

© Valentim M.B.Nunes, Instituto Politécnico de Tomar, Jan/98

## ***EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE***

O equilíbrio de solubilidade envolve a dissolução e precipitação de substâncias pouco solúveis. Este processo é um exemplo de *equilíbrio heterogéneo*, isto é, que envolve mais de que uma fase.

### ***Sais solúveis e insolúveis***

Um número significativo de sais, compostos iónicos, dissolvem-se em maior ou menor quantidade em água. Entre os sais bastante *solúveis* encontram-se quase todos os nitratos, cloratos e acetatos, os sais de metais alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ..), e de amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), e os cloretos, iodetos e brometos, com excepção dos halogenetos de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ . Os sulfatos também são solúveis, com excepção dos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Outros sais são bastante *insolúveis* em água. Nesta classe incluem-se quase todos os hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), excepto os de metais alcalinos e alcalino-terrosos, os sulfuretos ( $\text{S}^{2-}$ ) de metais de transição, os carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e arsenatos ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), com excepção dos de metais alcalinos.

### ***Produto de solubilidade***

Para sais pouco solúveis estabelece-se facilmente um *equilíbrio* entre a fase sólida e uma solução do sal dissolvido. Tomemos como exemplo o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Se adicionarmos lentamente  $\text{CaCO}_3$  a água pura verifica-se o seguinte: uma pequena quantidade de substância é dissolvida, enquanto o restante se

deposita no fundo do recipiente, não sendo dissolvida. O  $\text{CaCO}_3$  dissolvido fica então em equilíbrio com a fase sólida não dissolvida, como mostra a figura seguinte:

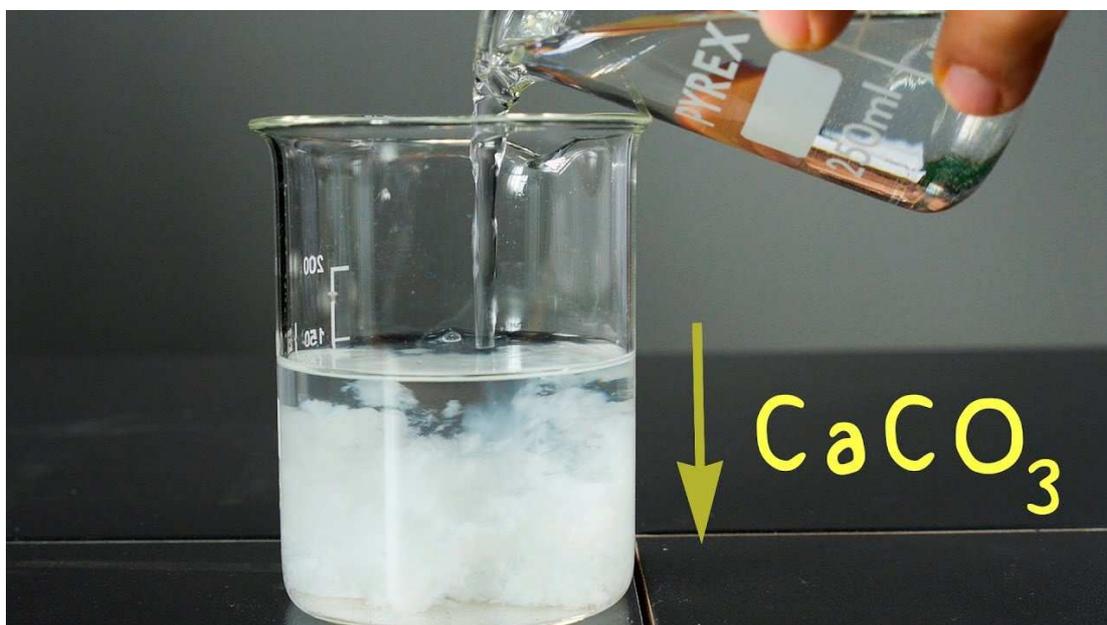
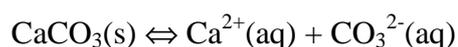


Figura1. Equilíbrio químico entre os íões de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{CaCO}_3$  não dissolvido.

Este equilíbrio é representado pela seguinte equação química:



A quantidade máxima de uma dada substância que é possível dissolver, a uma dada temperatura, é designada por **solubilidade** da substância. Geralmente a solubilidade é expressa em molaridade (mol/l) ou em g/l.

