



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
Projeto Pró-Ensino de Química Geral**

EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

**São Mateus
2019**

O equilíbrio de solubilidade é um exemplo de equilíbrio heterogêneo, que envolve a dissolução e precipitação de sais pouco solúveis. Trata da relação existente entre o sal sólido e os íons dissolvidos. Mas antes de entendermos mais sobre esse equilíbrio e suas constantes vamos relembrar alguns conceitos:

SOLUBILIDADE: é a propriedade que uma substância tem de se dissolver espontaneamente em outra substância denominada solvente.

Exemplo: Sal em água.

Figura 1 - Imagem ilustrativa da mistura do sal em água



Fonte: <https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/coeficiente-solubilidade.htm>

MISTURA HOMOGÊNEA: é aquela em que não se distinguem os componentes, ou seja, apenas uma fase é observada. Na Figura 2 observa-se a mistura do permanganato de potássio com a água e pode-se notar, pela imagem mais à direita, que eles formam uma mistura homogênea.

Figura 2 - Mistura de permanganato na água



Fonte: (AUCÉLIO; TEIXEIRA, s.d.)

A água é considerada um **SOLVENTE UNIVERSAL** devido à sua capacidade de dissolver um grande número de substâncias. A classificação das substâncias se dá com relação com ao solvente, dividindo-se em: **INSOLÚVEIS**, **PARCIALMENTE SOLÚVEIS** ou **SOLÚVEIS**.

Por último, relembramos o conceito de **PRECIPITADO**: sólido formado durante uma reação química quando a substância é insolúvel ou quando a solução for saturada com corpo de fundo. Esse conceito é essencial para o estudo do equilíbrio de solubilidade.

Tendo tais conceitos em mente podemos agora dar outra definição para solubilidade: é a concentração de soluto dissolvido em um solvente, em equilíbrio com um soluto não dissolvido, à temperatura e pressão especificadas. Ou seja, é a medida da quantidade **MÁXIMA** de soluto que pode ser dissolvida em determinado solvente, formando uma **SOLUÇÃO**.

Vimos que em relação à SUBSTÂNCIA existem 3 definições quanto à solubilidade. Contudo, há também uma classificação em relação à SOLUÇÃO (solução: conjunto solvente+soluto):

- Soluções **INSATURADAS**: quantidade de soluto presente é menor que o máximo possível;
- Soluções **SATURADAS**: solução em equilíbrio com o soluto não dissolvido (quantidade máxima possível de soluto dissolvido);
- Soluções **SATURADAS COM CORPO DE FUNDO**: soluto adicional inserido à solução saturada precipitou (formou corpo de fundo);
- Soluções ***SUPERSATURADAS***: sob condições adequadas, é possível às vezes formar soluções que contenham quantidade maior de soluto do que a necessária para tornar uma solução saturada. Tais soluções são instáveis;

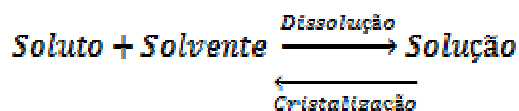
A quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada em certa quantidade

de solvente é conhecida como a solubilidade daquele soluto. Por exemplo, a **solubilidade de NaCl em água a 0 °C é 35,7g por 100 mL de água**. Essa é a quantidade máxima de NaCl que pode ser dissolvida em água para produzir uma solução de equilíbrio estável àquela temperatura.

Quadro 1 – Diferentes situações de adição de NaCl em água

NaCl e água a 0°C	
Adição de 25g de NaCl em 100 mL de água	Dissolve todo o sólido adicionado e ainda há a possibilidade de dissolver mais (35,7-25=10,7 g de sal ainda podem ser adicionadas). SOLUÇÃO INSATURADA a essa temperatura
Adição de 35,7g de NaCl em 100 mL de água	Dissolve todo o sólido adicionado e há um equilíbrio de tal forma que qualquer quantidade a mais não solubiliza. SOLUÇÃO SATURADA a essa temperatura
Adição de 40g de NaCl em 100 mL de água	Dissolve parte do sólido, atinge a saturação, e a restante forma corpo de fundo. SOLUÇÃO SATURADA COM CORPO DE FUNDO a essa temperatura.

