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{BaCl}_2$  com igual volume de solução  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , como podemos avaliar se haverá formação de precipitado? As observações experimentais relatadas na seção “Solubilidade de sólidos iônicos” indicam que o cloreto de bário e o sulfato de potássio são ambos compostos muito solúveis, estando portanto completamente dissociados em solução aquosa, formando as seguintes espécies:



Analisando as recombinações possíveis entre as espécies em solução, poderíamos observar a formação de KCl e BaSO<sub>4</sub>. O primeiro é um sal muito solúvel, mas o segundo é um dos poucos sulfatos de solubilidade muito limitada ( $K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$ ), sendo, portanto, possível que este composto precipite. Para confirmar ou não esta hipótese, é preciso calcular o produto iônico nesta situação. Para isto, inicialmente temos que determinar as concentrações iniciais do Ba<sup>2+</sup> e do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, levando em conta a diluição que ocorre quando as duas soluções são misturadas. Como o volume original é dobrado (estamos misturando 0,5 L de uma solução com igual volume de outra), as concentrações originais caem à metade:

$$(\text{Ba}^{2+}) = \frac{0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,5 \text{ L}}{0,5 \text{ L} + 0,5 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}; \quad (\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0,2 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,5 \text{ L}}{0,5 \text{ L} + 0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo estes valores na expressão do produto iônico (Q) e comparando o valor obtido ao do  $K_{ps}$ :

$$Q = (\text{Ba}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = (0,05)(0,1) = 5,0 \times 10^{-3} > 1,5 \times 10^{-9} = K_{ps} \quad \therefore \quad Q > K_{ps}$$

Observamos que o valor do produto iônico é muito superior ao do  $K_{ps}$ , indicando que a solução está supersaturada e que, portanto, haverá formação de precipitado.

### **BOXE DE ATENÇÃO**

Vamos resumir as observações que permitem prever se haverá ou não formação de precipitado. Seja Q o produto iônico, calculado substituindo-se as concentrações das espécies presentes na solução na expressão do  $K_{ps}$  de uma substância insolúvel passível de ser formada a partir destas espécies:

$Q > K_{ps} \Rightarrow$  ocorre precipitação;

$Q = K_{ps} \Rightarrow$  não há precipitação (não é possível dissolver quantidades adicionais da substância considerada, pois a solução está saturada);

$Q < K_{ps} \Rightarrow$  não há precipitação (ainda é possível dissolver quantidades limitadas da substância considerada, pois a solução ainda não está saturada).

### **FIM DO BOXE DE ATENÇÃO**

### **ATIVIDADE 3 (objetivo 3)**

Determine se há formação de precipitado quando são misturados 100 mL de solução 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de NaF e 400 mL de solução 0,015 mol.L<sup>-1</sup> de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **RESPOSTA COMENTADA**

O fluoreto de sódio e o nitrato de bário são ambos sais muito solúveis, estando, portanto, completamente dissociados em solução aquosa, formando Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Ba<sup>2+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. As

recombinações possíveis são:  $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ , que também é muito solúvel, e  $\text{BaF}_2$ , que tem baixa solubilidade ( $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$ ), podendo vir a precipitar. Para determinar se há formação de sólido, é preciso calcular as concentrações iniciais das espécies envolvidas, levando em conta a diluição que ocorre quando as soluções são misturadas:

$$(\text{Ba}^{2+}) = \frac{0,015 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,4 \text{ L}}{0,4 \text{ L} + 0,1 \text{ L}} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}; \quad (\text{F}^-) = \frac{0,25 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,1 \text{ L}}{0,1 \text{ L} + 0,4 \text{ L}} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo estes valores na expressão do produto iônico (Q) e comparando o valor obtido ao do  $K_{ps}$ :

$$Q = (\text{Ba}^{2+})(\text{F}^-)^2 = (0,012)(0,050)^2 = 3,0 \times 10^{-5} > 1,7 \times 10^{-6} = K_{ps} \quad \therefore \quad Q > K_{ps}$$

Como o valor do produto iônico é superior ao do  $K_{ps}$ , concluímos que haverá formação de precipitado.

#### **FIM DA RESPOSTA COMENTADA**

#### **Separação de íons por precipitação seletiva**

Podemos usar as diferenças de solubilidade entre certas substâncias para separar íons que estejam presentes na mesma solução.