Uma solução contendo a quantidade máxima de substância que é possível dissolver diz-se **saturada**.

Considere-se agora uma solução saturada de cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ . O equilíbrio de solubilidade pode ser representado por:



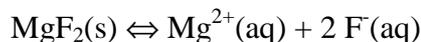
A constante de equilíbrio poderia então escrever-se da seguinte forma:

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(s)]}$$

A concentração de um sólido é uma constante, pelo que podemos reescrever a constante de equilíbrio simplesmente,

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

A constante de equilíbrio, com a nova notação  $K_{ps}$ , é designada por **produto de solubilidade** do sal. Para cada equilíbrio de solubilidade podemos escrever o respectivo produto de solubilidade. Este corresponde ao produto das concentrações molares dos iões, elevada ao respectivo coeficiente estequiométrico. Eis alguns exemplos:



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



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



$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Na tabela seguinte encontram-se alguns produtos de solubilidade para vários compostos iônicos, a 25 °C:

*Tabela 1: Produto de solubilidade de alguns compostos iônicos pouco solúveis, a 25 °C*

Substância	Kps
AgOH	$1,0 \times 10^{-8}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3,2 \times 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,5 \times 10^{-9}$
ZnS	$1,2 \times 10^{-23}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$5,0 \times 10^{-33}$

A partir do produto de solubilidade podemos calcular a solubilidade de um sal. Por exemplo, para o  $\text{CaCO}_3$  o produto de solubilidade é  $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$ . Tendo em atenção a equação para a dissolução do sal (pág. 2), verifica-se que por cada mole de sal dissolvido temos 1 mole de iões de  $\text{Ca}^{2+}$  e 1 mole de iões de  $\text{CO}_3^{2-}$ , isto é, as concentrações iónicas de equilíbrio são precisamente iguais à solubilidade do sal,  $s$ , em mol/l:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} = s$$

Podemos então escrever:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s \times s = s^2$$

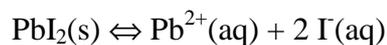
$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

$$s = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ou

$$s = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \times 100 \text{ g/mol} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g/l}$$

Alguns sais, quando dissolvidos, dão origem a mais do que um catião ou anião. Consideremos como exemplo o iodeto de chumbo:



Neste caso, o produto de solubilidade é:

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

Cada mole de sal dissolvido origina 1 mole de íons  $\text{Pb}^{2+}$  e duas moles de íons  $\text{I}^-$ , pelo que podemos escrever:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s$$

$$[\text{I}^-] = 2s$$

O produto de solubilidade vem então:

$$K_{ps} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = (K_{ps}/4)^{1/3}$$

$$s = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Vejamos agora como podemos prever se ao misturarmos duas soluções ocorre ou não precipitação de um sólido. Para isso tomamos de novo como exemplo o cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ . Ao misturarmos duas soluções contendo íons  $\text{Ag}^+$  e íons  $\text{Cl}^-$ , o produto das concentrações iónicas vais ser:

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Podem então ocorrer três situações:

- $Q < K_{ps}$ , o que significa que a solução está *insaturada*, ou seja, não ocorre precipitação do  $\text{AgCl}$
- $Q = K_{ps}$ , o que significa que a solução está *saturada*
- $Q > K_{ps}$ . Neste caso a solução está *sobresaturada* e vai ocorrer precipitação até que o produto das concentrações iónicas seja precisamente igual a  $K_{ps}$ .

Em *análise gravimétrica* utilizam-se concentrações elevadas de um dos reagentes de modo a originar um sal bastante insolúvel ( $K_{ps}$  muito pequeno!) que vai precipitar de forma quantitativa. Um exemplo é o doseamento de sulfatos num cimento, por precipitação do sulfato de bário,  $BaSO_4$ .