O processo oposto à dissolução é a cristalização, quando as partículas de soluto presentes na solução colidem com a superfície do sólido que está sendo dissolvido e se religam a ele. Portanto, em uma solução em contato com um soluto não dissolvido dois processos opostos ocorrem:

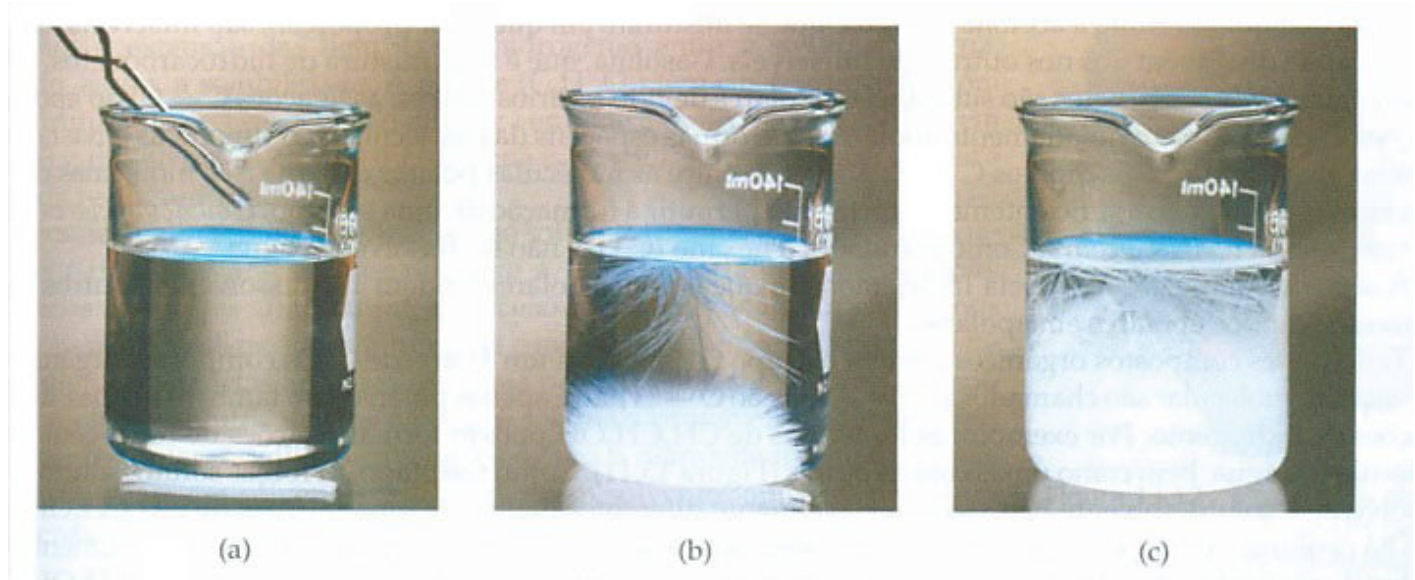


Quando as velocidades desses dois processos opostos se igualam o equilíbrio é atingido e a solução encontra-se saturada.

Esse equilíbrio é influenciado pela temperatura e observamos tal fato no caso de soluções supersaturadas; é muito mais fácil dissolver acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) em água a altas temperaturas do que a baixas temperaturas. Quando uma solução saturada de acetato de sódio é preparada a uma temperatura alta e daí resfriada lentamente, todo o soluto pode permanecer dissolvido apesar de a solubilidade diminuir à medida que a temperatura for

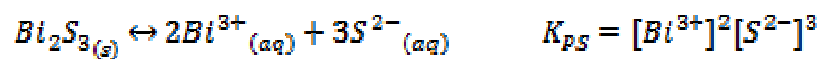
reduzida. Como o soluto em uma solução supersaturada está presente em concentração mais alta que a de equilíbrio, as soluções supersaturadas são instáveis e qualquer alteração no sistema precipita o soluto em excesso, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - (a) Quando um "cristal semente" de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ é adicionado, o excesso de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ cristaliza-se na solução, como apresentado em (b) e (c).



