

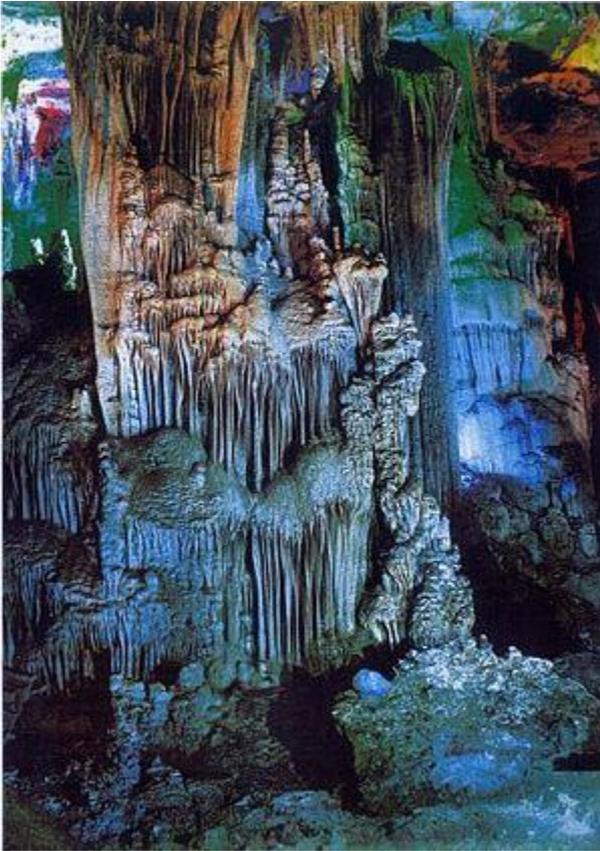
# Equilíbrios de Precipitação/Solubilização

## Parte 1

QFL0605 Química Geral para Geologia  
Profa Denise F. S. Petri

# Rochas calcárias ( $\text{CaCO}_3$ )

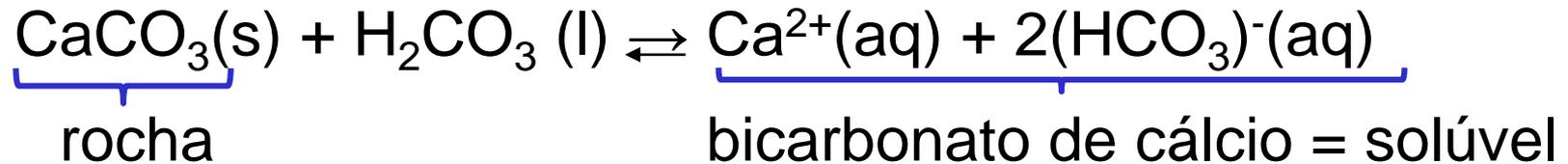
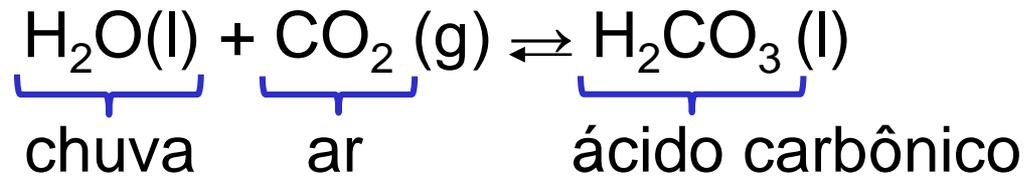
formação