Tal separação é extremamente simples e direta se apenas uma das espécies formar um composto insolúvel: ao adicionarmos íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) a uma solução contendo os cátions  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Na}^+$ , apenas a prata irá formar uma substância insolúvel, precipitando quase toda na forma de  $\text{AgCl}_{(s)}$  ( $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$ ), deixando todo o  $\text{Na}^+$  em solução, uma vez que o  $\text{NaCl}$  é um sal muito solúvel.

Se misturarmos 50 mL de uma solução  $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ag}^+$  e  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}^+$  com 50 mL de solução  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ , qual será a concentração de  $\text{Ag}^+$  que permanece em solução? Neste caso, o sólido insolúvel que pode se formar é o  $\text{AgCl}$  ( $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$ ). Calculando as concentrações iniciais das espécies presentes, levando em conta a diluição causada pela mistura das soluções:

$$(\text{Ag}^+) = \frac{0,020 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$(\text{Cl}^-) = \frac{0,10 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

Haverá realmente formação de precipitado, pois o produto iônico é superior ao  $K_{ps}$ :

$$Q = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = (0,010)(0,050) = 5,0 \times 10^{-4} > 1,7 \times 10^{-10} = K_{ps}$$

O  $\text{AgCl}$  precipitará até que as concentrações de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  se reduzam a valores que

multiplicados se igualem ao  $K_{ps}$ . Como o cloreto está presente em grande excesso, podemos considerar que a prata é quase completamente consumida. Para que apenas  $x$  mol.L<sup>-1</sup> de Ag<sup>+</sup> permaneçam em solução, o consumo deverá ser de  $(0,010 - x)$  mol.L<sup>-1</sup>. Como a reação se dá na proporção molar de 1:1, para cada mol de Ag<sup>+</sup> consumido, a mesma quantidade de cloreto reage. A quantidade de Ag<sup>+</sup> que permanece em solução ( $x$ ) deverá ser muito pequena, podendo ser considerada desprezível em relação ao cloreto remanescente:

| Espécies em solução | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Varição da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------------------------------|---|--|
| Ag <sup>+</sup>     | 0,010                                 | - (0,010 - x)                           | x  |
| Cl <sup>-</sup>     | 0,050                                 | - (0,010 - x)                           | 0,040 + x ≈ 0,040                          |

Substituindo os valores das concentrações no equilíbrio na expressão do  $K_{ps}$ , podemos calcular a concentração final do íon Ag<sup>+</sup>:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = (x)(0,040) = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore \quad x = [Ag^+] = 4,3 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor obtido é realmente desprezível em relação a 0,040, confirmando a hipótese adotada. A concentração do Ag<sup>+</sup> que permanece em solução é extremamente reduzida, o que significa que um alto grau de separação foi alcançado.

#### ATIVIDADE 4 (objetivo 4)

Qual é concentração de Pb<sup>2+</sup> que permanece em solução ao adicionar-se 150 mL de solução 0,500 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl a 50 mL de solução 0,0500 mol.L<sup>-1</sup> de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>?

#### RESPOSTA COMENTADA

O cloreto de sódio e o nitrato de chumbo são ambos sais muito solúveis, que se dissociam completamente em solução aquosa. O composto insolúvel que pode se formar é o cloreto de chumbo:



Calculando as concentrações iniciais das espécies envolvidas na formação do precipitado:

$$[Pb^{2+}] = \frac{0,0500 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,15 \text{ L}} = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[Cl^{-}] = \frac{0,500 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,15 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,15 \text{ L}} = 0,375 \text{ mol.L}^{-1}$$

Verificando que há formação de precipitado, pois o produto iônico é maior que o  $K_{ps}$ :

$$Q = (\text{Pb}^{2+})(\text{Cl}^-)^2 = (0,0125)(0,375)^2 = 1,76 \times 10^{-3} > 1,6 \times 10^{-5} = K_{ps}$$

Como o cloreto está presente em grande excesso, podemos considerar que o chumbo é quase completamente consumido. Para que apenas  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  permaneçam em solução, o consumo deverá ser de  $(0,0125 - x) \text{ mol.L}^{-1}$ . Para cada mol de  $\text{Pb}^{2+}$  consumido, dois moles de cloreto reagem. A quantidade de  $\text{Pb}^{2+}$  que permanece em solução ( $x$ ) deverá ser muito pequena, podendo ser considerada desprezível em relação ao cloreto remanescente:

| Espécies em solução | Conc. Iniciais<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | Variação da conc.<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--|---|---|
| Pb <sup>2+</sup>    | 0,0125                                   | - (0,0125 - x)                              | x   |
| Cl <sup>-</sup>     | 0,375                                    | -2×(0,0125 - x)                             | 0,350 + 2x ≈ 0,350                            |

Substituindo os valores das concentrações no equilíbrio na expressão do  $K_{ps}$ , podemos calcular a concentração final do íon  $\text{Pb}^{2+}$ :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (x)(0,350)^2 = 1,6 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad x = [\text{Pb}^{2+}] = 1,31 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor de  $2x$  ( $2,62 \times 10^{-4}$ ) é realmente desprezível em relação a 0,350, confirmando a hipótese adotada.