Fonte: <http://www.proenc.iq.unesp.br/index.php/quimica/200-solucoes-supersat>

A partir das concentrações dos íons é possível determinar a classificação da solução com o auxílio do **produto de solubilidade (K_{PS})**, a constante de um equilíbrio de solubilidade entre um sólido e sua forma dissolvida. Vamos usar o sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) como exemplo para melhor entender:



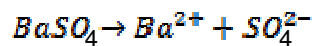
Bi_2S_3 não é considerado na expressão, pois é um sólido puro. Portanto, observamos que o produto de solubilidade é utilizado como qualquer outra constante de equilíbrio. CONTUDO, o produto de solubilidade é geralmente significativo apenas para sais pouco solúveis. A Figura 4 traz o exemplo de alguns compostos e seus respectivos K_{PS} .

Figura 4 – Lista de alguns K_{ps} de acordo com cada composto

<u>Composto</u>	Fórmula	K_{ps}
Hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃	1,0 x 10 ⁻³³
Sulfeto de antimônio	Sb ₂ S ₃	1,7 x 10 ⁻⁹³
Carbonato de bário	BaCO ₃	8,1 x 10 ⁻⁹
Fluoreto de bário	BaF ₂	1,7 x 10 ⁻⁶
Sulfato de bário	BaSO ₄	1,1 x 10 ⁻¹⁰
Sulfeto de bismuto	Bi ₂ S ₃	1,0 x 10 ⁻⁹⁷
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	8,7 x 10 ⁻⁹
Fluoreto de cálcio	CaF ₂	4,0 x 10 ⁻¹¹
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	5,5 x 10 ⁻⁶

Fonte: Atkins & Jones, 2006.

Os valores K_{PS} da Figura 4 são muito pequenos (10⁻⁶, 10⁻⁹ etc.), já que o produto de solubilidade é a multiplicação das concentrações dos íons dissolvidos. Esses valores mostram que a porcentagem de íons dissolvidos é extremamente pequena, ou seja, a solubilidade é muito baixa. Vamos confirmar:



$$K_{PS} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Considerando que Ba²⁺ e SO₄²⁻ dissolvem-se na mesma proporção podemos representar ambas as concentrações por “X”:

$$K_{PS} = X \cdot X = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$\therefore X = \sqrt[3]{1,1 \times 10^{-10}} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = [Ba^{2+}] =$$

Mas porque alguns sais (como o BaSO₄ e o Bi₂S₃) **são tão pouco solúveis** e o NaCl (sal de cozinha) é **TÃO solúvel???**



Existem alguns fatores que influenciam na solubilidade das substâncias, tais como:

- a. **TEMPERATURA:** Para entender o efeito da temperatura precisamos saber qual a dependência que a dissolução tem com o efeito térmico. Se a dissolução é endotérmica, o aumento da temperatura favorece, portanto aumenta a solubilidade. Já no caso em que a dissolução é exotérmica, o aumento da temperatura prejudica a solubilização. A maioria dos compostos apresenta comportamento endotérmico de dissolução, mas para alguns esse efeito será mais acentuado que para outros.

- b. **EFEITO DO ÍON COMUM:** Quando aumentamos a concentração de um dos íons envolvidos no equilíbrio entre uma solução saturada e um sólido, o equilíbrio se desloca, como previsto pelo princípio de Le Chatelier, de modo a reduzir a modificação imposta. Portanto, observando a Equação de dissociação do BaSO_4 ao acrescentarmos Ba^{2+} ou SO_4^{2-} à solução deslocaremos o equilíbrio para formação de BaSO_4 , diminuindo a solubilidade. Tal efeito é muito utilizado quando se deseja precipitar íons de um sal pouco solúvel, por exemplo, na remoção de metais pesados das águas residuais (chumbo e mercúrio).

- c. **POLARIDADE:** Na maioria dos casos, os solutos se dissolvem em solventes com polaridade semelhante. “Semelhante dissolve semelhante”, logo soluto polar dissolve-se melhor em solvente polar.

- d. **PRESSÃO:** Tem efeito observado apenas na solubilidade de um gás em um líquido. Quando a pressão é aplicada a um gás que está acima da superfície de um solvente, o gás se moverá para o solvente e ocupará espaços entre as partículas desse. A Lei de Henry rege essa solubilização.