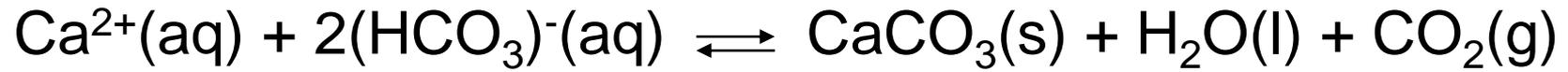
dissolução/erosão



# Dissolução/erosão



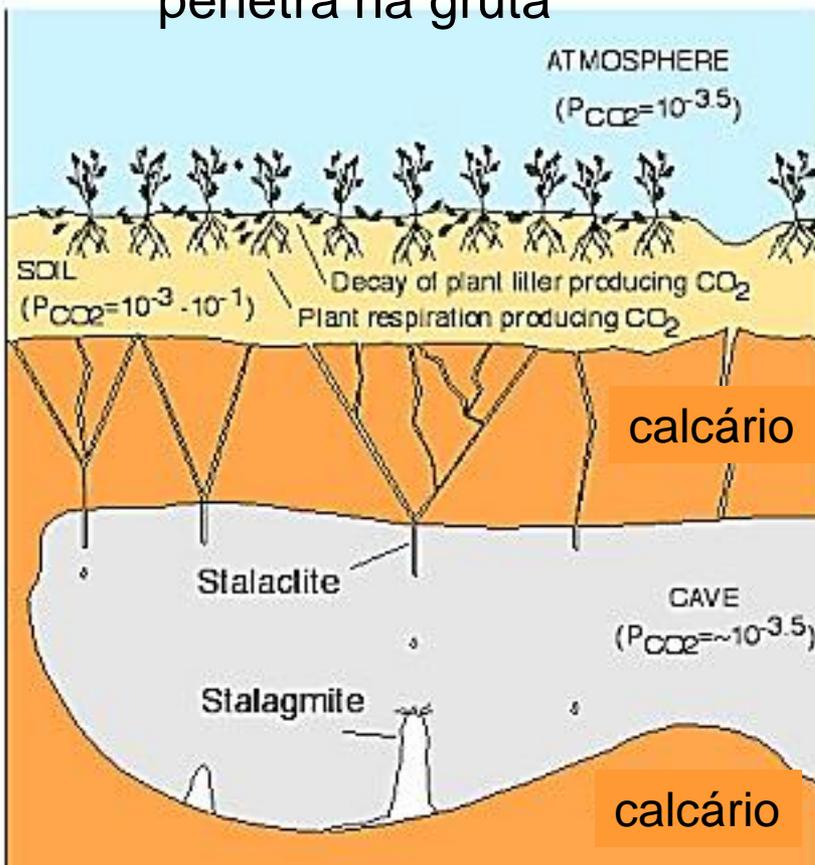
# Formação/precipitação



penetra na gruta

precipitado

liberado no interior da gruta



$\text{CaCO}_3(\text{s})$ , transportado pela água, irá se depositar no teto e no piso da caverna, formando as estalactites e estalagmites

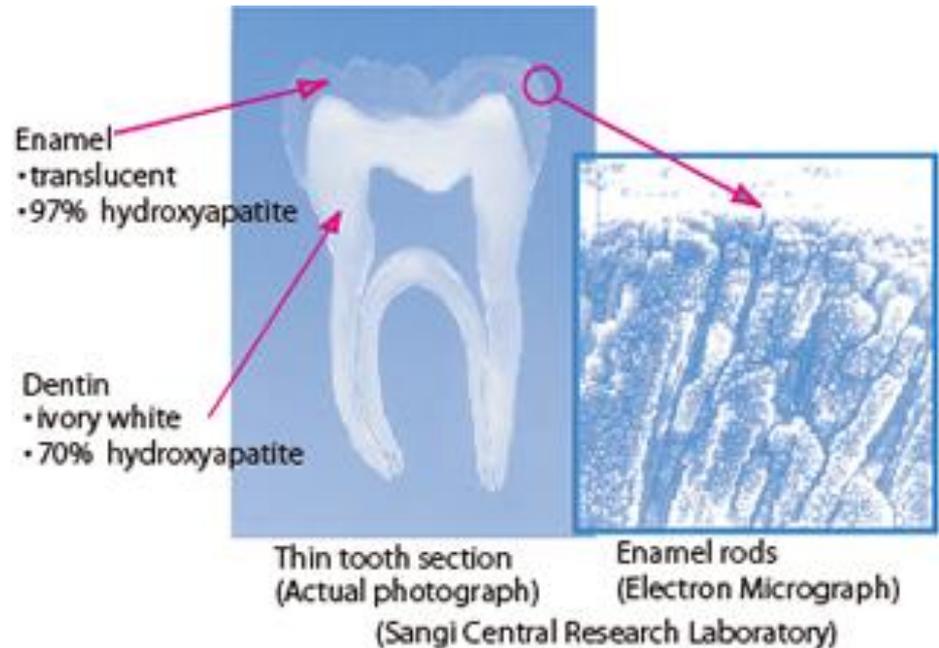
Sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) = sal muito pouco solúvel em água (0,002448 g/L a 20 °C) ou em gordura, e normalmente não é absorvido pela mucosa gastrointestinal. É usado como contraste em exames radiológicos de tecidos moles (tubo digestivo) com raios-X.