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Mesmo quando há mais de uma espécie que forma compostos insolúveis, é possível alcançar um alto grau de separação, quando a diferença de solubilidade entre as substâncias formadas for elevada. Para isto, é preciso ajustar cuidadosamente a concentração da espécie que leva à precipitação dos compostos insolúveis.

Tomemos como exemplo uma solução contendo  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e igual concentração de  $\text{Ag}^+$ . A adição de cloreto pode levar à formação de  $\text{PbCl}_2(s)$  ( $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-5}$ ) e  $\text{AgCl}(s)$  ( $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$ ). Se aumentarmos gradativamente a concentração de  $\text{Cl}^-$ , qual dos compostos precipitará primeiro? No caso do  $\text{AgCl}$ , a concentração mínima de cloreto para provocar precipitação será:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore \quad [\text{Cl}^-] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{0,10} = 1,7 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

No caso do  $\text{PbCl}_2$ , a concentração mínima de cloreto para provocar precipitação é dada por:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{0,10}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Podemos concluir que qualquer concentração de cloreto acima de  $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  irá provocar a formação de AgCl. Se esta concentração for mantida abaixo de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , não haverá precipitação de  $\text{PbCl}_2$ .

Qual será a concentração de  $\text{Ag}^+$  remanescente na solução quando o chumbo começar a precipitar? Para fazer este cálculo, basta substituir, na expressão do  $K_{ps}$  do AgCl, a concentração de cloreto necessária para a formação do  $\text{PbCl}_2$ :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore \quad [\text{Ag}^+] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{1,3 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

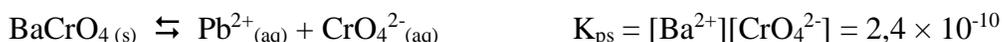
Podemos, assim, constatar que a concentração de  $\text{Ag}^+$  remanescente na solução quando o  $\text{Pb}^{2+}$  ainda vai começar a precipitar é realmente diminuta, indicando que, neste caso, o grau de separação alcançado foi elevado.

#### ATIVIDADE 5 (objetivo 4)

Quem irá precipitar primeiro quando  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (s) for adicionado gradativamente a uma solução contendo  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ba}^{2+}$ ? Qual será a concentração remanescente desta espécie que precipita primeiro quando o segundo precipitado começar a se formar?

#### RESPOSTA COMENTADA

O cromato de sódio é um sal muito solúvel, que se dissocia completamente. Duas espécies insolúveis podem se formar:



Para determinar quem precipita primeiro, basta calcular a concentração mínima do íon cromato necessária para formar uma solução saturada, através da expressão do  $K_{ps}$ :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{1,8 \times 10^{-14}}{0,010} = 1,8 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{2,4 \times 10^{-10}}{0,010} = 2,4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Podemos concluir que o  $\text{PbCrO}_4$  precipita primeiro, pois necessita de uma concentração bem menor de ânions cromato para começar a se formar.

O segundo sólido a se formar,  $\text{BaCrO}_4$ , só começa a precipitar quando a concentração de cromato atingir o valor de  $2,4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ . Neste momento, a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  que ainda está em solução é dada por:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,8 \times 10^{-14}}{2,4 \times 10^{-8}} = 7,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Uma técnica muito comum para separação de íons metálicos em solução é a precipitação seletiva na forma de sulfetos, pois estes sais são em sua maioria pouco solúveis (vide Tabela 1). Além disso, a concentração do ânion sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), que é proveniente de um ácido fraco, o  $\text{H}_2\text{S}$ , pode ser facilmente controlada pelo ajuste do pH da solução.