### ***Efeito da Temperatura***

Um dos factores que afecta a solubilidade de um sal é a *temperatura*. Se o processo de dissolução é *endotérmico*, a solubilidade do sal aumenta com a temperatura. Se o processo é *exotérmico*, então a solubilidade diminui com a temperatura. Existem ainda alguns casos em que o processo de solução é praticamente atérmico (sem transferências de calor). Na figura seguinte encontram-se alguns exemplos que mostram a variação da solubilidade de um sal com a temperatura:

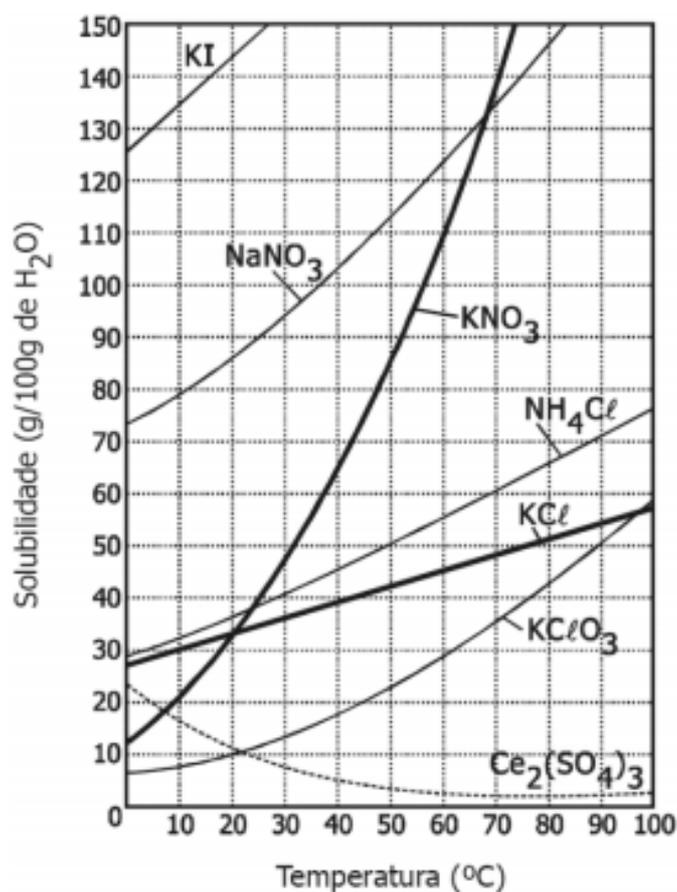
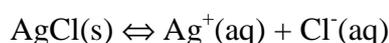


Figura 2. Efeito da temperatura na solubilidade de diferentes compostos iónicos

### ***Efeito do ião comum***

Tomemos de novo como exemplo o seguinte equilíbrio de solubilidade:



Se adicionarmos NaCl ao equilíbrio, estamos a adicionar  $\text{Cl}^-$  pelo que, pelo *Princípio de Le Chatelier*, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido da formação de AgCl sólido, diminuindo a solubilidade deste sal. Generalizando, a solubilidade de um sal diminui sempre na presença de outro sal que contenha um dos iões comum. Este efeito é designado por ***efeito do ião comum***.

Por outro lado, a solubilidade de um sal aumenta na presença de outras espécies capazes de formar complexos solúveis com um dos iões.

Para exemplificar o que acabamos de referir, vamos compara a solubilidade do AgCl, para o qual  $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$ , em água pura e numa solução 0.1 M de NaCl. Em água pura a solubilidade vem:

$$s = \sqrt{K_{ps}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Numa solução aquosa 0.1 M em NaCl temos:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0.1 + s'$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s'$$

$$K_{ps} = (0.1 + s') \times s'$$

$$s' \approx K_{ps}/0.1 \approx 1.8 \times 10^{-8} \lll 1.3 \times 10^{-5}$$

A solubilidade do AgCl é cerca de 1000 vezes inferior na solução aquosa de NaCl relativamente a água pura.

**Exercícios sobre equilíbrio de solubilidade**

1. Calcular a solubilidade do cromato de prata, a 25 °C, conhecendo o produto de solubilidade que é  $K_{ps} = 1.3 \times 10^{-12}$



2. Verificar se nalgum dos seguintes casos se forma um precipitado:
- a) Quando se misturam volumes iguais de soluções de  $\text{CaCl}_2$  0.02 M e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.0004 M.
  - b) Quando se misturam volumes iguais de soluções de  $\text{CaCl}_2$  0.08 M e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.02 M.
3. Calcular a solubilidade do hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  em água pura e numa solução 0.1 M em  $\text{OH}^-$ .
4. A solubilidade do fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , em água a 18 °C é de 0.0016 g/cm<sup>3</sup>. Calcular o respectivo  $K_{ps}$ .
5. Calcular as concentrações iónicas numa solução saturada de  $\text{BaSO}_4$ , a 25 °C.