$\text{BaS}_2$  (solúvel, 77 g/L de água a 20 °C) e  $\text{BaCl}_2$  (solúvel, 358 g/L de água a 20 °C) são absorvidos pela mucosa gastrointestinal, levando a reações tóxicas (até coma) → Impurezas fatais



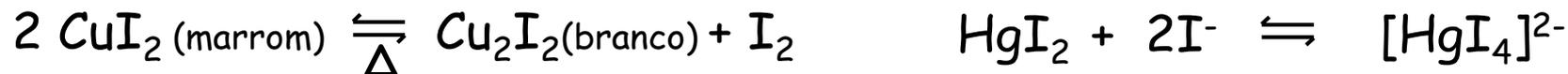
O que aparece em branco é  $\text{BaSO}_4$ , em preto é ar.

A hidroxiapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , é o principal componente do esmalte do dente, é um sal muito pouco solúvel em água, mas solúvel em meio ácido, o que facilita a formação de cáries.



# Regras de Solubilidade

- ➔ Sais derivados de ânions de ácidos fortes, no geral, são solúveis  
 $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$
- ➔ Todos os nitratos são solúveis
- ➔ Alguns sulfatos são insolúveis ( $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) ou pouco solúveis ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ )
- ➔ Em geral  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  são solúveis  
Exceções:  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$   
 $\text{I}^-$  :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$

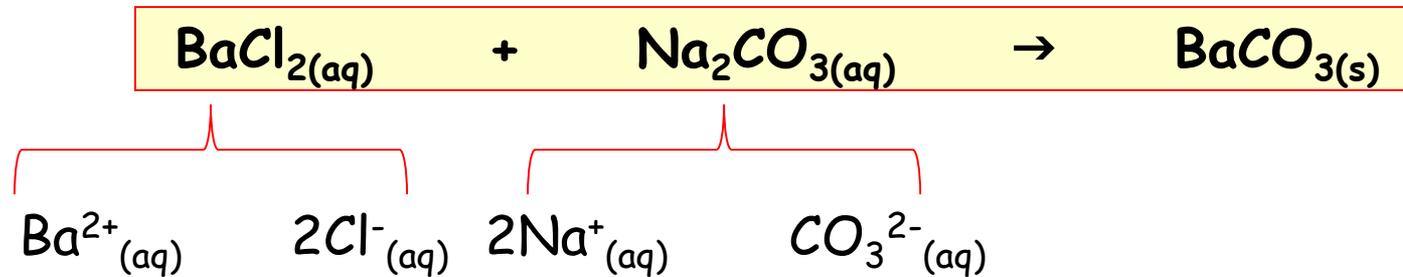
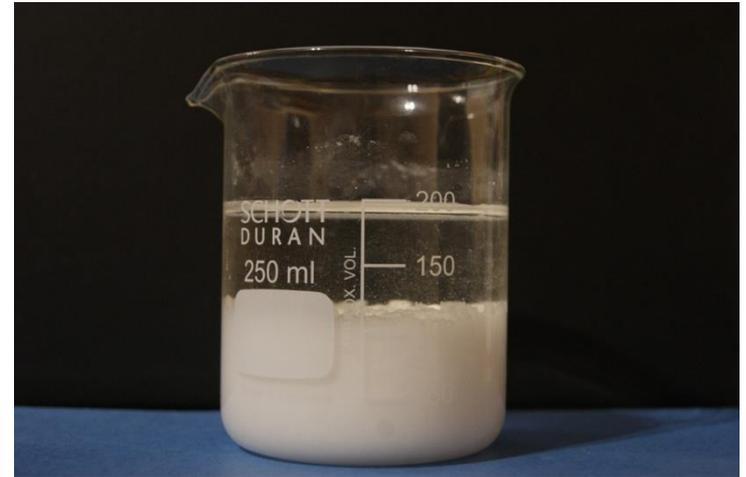
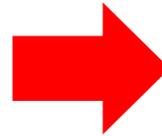
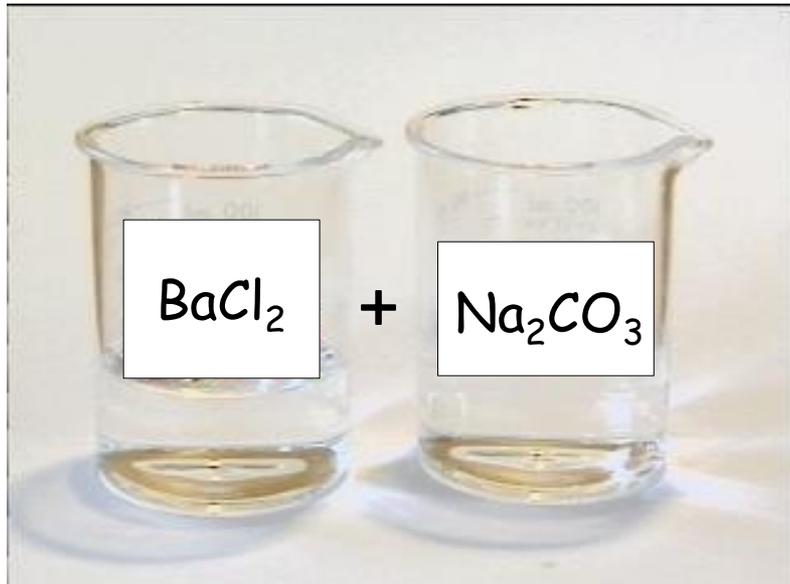