Qual seria o pH necessário para separar, na forma de sulfeto,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  presentes em uma solução aquosa, ambos em concentrações iniciais de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ? O que se faz é borbulhar  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  através da solução, até que esta fique saturada com esta espécie, o que significa, a  $25^\circ\text{C}$ , atingir a concentração de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os seguintes equilíbrios podem se estabelecer:



Devemos ajustar a concentração do íon sulfeto para que apenas um dos metais precipite. Em cada caso, a concentração mínima desta espécie para haver precipitação é dada por:

$$\text{FeS: } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{3,7 \times 10^{-19}}{0,10} = 3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{ZnS: } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1,2 \times 10^{-23}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-22} \text{ mol.L}^{-1}$$

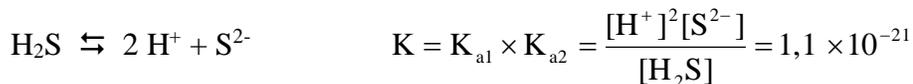
Podemos concluir que, se a concentração de sulfeto for maior que  $1,2 \times 10^{-22} \text{ mol.L}^{-1}$ , mas menor ou igual a  $3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$ , haverá precipitação de  $\text{ZnS}$ , sem que haja formação de  $\text{FeS}$ . Para alcançar o grau máximo de separação possível, deveremos trabalhar com a maior concentração possível de sulfeto que precipita o  $\text{ZnS}$ , sem provocar a formação de  $\text{FeS}$ , ou seja,  $3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Para o cálculo do pH, temos que levar em conta o equilíbrio de dissociação do  $\text{H}_2\text{S}$ :



Quando conhecemos as concentrações de duas das três seguintes espécies,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{S}^{2-}$ ,

como é o caso que estamos analisando ( $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[\text{S}^{2-}] = 3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$ ), podemos trabalhar de forma mais simples, combinando as equações das duas etapas:



Calculando a concentração de  $\text{H}^+$  e o pH:

$$[\text{H}^+] = \left( \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)^{1/2} = \left( \frac{(1,1 \times 10^{-21})(0,10)}{3,7 \times 10^{-18}} \right)^{1/2} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \therefore \text{pH} = 2,3$$

Concentrações menos elevadas de  $\text{H}^+$ , ou seja, valores de pH superiores a 2,3, provocarão a precipitação do FeS.

#### ATIVIDADE 6 (objetivos 3 e 4)

Considere uma solução  $0,022 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl, contendo  $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e igual concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , saturada com  $\text{H}_2\text{S}$ . Determine se algum dos metais presentes precipita na forma de sulfeto. Caso algum deles precipite, qual será a concentração que permanece em solução?

#### RESPOSTA COMENTADA

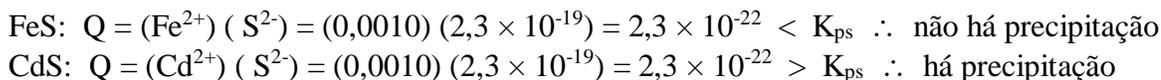
Os seguintes equilíbrios podem se estabelecer:



A concentração de  $\text{H}^+$  é determinada pelo ácido forte (HCl) presente:  $[\text{H}^+] = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}$ . A do  $\text{H}_2\text{S}$  corresponde à concentração de saturação:  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Como conhecemos as concentrações destas duas espécies, podemos calcular a do sulfeto de forma simplificada:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{(1,1 \times 10^{-21})(0,10)}{(0,022)^2} = 2,3 \times 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$$

Verificando se há formação de precipitado:



Apenas o CdS precipita. A concentração do  $\text{Cd}^{2+}$  que permanece em solução é dada por:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3,6 \times 10^{-29}}{2,3 \times 10^{-19}} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

#### Efeito de um íon comum na solubilidade

Quando dissolvemos um sólido pouco solúvel numa solução que já contém algum dos íons que serão formados, ou seja, numa solução contendo um *íon comum*, observamos que a quantidade de sólido solubilizada é inferior àquela que seria dissolvida em água pura.

O efeito do íon comum pode ser explicado pelo Princípio de Le Châtelier, que discutimos anteriormente (“Quando um sistema em equilíbrio sofre uma perturbação, reage de forma a contrabalançar parcialmente o efeito desta perturbação”). A presença do íon comum tem o efeito da adição de um excesso de produto, ou seja, desloca o equilíbrio na direção da formação do sólido.

Em um exemplo anterior, calculamos a solubilidade em água pura do  $\text{Ag}_2\text{S}$ , que é de  $3,7 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$ . Qual seria a solubilidade desta substância numa solução  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Como o sulfeto de sódio é muito solúvel, a solução, antes de qualquer dissolução de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , já irá conter  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  do ânion sulfeto, íon que ambas as substâncias têm em comum. A forma que o sistema tem de tentar compensar o excesso de  $\text{S}^{2-}$  é deslocar o equilíbrio de dissolução na direção da formação do  $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ .



Consideramos que  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ag}_2\text{S}$  se dissolvem para que o sistema atinja o equilíbrio, gerando  $2x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ag}^+$  e  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{S}^{2-}$ . Como a solubilidade do sólido é reduzida (o valor do  $K_{\text{ps}}$  é muito baixo), podemos provavelmente considerar que  $x$  é desprezível em relação à concentração do sulfeto proveniente do  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

| Espécies em solução | Conc. iniciais<br>( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Variação da conc.<br>( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Conc. no equilíbrio<br>( $\text{mol.L}^{-1}$ ) |
|---------------------|---|--|--|
| $\text{Ag}^+$       | 0   | +2x  | 2x   |
| $\text{S}^{2-}$     | 0,010                                     | +x   | $0,010 + x \approx 0,010$                      |

Substituindo estes valores na expressão do  $K_{\text{ps}}$ :

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (2x)^2 (0,010) = 2,0 \times 10^{-49} \quad \therefore \quad x = 2,2 \times 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor de  $x$  é realmente desprezível em relação a  $0,010$ , confirmando a validade da hipótese. A solubilidade do  $\text{Ag}_2\text{S}$  é de  $2,2 \times 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$ , inferior ao valor obtido em água pura ( $3,7 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$ ), como esperado, devido ao efeito do íon comum.

### ATIVIDADE 7 (objetivo 5)

Determine a massa de  $\text{PbI}_2$  ( $K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$ ) que se dissolve em: (a) 1,0 L de água pura; (b) 1,0 L de solução contendo 9,93 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

### RESPOSTA COMENTADA

Na dissolução do  $\text{PbI}_2$ , estabelece-se o seguinte equilíbrio:



(a) Na dissolução em água pura, não há espécies previamente em solução. Se  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de sólido se dissolvem para o sistema atingir o equilíbrio, são formados  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{I}^{-}$ :

| Espécies em solução | Conc. iniciais ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Variação da conc. ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Conc. no equilíbrio ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) |
|---------------------|--|---|---|
| $\text{Pb}^{2+}$    | 0                                      | +x  | x   |
| $\text{I}^{-}$      | 0                                      | +2x                                       | 2x  |

Substituindo estes valores na expressão do  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = (x)(2x)^2 = 1,4 \times 10^{-8} \quad \therefore \quad 4x^3 = 1,4 \times 10^{-8} \quad \therefore \quad x = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Para calcular a massa, basta multiplicar a concentração pelo volume, para determinar o número de moles, e multiplicar o resultado pelo peso molecular do  $\text{PbI}_2$ :

$$\text{Massa} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \times 1,0 \text{ L} \times 461 \text{ g.mol}^{-1} = 0,69 \text{ g}$$

(b) Dissolução em solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , que já apresenta uma certa quantidade de íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Para calcular a concentração inicial desta espécie, dividimos a massa de nitrato por seu peso molecular e pelo volume de solução:

$$(\text{Pb}^{2+}) = \frac{9,93 \text{ g}}{331 \text{ g.mol}^{-1} \times 1,0 \text{ L}} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Se  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{PbI}_2$  se dissolvem para o sistema atingir o equilíbrio, são formados  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{I}^{-}$ . O  $\text{Pb}^{2+}$  proveniente da dissolução do sólido pode provavelmente ser considerado desprezível em relação ao que já está em solução:

| Espécies em solução | Conc. iniciais ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Variação da conc. ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Conc. no equilíbrio ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) |
|---------------------|--|---|---|
| $\text{Pb}^{2+}$    | $3,00 \times 10^{-2}$                  | +x  | $3,00 \times 10^{-2} + x \approx x$         |
| $\text{I}^{-}$      | 0                                      | +2x                                       | 2x  |

Substituindo estes valores na expressão do  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (3,0 \times 10^{-2})(2x)^2 = 1,4 \times 10^{-8} \quad \therefore \quad x = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor de  $x$  é cerca de 1,1% do valor da concentração inicial de  $\text{Pb}^{2+}$ , podendo, portanto, ser realmente desprezado. Calculando a massa de  $\text{PbI}_2$  dissolvido:

$$\text{Massa} = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \times 1,0 \text{ L} \times 461 \text{ g.mol}^{-1} = 0,16 \text{ g}$$

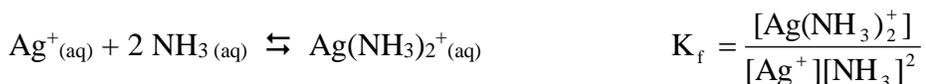
A massa dissolvida neste caso é menor do que na água pura, devido ao efeito do íon comum, que diminuiu a solubilidade do  $\text{PbI}_2$ .