- e. **NATUREZA DO SOLUTO E DO SOLVENTE:** os tipos de solvente e de soluto envolvidos na solução influenciam a dissolução.

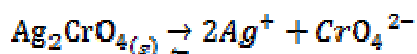
- f. **pH:** o pH altera a solubilidade das substâncias como consequência da alteração na concentração de um dos íons ou de ambos, por reações com o H^+ ou OH^- do meio. Por isso, os hidróxidos pouco solúveis dos metais de transição e os sais derivados de ácidos fracos como carbonatos, fosfatos, cromatos, entre outros têm a solubilidade aumentada em meio ácido.

EXEMPLO 1: Calcular a solubilidade do cromato de prata (Ag_2CrO_4) de $K_{PS}=2,0 \times 10^{-12}$:

- a) Em água
- b) Em solução de nitrato de prata (AgNO_3) 0,010 mol/L.

RESOLUÇÃO:

- a) A reação de dissociação do cromato de prata é dada a seguir



Pelos coeficientes estequiométricos e supondo a concentração de referencia "s", temos:

$$[\text{Ag}^+]=2s \text{ e } [\text{CrO}_4^{2-}]=s$$

Como o coeficiente estequiométrico do CrO_4^{2-} é igual a 1, sua concentração será igual à de referencia.

$$\text{E o } K_{PS}=[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$K_{PS}=(2s)^2(s) \rightarrow K_{PS}=4s^3$$

Sabendo o valor de K_{PS} ($2,0 \times 10^{-12}$), que foi fornecido pelo exercício, podemos obter o valor de s, consequentemente, as concentrações de cada íon,

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-12}}{4}}$$

$$s=7,94 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- b) Agora o soluto é adicionado em uma solução de nitrato de prata. O AgNO_3 apresenta alta solubilidade, portanto consideramos sua dissociação completa ou seja: $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$. Logo, as concentrações dos íons Ag^+ e NO_3^- é igual a

concentração do AgNO_3 (0,010 mol/L).

Agora, a solução é formada por: íons Ag^+ e CrO_4^{2-} oriundos do soluto (Ag_2CrO_4) e íons Ag^+ e NO_3^- oriundos do AgNO_3 . Logo, existem duas fontes de íons Ag^+ e as concentrações de cada íon serão as seguintes:

$$[\text{NO}_3^-] = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = (2s+0,010) \text{ mol/L}$$

De acordo com o princípio de Le Chatelier, a presença do íon comum (Ag^+ oriundo do AgNO_3) desloca o equilíbrio do cromato de prata (Ag_2CrO_4) para o lado do reagente. Quando uma espécie é adicionada ao sistema o equilíbrio é deslocado para o lado contrário, visando diminuir o efeito da adição, ou seja, diminuir a concentração de Ag^+ no sistema utilizando-o para produzir mais Ag_2CrO_4 . Assim sendo, a solubilidade do cromato de prata na solução de AgNO_3 (na presença do íon comum Ag^+) deve ser menor que $7,94 \times 10^{-5}$ mol/L (solubilidade em água sem a presença de íons comuns à mesma temperatura).

Como o cromato de prata é um soluto pouco solúvel e o nitrato de prata, ao contrário, apresenta alta solubilidade, é razoável fazer a aproximação $[\text{Ag}^+] \approx 0,010$ mol/L. E, portanto, o cálculo do K_{PS} torna-se:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$K_{\text{PS}} = (0,010)^2 (s) \rightarrow 2,0 \times 10^{-12} = (0,010)^2 (s)$$

$$s = \frac{2,0 \times 10^{-12}}{10^{-4}}$$

$$s = 2,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Para verificar a aproximação pode-se verificar a representatividade de “s” sob 0,010 mol/L:

$$\frac{0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{(2 \times 2,0 \times 10^{-8}) \text{ mol/L}} - 100\% - X$$

$$X = 4 \times 10^{-4}\%$$

A porcentagem é realmente pouco significativa, portanto a aproximação é justa.

1. Prevendo a precipitação

Em alguns casos é importante saber em que momento a precipitação começará, quando se deseja obter, por exemplo, um íon específico em determinada precipitação. Para fazer essa previsão precisaremos do K_{PS} , produto de solubilidade, e do Q_{PS} , quociente da reação. O K_{PS} indica o limite de saturação em determinada temperatura, utilizamos seu valor conhecido para obter a concentração máxima que pode ser inserida em determinado sistema para que se atinja o equilíbrio. Já o Q_{PS} faz uma análise da real situação do sistema, considera as concentrações que se tem ou que se deseja inserir no sistema e a comparação do Q_{PS} obtido com o K_{PS} indica a situação do sistema.

$$K_{PS}=[A^+]_{sat} \cdot [B^-]_{sat}$$

$$Q_{PS}=[A^+] \cdot [B^-]$$

Quadro 2 – Comparativo de Q_{PS} e K_{PS} para previsão de precipitação

$[A^+] \cdot [B^-] = Q_{PS}$	
À determinada temperatura	
$Q_{PS} < K_{PS}$	Solução insaturada
$Q_{PS} = K_{PS}$	Solução saturada
$Q_{PS} > K_{PS}$	Solução saturada com corpo de fundo

2. Precipitação seletiva

Outra aplicação do conceito de equilíbrio de solubilidade é a precipitação seletiva que permite a separação de cátions diferentes em uma solução pela adição de um sal solúvel contendo um ânion com o qual eles formem sais insolúveis. Em resumo, uma mistura de íons em solução pode ser separada pela adição de um ânion com o qual eles formam sais de diferentes solubilidades. Para tal é importante que os sais formados tenham solubilidades bem diferentes.

EXEMPLO 2: Precipitação do íon Magnésio da água do mar pela adição de íon hidróxido.

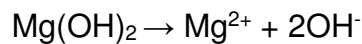
A água do mar é uma mistura de muitos íons diferentes, portanto há outros cátions (X^{n+}) além do Mg^{2+} . As concentrações individuais e as solubilidades relativas dos hidróxidos dos cátions, $X(OH)_n$, determinará qual cátion precipitará primeiro após a adição de certa quantidade de hidróxido.

Uma amostra de água do mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: 0,050 mol/L de $Mg^{2+(aq)}$ e 0,010 mol/L de $Ca^{2+(aq)}$. Considere K_{PS} $Mg(OH)_2=1,1 \times 10^{-11}$ e K_{PS} $Ca(OH)_2=5,5 \times 10^{-6}$.

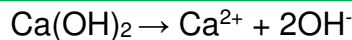
RESOLUÇÃO:

Um sal começa a precipitar quando as concentrações de seus íons são tais que Q_{PS} é maior que K_{PS} . As concentrações dos cátions já são conhecidas, precisamos então descobrir as concentrações de OH^- necessárias para precipitar cada um dos sais e descobrir qual precipitará primeiro. Como desejamos conhecer a quantidade de OH^- que precipita o sal, ou seja, acima do ponto de saturação, utilizamos o K_{PS} , pois ele indica o limite.

Equação de dissociação de cada sal e fórmula de K_{PS} :



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



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

i) Cálculo da $[OH^-]$ para precipitar o Mg^{2+} :

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

$$1,1 \times 10^{-11} = (0,050 \text{ mol/L}).[OH^-]^2$$

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

ii) Cálculo da $[OH^-]$ para precipitar o Ca^{2+} :

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

$$5,5 \times 10^{-6} = (0,010 \text{ mol/L}).[OH^{-}]^2$$

$$\text{Logo, } [OH^{-}] = 0,023 \text{ mol/L}$$

Portanto, a uma concentração de hidróxido de $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L podemos observar o início da precipitação. Sendo o $Mg(OH)_2$ o primeiro a precipitar e somente após a total precipitação desse sal é que começará a precipitação de $Ca(OH)_2$, após atingida a concentração mínima de hidróxido necessária para tal.

3. Exercícios de fixação

- 1) (TEIXEIRA – IFRJ) O K_{PS} do $PbCl_2$ é $1,7 \times 10^{-5}$. Calcule a solubilidade molar do composto.
- 2) (TEIXEIRA – IFRJ) Haverá a precipitação de $PbCl_2$ se 10,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ a 0,0010 mol/L forem misturados com 5,0 mL de HCl a 0,015 mol/L?
- 3) (COSTA, USP) A solubilidade molar do Ag_2CrO_4 é $6,5 \times 10^{-5}$ M, determine o valor do K_{PS} .
- 4) (COSTA, USP) Haverá formação de precipitado quando 200 mL de $AgNO_3$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e 900 mL de KCl $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L forem misturados? Dados: $K_{PS} AgCl = 1,6 \times 10^{-10}$

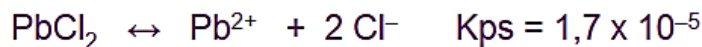
Respostas:

1) $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

2) Não ocorre precipitação.

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{C \cdot V}{V_t} = \frac{0,0010 \cdot 10}{15} = 6,67 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C \cdot V}{V_t} = \frac{0,015 \cdot 5}{15} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$PI = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

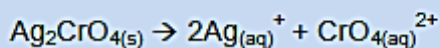
$$PI = 1,7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

não ocorre precipitação

$$PI < K_{ps}$$

3) $K_{PS} = 1,1 \times 10^{-12}$

A reação envolvida é:



Chamando a solubilidade molar de S, se forem adicionados S mols do dicromato de prata serão formados 2S mols de Ag^+ e S mols de CrO_4^{2-} . Como S é a quantidade que precisamos adicionar para que $Q = K$, temos que:

$$K_{ps} = (2S)^2 \times S = 1,1 \times 10^{-12}$$

4) Não haverá formação de precipitado.

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

$$10^{-4} = (n_{\text{AgNO}_3})/0,2 \rightarrow n_{\text{AgNO}_3} = 0,2 \times 10^{-4} \text{ mols de Ag}^+ \rightarrow M_{\text{Ag}^+} = 0,18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$10^{-6} = (n_{\text{KCl}})/0,9 \rightarrow n_{\text{KCl}} = 0,9 \times 10^{-6} \text{ mols de Cl}^- \rightarrow M_{\text{Cl}^-} = 0,81 \times 10^{-6}$$

Calculando o Q:

$$Q = 0,18 \times 10^{-4} \times 0,81 \times 10^{-6} = 1,49 \times 10^{-11}$$

Como $Q < K_{ps}$, não haverá formação de precipitado.

Referências Bibliográficas

NUNES, V. Equilíbrio de Solubilidade. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa – Departamento de Engenharia Química e do Ambiente. 2010. Disponível em: <<https://slideplayer.com.br/slide/283064/>>. Acesso em: jun 2019

AUCÉLIO, R. Q. ; TEIXEIRA, L. R. S. Solubilidade. [s.d.]. Disponível em : <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_solubilidade.pdf>. Acesso em: jun 2019

TEIXEIRA, A. M. S. Equilíbrio em Sistemas Heterogêneos: (sólido – líquido) Equilíbrio de precipitação. Instituto Federal do Rio de Janeiro. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/48500704/equilibrio-de-solubilidade>>. Acesso em: jun 2019

OLIVEIRA, I. M. F.; SILVA, M. J. S. F.; TÓFANI, S. F. B. Fatores que afetam a solubilidade dos precipitados. Universidade Federal de Minas Gerais – ICEX – Departamento de Química. 2009. Disponível em: <http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/05/FQAnalitica_Aula11.pdf>. Acesso em: jun 2019

SOLUÇÕES saturadas e solubilidade. PROENC – Instituto de Química. Disponível em: <<http://www.proenc.iq.unesp.br/index.php/quimica/200-solucoes-supersat>>. Acesso em: jun 2019

COSTA, V. Soluções, equilíbrios e solubilidade. Universidade de São Paulo (USP). [s.d.]. Disponível em: <<http://www.cmr.poli.usp.br/resumos/QFL2129%20-%20Solu%C3%A7%C3%B5es,%20equil%C3%ADbrios%20e%20solubilidade.pdf>>. Acesso em: jun 2019

HONÓRIO, K. M. Equilíbrio Químico 2. Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo (EACH). 2017. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4112536/mod_resource/content/1/Aula-Equilibrio-2017-parte-2-fim.pdf>. Acesso em: jun 2019

ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.