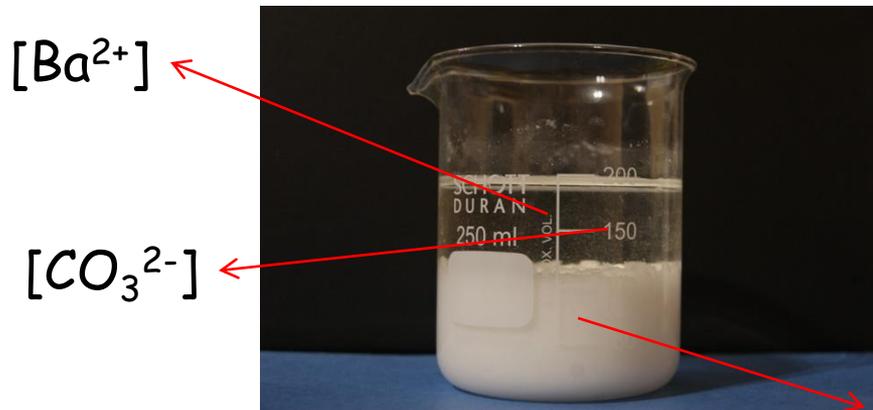
- ➔  $\text{ClO}_4^-$  são solúveis, exceto os de  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$
- ➔ Os fluoretos são insolúveis, exceto:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e Metais alcalinos

# Regras de Solubilidade

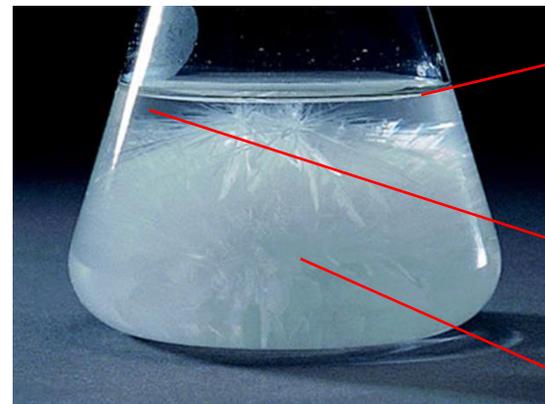
- ➔ Sais derivados de ácidos fracos, em geral, são insolúveis  
 $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- ➔ Os sais de metais alcalinos, na sua maioria, são solúveis
- ➔ Os hidróxidos, em geral, são insolúveis. Os hidróxidos de  $\text{NH}_4^+$  e dos metais alcalinos são solúveis. O  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  é insolúvel  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , e  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  são moderadamente solúveis.
- ➔ Os hidrogenosais (bissulfato, bicarbonato) são todos solúveis.
- ➔ Os fosfatos são insolúveis exceto de  $\text{NH}_4^+$  e dos metais alcalinos.
- ➔ Os sulfetos de metais alcalinos terrosos são solúveis.
- ➔ Os acetatos e nitritos são solúveis, aqueles formados com  $\text{Ag}^+$  são pouco solúveis.

# Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos





$\text{BaCO}_3(s)$



$\text{NaCl}(s)$

**Quais as semelhanças entre esses dois sistemas?**

- ✓ Soluções com corpo de fundo
- ✓ Sais iônicos (ambas são soluções eletrolíticas)

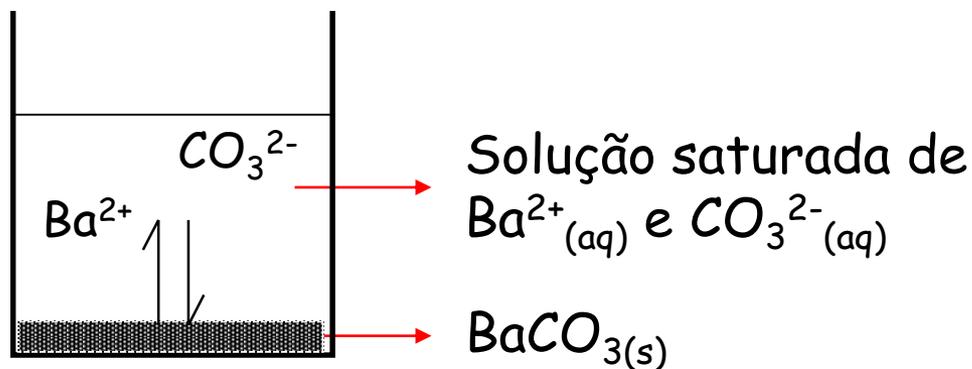
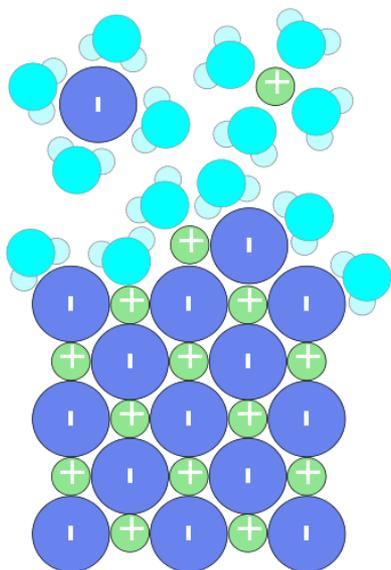
**Quais as diferenças entre esses dois sistemas?**

- ✓ Concentração de íons em soluções
- ✓ Solubilidade:  $\text{BaCO}_3 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  e  $\text{NaCl} = 6,5 \text{ mol/L}$

## Equilíbrio heterogêneo

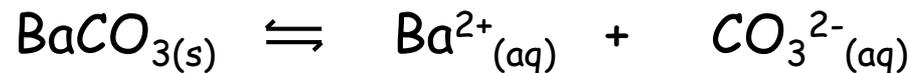
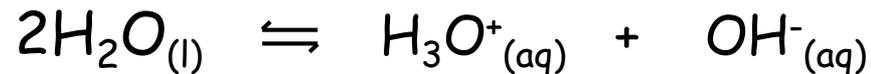
Solução saturada

velocidade de dissolução = velocidade de precipitação



# Constante do Produto de Solubilidade ou Produto de Solubilidade ( $K_{ps}$ )

## → Expressão do produto de solubilidade

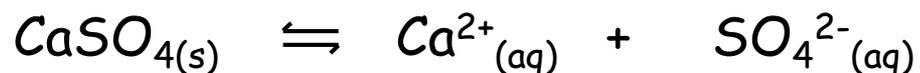


$$K' = \frac{[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]}{[BaCO_{3(s)}} \quad \rightarrow \quad K' [BaCO_{3(s)}] = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$$