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

### Formação de íons complexos e solubilidade

Diversos íons metálicos, notadamente aqueles provenientes de metais de transição, que se comportam como ácidos de Lewis (ou seja, receptores de elétrons), são capazes de se combinar com uma ou mais moléculas, ou outros íons, que se comportem como bases de Lewis (ou seja, doadores de elétrons), produzindo espécies chamadas de *íons complexos* (ou, simplesmente, *complexos*). As espécies que se combinam com os íons metálicos são denominadas *ligantes*. Os ligantes podem ser: (i) moléculas neutras, como  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NH}_3$ ; (ii) ânions monoatômicos, tais como  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ; e (iii) ânions poliatômicos, como  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , ou  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

A formação de um complexo envolve um equilíbrio, que pode ser representado de duas formas: escrevendo a reação de formação, a partir do íon metálico e dos ligantes, ou através da reação de decomposição do complexo em seus constituintes. No primeiro caso, a constante de equilíbrio associada à reação é chamada de constante de formação ( $K_f$ ). Por exemplo, quando a amônia interage com íons  $\text{Ag}^+$ :



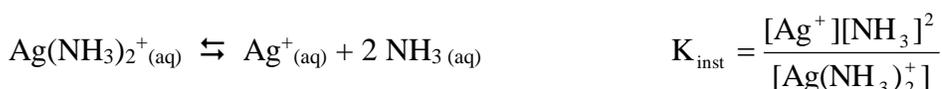
Quanto maior o valor de  $K_f$ , mais estável é o complexo, ou seja, maior é a tendência de o íon metálico e os ligantes interagirem. No caso do  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , o valor desta constante é de  $1,7 \times 10^7$ , indicando que este complexo é bem estável. Isto ocorre porque as moléculas de  $\text{NH}_3$  são capazes de interagir mais fortemente com o íon metálico do que as moléculas de água responsáveis por sua solvatação. A Tabela 2 indica os valores das constantes de formação de diversos complexos.

Tabela 2 – Constantes de formação ( $K_f$ ), a 25°C, de diversos íons complexos:

| Íon complexo | $K_f$ | Íon complexo | $K_f$ |
|--------------|-------|--------------|-------|
|--------------|-------|--------------|-------|

|  |                      |                                 |                      |
|--|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$               | $5,3 \times 10^{18}$ | $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$      | $8,0 \times 10^{29}$ |
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$             | $1,7 \times 10^7$    | $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$      | $1,0 \times 10^{16}$ |
| $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ | $2,9 \times 10^{13}$ | $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $4,8 \times 10^{12}$ |
| $\text{AlF}_6^{3-}$                      | $6,7 \times 10^{19}$ | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   | $9,1 \times 10^{41}$ |
| $\text{Cd}(\text{Br})_4^{2-}$            | $5,0 \times 10^3$    | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$   | $1,0 \times 10^{35}$ |
| $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$            | $7,7 \times 10^{16}$ | $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $9,1 \times 10^7$    |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$          | $7,7 \times 10^4$    | $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | $5,0 \times 10^8$    |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$          | $5,0 \times 10^{33}$ | $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$   | $5,0 \times 10^{16}$ |
| $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$           | $1,0 \times 10^3$    | $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$   | $2,8 \times 10^{15}$ |

Se representarmos o equilíbrio ligado ao complexo através da reação de decomposição deste em seus constituintes, a constante de equilíbrio associada à reação é chamada de constante de instabilidade ( $K_{\text{inst}}$ ). Usando o mesmo exemplo:

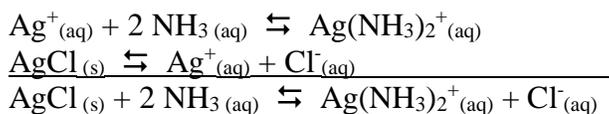


Quanto maior o valor de  $K_{\text{inst}}$ , mais instável é o íon complexo, ou seja, menor será a tendência de formar esta espécie. As constantes de formação e de instabilidade correlacionam-se de uma forma simples:

$$K_f = \frac{1}{K_{\text{inst}}}$$

A formação de íons complexos pode afetar a solubilidade de compostos pouco solúveis. Como parte dos íons metálicos em solução são consumidos para formar o complexo, mais sólido deve se dissolver, para aumentar a concentração do íon metálico a um valor em que o  $K_{\text{ps}}$  volte a ser respeitado. Portanto, a solubilidade de um composto pouco solúvel tende a aumentar quando se observa a formação de um íon complexo.

No caso da adição de amônia a uma solução em que os íons  $\text{Ag}^+$  estavam em equilíbrio com um sólido insolúvel como o  $\text{AgCl}$ , a formação do complexo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  consome parte dos íons  $\text{Ag}^+$  que estavam em solução, interferindo com o equilíbrio de dissolução do  $\text{AgCl}$ . Para que o valor da constante do produto de solubilidade volte a ser respeitado, é preciso que parte do  $\text{AgCl}$  sólido se dissolva, o que desloca o equilíbrio original para a direita, ou seja, na direção da formação das espécies em solução. O processo global pode ser representado como a soma destas duas reações:



Sendo esta reação a soma de duas outras, sua constante de equilíbrio é dada pelo produto

das constantes de equilíbrio destas reações:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{ps} \times K_f = (1,7 \times 10^{-10}) \times (1,7 \times 10^7) = 2,9 \times 10^{-3}$$

Como seria afetada a solubilidade do AgCl em uma solução contendo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub>? Na ausência de amônia, já vimos como calcular a solubilidade; considerando que x mol.L<sup>-1</sup> do sólido se dissolvem para atingir o equilíbrio:

| Espécies em solução | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Variação da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------------------------------|--|--|
| Ag <sup>+</sup>     | 0                                     | +x                                       | x  |
| Cl <sup>-</sup>     | 0                                     | +x                                       | x  |

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (x)(x) = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore \quad x = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Agora, considerando a adição de amônia, que leva à formação do complexo:



Se x mol.L<sup>-1</sup> de AgCl se dissolvem para alcançar o novo equilíbrio:

| Espécies em solução                            | Conc. Iniciais (mol.L <sup>-1</sup> ) | Variação da conc. (mol.L <sup>-1</sup> ) | Conc. no equilíbrio (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|--|---------------------------------------|--|--|
| NH <sub>3</sub>                                | 0,5                                   | -2x                                      | 0,5 - 2x                                   |
| Cl <sup>-</sup>                                | 1,3 × 10 <sup>-5</sup>                | +x                                       | 1,3 × 10 <sup>-5</sup> + x ≈ x             |
| Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 0                                     | +x                                       | x  |

Fazendo a aproximação de que a quantidade inicial de cloreto é desprezível em relação à formada pela interação do sólido com a amônia e substituindo os valores na expressão do K<sub>c</sub> desta reação:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(x)(x)}{(0,5 - 2x)^2} = 2,9 \times 10^{-3} \quad \therefore \quad x = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

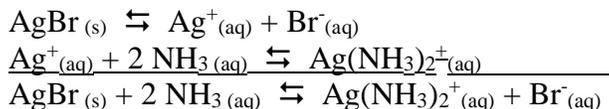
Observamos que a concentração inicial do cloreto é realmente desprezível em relação a x, confirmando a hipótese adotada. A solubilidade do AgCl aumentou consideravelmente devido à formação do íon complexo.

### ATIVIDADE 8 (objetivo 6)

Qual é a solubilidade do AgBr em uma solução 0,40 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub>? Considere que Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> é o único complexo formado:

### RESPOSTA COMENTADA

A reação global pode ser representada como:



Sua constante de equilíbrio é o produto do  $K_{ps}$  do AgBr e da constante de formação do complexo:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{ps} \times K_f = (5,0 \times 10^{-13}) \times (1,7 \times 10^7) = 8,5 \times 10^{-6}$$

Se  $x \text{ mol.L}^{-1}$  de AgBr se dissolvem para alcançar o novo equilíbrio:

| Espécies em solução          | Conc. Iniciais<br>( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Varição da conc.<br>( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | Conc. no equilíbrio<br>( $\text{mol.L}^{-1}$ ) |
|------------------------------|---|---|--|
| $\text{NH}_3$                | 0,40                                      | -2x   | 0,40 - 2x                                      |
| $\text{Br}^-$                | 0   | +x  | x  |
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ | 0   | +x  | x  |

Substituindo estes valores na expressão do  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(x)(x)}{(0,40 - 2x)^2} = 8,5 \times 10^{-6} \quad \therefore \quad x = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

**FIM DA RESPOSTA COMENTADA**

### ATIVIDADE FINAL

Calcule as solubilidades do AgSCN ( $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$ ) e do AgBr ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$ ) em água, a 25°C, quando ambos estão presentes simultaneamente na solução:

### RESPOSTA COMENTADA

As solubilidades não são independentes, pois há um íon comum, o  $\text{Ag}^+$ . As solubilidades dos compostos isolados são muito próximas, pois ambos são eletrólitos 1:1 (para cada cátion gerado na dissolução, é formado um ânion de mesma carga) e os valores dos  $K_{ps}$  são da mesma ordem de grandeza. Os dois equilíbrios devem ser resolvidos simultaneamente:

$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13}$$

Dividindo uma equação pela outra:  $\frac{[\text{SCN}^-]}{[\text{Br}^-]} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{5,0 \times 10^{-13}} = 2,2$

Temos três incógnitas ( $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{SCN}^-]$  e  $[\text{Br}^-]$ ) e apenas duas equações independentes. Para chegar a uma solução, precisamos de mais uma equação. Considerando que deve haver um balanço entre as cargas negativas e positivas no sistema:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-]$$

Dividindo por  $[\text{Br}^-]$ :  $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Br}^-]} = \frac{[\text{SCN}^-]}{[\text{Br}^-]} + 1 = 2,2 + 1 = 3,2 \quad \therefore \quad [\text{Ag}^+] = 3,2 [\text{Br}^-]$

Substituindo na expressão do  $K_{ps}$  do AgBr:  $3,2 [\text{Br}^-]^2 = 5,0 \times 10^{-13}$

Assim:  $[\text{Br}^-] = 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

As demais concentrações são obtidas facilmente:

$$[\text{Ag}^+] = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{e} \quad [\text{SCN}^-] = 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

As solubilidades são, portanto:

$$\text{AgBr: } 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{e} \quad \text{AgSCN: } 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

## RESUMO

A solubilidade em água de um sólido iônico é determinada pelo balanço entre a atração entre os íons de cargas opostas, que tende a mantê-lo como sólido, e a interação entre estes íons e as moléculas de água, que tende a provocar a dissolução.

No caso de sólidos pouco solúveis, estabelece-se um equilíbrio entre o sólido e as espécies provenientes de sua dissolução parcial, cuja constante de equilíbrio é denominada constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ). A partir do valor desta constante, é possível calcular a solubilidade em água da substância, e vice-versa. Também podemos prever, conhecendo as concentrações iniciais das espécies em solução, se haverá precipitação de um sólido insolúvel. Se o valor obtido substituindo os valores destas concentrações na expressão do  $K_{ps}$  for maior que o valor desta constante, haverá precipitação. Se for menor ou igual, não

há formação de sólido.

As diferenças de solubilidade entre substâncias podem ser usadas para separar íons que estejam presentes na mesma solução. A separação, denominada de precipitação seletiva, é feita adicionando-se um reagente que forme um precipitado com um ou poucos dos íons presentes na solução. É muito comum o uso do íon sulfeto na separação de íons metálicos, pois sua concentração é facilmente controlada pelo ajuste do pH e porque há grandes diferenças de solubilidade entre os sulfetos.

Quando dissolvemos um sólido pouco solúvel numa solução que já contém algum dos íons que serão formados, ou seja, numa solução contendo um *íon comum*, observamos que a quantidade de sólido solubilizada é inferior àquela que seria dissolvida em água pura, o que é explicado pelo Princípio de Le Châtelier. A presença do íon comum tem o mesmo efeito de um excesso de produto, ou seja, desloca o equilíbrio na direção da formação do sólido.

Ions metálicos que se comportam como ácidos de Lewis são capazes de se combinar com uma ou mais moléculas, ou outros íons, que se comportem como bases de Lewis, produzindo espécies chamadas de *íons complexos*. Como parte dos íons metálicos em solução são consumidos para formar o complexo, mais sólido deve se dissolver, para que o valor do  $K_{ps}$  volte a ser respeitado, aumentando, portanto, a solubilidade do composto pouco solúvel.

## **INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA**

Na próxima aula, discutiremos as propriedades e usos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

## **REFERÊNCIAS**

BRADY, James E. e HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*, vol. 1. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986. 410 pg.

BROWN, Theodore L., LE MAY JR., H. Eugene e BURSTEN, Bruce E. *Química, a Ciência*

*Central*. 9ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 pg.