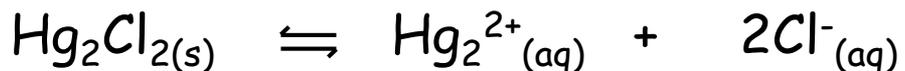
$$K_{ps} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-9}$$

- A expressão acima é válida somente se existir o sólido iônico presente em equilíbrio com os íons em solução.
- Em um dada condição, a posição do equilíbrio é independente da quantidade de  $BaCO_3$

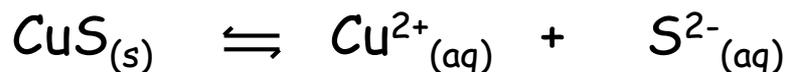
# Constantes do Produto de Solubilidade (água/25°C)



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5}$$



$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-18}$$



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-37}$$



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-12}$$



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39}$$

Composto	Fórmula	Kps (25°C)
Sulfato e cálcio	CaSO <sub>4</sub>	2,4 × 10 <sup>-5</sup>
Carbonato de bário	BaCO <sub>3</sub>	5,0 × 10 <sup>-9</sup>
Fluoreto de cálcio	CaF <sub>2</sub>	3,9 × 10 <sup>-11</sup>
Cloreto de prata	AgCl	1,82 × 10 <sup>-10</sup>
Brometo de prata	AgBr	5,0 × 10 <sup>-13</sup>
Iodeto de prata	AgI	8,3 × 10 <sup>-17</sup>
Carbonato de prata	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,1 × 10 <sup>-12</sup>
Sulfeto de zinco	ZnS (α)	2,0 × 10 <sup>-25</sup>
	ZnS (β)	3,0 × 10 <sup>-23</sup>
Sulfeto de cobre (II)	CuS	8,0 × 10 <sup>-37</sup>
Hidróxido de alumínio	Al(OH) <sub>3</sub>	3,0 × 10 <sup>-34</sup>
Hidróxido de ferro (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	2,0 × 10 <sup>-39</sup>
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	6,5 × 10 <sup>-6</sup>
Hidróxido de magnésio	Mg(OH) <sub>2</sub>	7,1 × 10 <sup>-12</sup>

- ➔ A expressão da Constante do Produto de Solubilidade pode ser empregada para:
- ✓ Calcular a solubilidade de uma substância
  - ✓ Determinar a constante do produto de solubilidade
  - ✓ Estimar a mínima concentração de uma das espécies (cátion ou ânion) que pode estar presente em um sistema para que ocorra ou não a precipitação.

**Ex.1:** Como calcular a solubilidade molar do  $\text{BaCO}_3$  em água a  $25^\circ\text{C}$  ? ( $K_{ps} = 5,0 \cdot 10^{-9}$ )

$$\text{BaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$$

Início	Sólido	0	0
Solubiliza	Sólido	+x	+x
Equilíbrio	Sólido	x	x

No equilíbrio:  $x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$

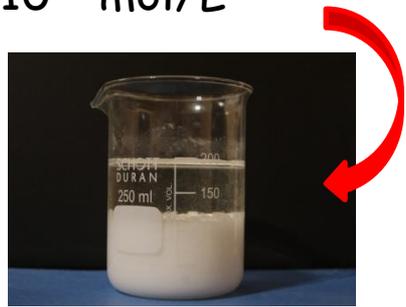
$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 5,0 \cdot 10^{-9} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-9}} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Solubilidade do  $\text{BaCO}_3 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$

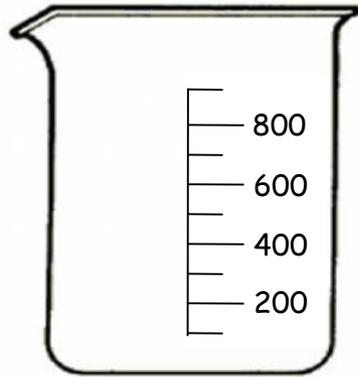
Solubilidade do  $\text{BaCO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) =  $[\text{Ba}^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$V=1 \text{ L } (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Dissolve-se } 0,014 \text{ g de } \text{BaCO}_3$



→ Como é determinado o valor do  $K_{ps}$  experimentalmente?

$\text{BaCO}_3(s)$   
 $m = 10,0000 \text{ g}$



$V = 1,00 \text{ L}$   
 $\text{H}_2\text{O}$  pura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

1. Solução saturada com corpo de fundo
2. Filtração
3. Secagem e pesagem da massa seca

$m = 9,9860 \text{ g}$  (massa não dissolvida)

$m = 0,0140 \text{ g}$  (massa dissolvida)

$$[\text{BaCO}_3]_{\text{dissol.}} = \frac{m_{\text{dissol.}}}{M V(\text{L})} = \frac{0,0140 \text{ g}}{197,3359 \text{ g mol}^{-1} 1 \text{ L}}$$

$$[\text{BaCO}_3]_{\text{dissol.}} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (7,1 \cdot 10^{-5})^2 = 5,0 \cdot 10^{-9}$$

➔ **Solubilidade (S):** equivale a máxima quantidade de um dado soluto que deverá dissolver em uma dada quantidade de solvente em uma determinada temperatura.

➔ Unidades de medida de solubilidade:

$g/L$  ou  $mol/L$  ou  $m_{\text{soluto}}/100 \text{ g solvente}$  (% m/m)

$S(\text{NaCl}) = 6,5 \text{ mol/L}$  ou  $380 \text{ g/L}$  (em água pura a  $25^\circ\text{C}$ )

$S(\text{BaCO}_3) = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  ou  $0,014 \text{ g}$  (em água pura a  $25^\circ\text{C}$ )

No geral: ↓ solubilidade ↓  $K_{ps}$

No geral: ↓ solubilidade ↓  $K_{ps}$

Será que é sempre assim?

Ex.2: Quem é mais solúvel em água:  $AgCl$  ( $K_{ps}=1,8 \cdot 10^{-10}$ ) ou  $Ag_2CrO_4$  ( $K_{ps}=1,2 \cdot 10^{-12}$ )?

	$AgCl_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$Ag^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$
Início	Sólido		0		0
Solubiliza	Sólido		+x		+x
Equilíbrio	Sólido		x		x

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-10} = x^2 \rightarrow x = 1,34 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Como: } x = [Ag^+] = [Cl^-] = S = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Ex.2 continuação: Quem é mais solúvel em água:

AgCl ( $K_{ps}=1,8 \cdot 10^{-10}$ ) ou  $Ag_2CrO_4$  ( $K_{ps}=1,2 \cdot 10^{-12}$ )?

	$Ag_2CrO_{4(s)}$	$\rightleftharpoons$	$2Ag^+_{(aq)}$	+	$CrO_4^{2-}_{(aq)}$
Início	Sólido		0		0
Solubiliza	Sólido		+2x		+x
Equilíbrio	Sólido		2x		x

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \rightarrow 1,2 \cdot 10^{-12} = (2x)^2(x) \rightarrow 1,2 \cdot 10^{-12} = 4x^3 \rightarrow x = 6,69 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = 2x = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CrO_4^{2-}] = x = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$S = \frac{1}{2} [Ag^+] \text{ ou } [CrO_4^{2-}] = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

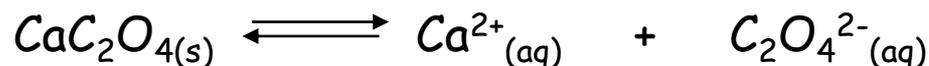
$K_{ps} (Ag_2CrO_4) \ll K_{ps} (AgCl)$ , mas  $Ag_2CrO_4$  é mais solúvel que  $AgCl$

## Previsão de reações de precipitação

Se conhecemos as regras de solubilidade (Slides 7 e 8) e valores tabelados de  $K_{ps}$ , podemos prever se haverá ou não precipitação quando misturamos duas soluções

### Problema de saúde: cálculo renal (pedra nos rins)

Principal componente é o oxalato de cálcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ )



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Se a concentração fisiológica de íons cálcio no plasma sanguíneo é  $\sim 5 \times 10^{-3}$  mol/L, qual a máxima concentração de íons oxalato, que ainda garante a solubilidade do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ?

$$2,3 \cdot 10^{-9} = (x) (5 \cdot 10^{-3})$$

$$x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Deve-se evitar alimentos ricos em oxalato (espinafre, tomate, etc)

## Previsão de reações de precipitação $Q_{ps}$ e $K_{ps}$

Aula de Princípio de Equilíbrio Químico

Quando  $Q = K$ , o sistema está em equilíbrio

Quando  $Q < K$ , os reagentes tendem a formar produtos

Quando  $Q > K$ , os produtos tendem a se decompor em reagentes

Quando  $Q_{ps} = K_{ps}$ , o sistema está em equilíbrio, precipita e solubiliza com a mesma velocidade

Quando  $Q_{ps} < K_{ps}$ , não há precipitação

Quando  $Q_{ps} > K_{ps}$ , ocorre precipitação

<b>Situação</b>	<b>Tipo de solução</b>	<b>O que pode ocorrer?</b>
$Q < K_{ps}$	Insaturada	Consegue-se dissolver mais soluto
$Q = K_{ps}$	Saturada	Equilíbrio de solubilidade
$Q > K_{ps}$	supersaturada	O sal precipitará até que se atinja o valor de Kps

### Ex.3:

100 mL (0,1 L) de solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L é misturada com 50 mL (0,05 L) de solução aquosa de  $\text{BaCl}_2$   $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Após a mistura ocorrerá formação de precipitado? ( $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ )

### Resolução:

Quando juntamos duas soluções, ocorre o efeito de diluição. Portanto, primeiro vamos calcular o número de moles (n) de ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e ( $\text{BaCl}_2$ ) antes de misturá-los.

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,5 \cdot 10^{-4} \times 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

$$n(\text{BaCl}_2) = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 0,05 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

**Após diluição, o volume final da mistura era 150 mL (0,15 L), e as concentrações foram calculadas:**

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{BaCl}_2] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

### Ex.3 continuação:

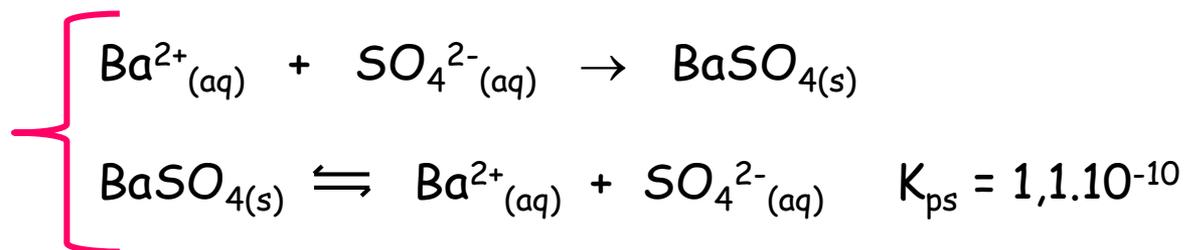
**Sais estão 100% ionizados, antes da reação:**

$$[\text{Na}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$Q_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow Q_{\text{ps}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \times 5,0 \cdot 10^{-4} \rightarrow Q_{\text{ps}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Após a mistura ocorrerá precipitação, pois  $Q_{\text{ps}}(2,5 \cdot 10^{-7}) > K_{\text{ps}}(1,1 \cdot 10^{-10})$

A solução está supersaturada

**Ex.4:** Na condição do **Ex.3**, qual a mínima concentração da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para ocorrer a precipitação? ( $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ )

**Após diluição:**

$$[\text{BaCl}_2] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

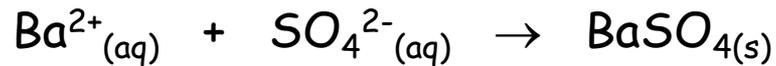
**Sais estão 100% ionizados antes da mistura:**

$$[\text{Na}^+] = ?$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = ?$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$1,1 \cdot 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / 5,0 \cdot 10^{-4} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

**Quando o  $Q_{ps} = K_{ps}$  (velocidade de precipitação = velocidade de solubilização)**

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mínima}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

(Nessa condição tenho uma solução saturada de  $\text{BaSO}_4$ )

Então, para iniciar a precipitação a  $[\text{SO}_4^{2-}] > 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .