

Equilíbrio de solubilidade

Gabriel Braun



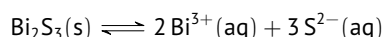
3J.1	Os equilíbrios de solubilidade	1
3J.1a	O produto de solubilidade	1
3J.1b	O efeito do íon comum	1
3J.1c	A solubilidade e o pH	2
3J.1d	A formação de íons complexos	3
3J.2	A precipitação	4
3J.2a	A predição da precipitação	4
3J.2b	A precipitação seletiva	5
3J.2c	A dissolução de precipitados	5
3J.2d	A análise qualitativa	6

3J.1 Os equilíbrios de solubilidade

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

3J.1a O produto de solubilidade

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



Com constante de equilíbrio:

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

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

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

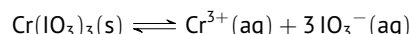
EX. 3J.1 Cálculo da solubilidade molar a partir do produto de solubilidade

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

Dados

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

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

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

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

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

Etapa 4. Calcule a solubilidade molar.

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

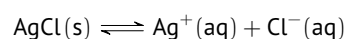
$$s = \left(\frac{3 \times 10^{-8}}{27} \right)^{1/4} = 5,7 \text{ mM}$$

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

3J.1b O efeito do íon comum

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

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



Experimentalmente, $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$, a 25 °C, e a solubilidade molar do AgCl em água é 13 –M. Quando cloreto de sódio é adicionado à solução, a concentração de íons Cl^{-} aumenta. Para que

a constante de equilíbrio mantenha o seu valor, a concentração de íons Ag^+ deve decrescer. Como existe, agora, menos Ag^+ em solução, a solubilidade de AgCl é menor em uma solução de NaCl do que em água pura. Um efeito semelhante ocorre quando dois sais que têm um íon em comum são misturados.

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

PONTO PARA PENSAR

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

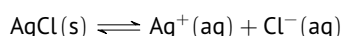
EX. 3J.2 Cálculo da solubilidade quando há íon comum

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

Dados

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

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

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

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

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

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

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

Etapa 5. Calcule a solubilidade molar.

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

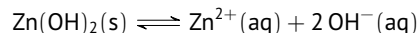
$$s = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-4}} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

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

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

3J.1c A solubilidade e o pH

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



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

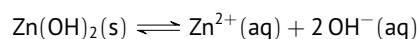
EX. 3J.3 Cálculo da solubilidade de um hidróxido em um determinado pH

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

Dados

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

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 2. Calcule a concentração de OH^- .

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

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

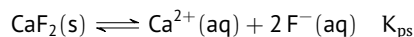
$$\text{De } K_{\text{ps}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

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

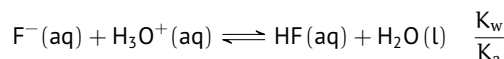
Etapa 4. Calcule a solubilidade molar.

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

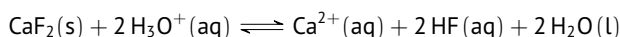
Muitos precipitados podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido. Por exemplo, em uma solução saturada de fluoreto de cálcio, CaF_2 sólido está em equilíbrio com seus íons:



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



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



com constante de equilíbrio

$$K = \frac{K_{\text{ps}} K_w}{K_a}$$

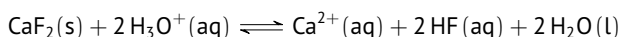
EX. 3J.4 Cálculo da solubilidade

Calcule a solubilidade do CaF_2 em uma solução tamponada em $\text{pH} = 3$.

Dados

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

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



Etapa 2. Calcule a constante de equilíbrio.

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

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

Etapa 3. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

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

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

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

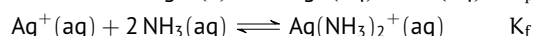
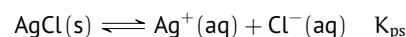
$$K = \frac{s \times (2s)^2}{(1 \times 10^{-3})^2} = (4 \times 10^6) \times s^3$$

Etapa 5. Calcule a solubilidade molar.

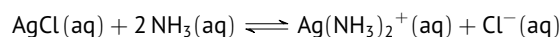
$$\text{De } s = (K/4 \times 10^6)^{1/3}$$

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

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



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



possui constante de equilíbrio

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

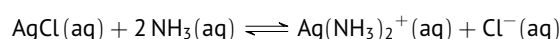
EX. 3J.5 Cálculo da solubilidade quando há formação de complexo

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

Dados

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

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



Etapa 2. Calcule a constante de equilíbrio.

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

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

Etapa 3. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

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

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

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

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

Etapa 5. Calcule a solubilidade molar.

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

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

3J.1d A formação de íons complexos

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

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

3J.2 A precipitação

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

3J.2a A predição da precipitação

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

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

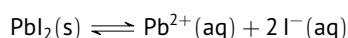
EX. 3J.6 Predição da formação de precipitado quando duas soluções são misturadas

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

Dados

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

Etapa 1. Escreva o equilíbrio de solubilidade do PbI_2 .



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

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

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

Etapa 3. Verifique se ocorre precipitação.

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

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

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

EX. 3J.7 Cálculo da concentração no equilíbrio quando há formação de precipitado

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

Calcule a concentração de fluoreto no equilíbrio.

Dados

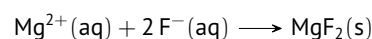
- $K_{ps}(\text{MgF}_2) = 6,4 \times 10^{-9}$

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

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

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

Etapa 2. Escreva a reação de precipitação.



Etapa 3. Verifique se ocorre precipitação.

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

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

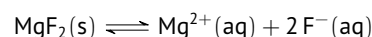
Como $Q_{ps} > K_{ps}$, ocorre precipitação.

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

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

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

Etapa 5. Escreva o equilíbrio de solubilidade.



Etapa 6. Construa a tabela do equilíbrio de solubilização.

	Mg^{2+}	F^{-}
início	0,04	-
reação	+s	+2s
equilíbrio	0,04 + s	2s

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

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

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

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

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

Etapa 9. Calcule a solubilidade molar.

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

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

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

Etapa 10. Calcule a concentração de fluoreto no equilíbrio.

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

3J.2b A precipitação seletiva

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

EX. 3J.8 Precipitação seletiva

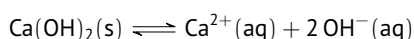
Hidróxido de sódio é adicionado progressivamente a uma amostra contendo 0,01 M em cátions cálcio e 0,001 M em cátions magnésio.

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

Dados

$$\bullet K_{ps}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4 \times 10^{-6} \quad \bullet K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1 \times 10^{-11}$$

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

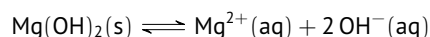


Etapa 2. Calcule $[\text{OH}^-]$ para precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

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

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

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



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

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

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

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

Etapa 5. Determine a faixa de concentração para separação.

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

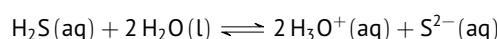
$$1 \times 10^{-4} \text{ M} < [\text{OH}^-] < 0,02 \text{ M}$$

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

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

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

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

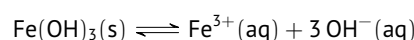


para a esquerda e garante que quase todo o H_2S esteja na forma totalmente protonada e que pouco S^{2-} esteja presente. Contudo, essa pequena quantidade resultará na precipitação de sólidos muito insolúveis na presença dos cátions apropriados.

3J.2c A dissolução de precipitados

Quando um precipitado se forma durante a análise qualitativa dos íons de uma solução, pode ser necessário redissolvê-lo para identificar o cátion ou o ânion. Várias estratégias podem ser usadas.

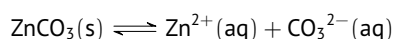
Uma estratégia é remover um dos íons do equilíbrio de solubilidade para que o precipitado continue a dissolver ao buscar inutilmente o equilíbrio. Suponha, por exemplo, que um hidróxido sólido, como o hidróxido de ferro(III), esteja em equilíbrio com seus íons em solução:



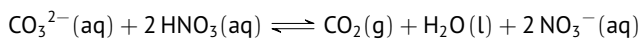
PONTO PARA PENSAR

Os íons prata podem ser dissolvidos a partir de Ag_2O sólido, adicionando-se HNO_3 , mas não HCl . Por que o HCl não pode ser usado?

Muitos precipitados de carbonatos, sulfitos e sulfetos podem ser dissolvidos por adição de ácido, porque os ânions reagem com o ácido para formar um gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, ZnCO_3 sólido está em equilíbrio com seus íons:

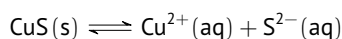


Os íons CO_3^{2-} reagem com ácido para formar CO_2 :

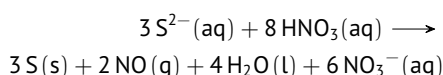


A dissolução de carbonatos por ácido é um resultado indesejado da chuva ácida, que já danificou muitos monumentos históricos de mármore e de pedra calcária — o mármore e a pedra calcária são formas de carbonato de cálcio.

Outro procedimento para remover um íon de uma solução é mudar sua identidade alterando seu estado de oxidação. Os íons de metal em precipitados muito insolúveis de sulfetos de metais pesados podem ser dissolvidos pela oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar. Por exemplo, o sulfeto de cobre(II), CuS , participa do equilíbrio



A adição de ácido nítrico, porém, oxida os íons sulfeto a enxofre elementar:



Essa oxidação complicada remove os íons sulfeto do equilíbrio e os íons Cu^{2+} se dissolvem na forma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Alguns precipitados dissolvem quando a temperatura é alterada, porque a constante de solubilidade depende da temperatura. Essa estratégia é usada para purificar precipitados em um processo chamado de recristalização. A mistura é aquecida para dissolver o sólido e filtrada para remover impurezas insolúveis. Quando a temperatura cai, o sólido precipita novamente e é removido da solução por uma segunda filtração. A formação de íons complexos também pode ser usada para dissolver íons de metais.

A solubilidade de um sólido pode ser aumentada pela remoção de um de seus íons da solução. Pode-se usar um ácido para dissolver hidróxidos, sulfetos, sulfitos ou carbonatos precipitados. Alguns sólidos podem ser dissolvidos por alteração da temperatura ou formação de um íon complexo.

3J.2d A análise qualitativa

A formação de complexos, a precipitação seletiva e o controle do pH de uma solução desempenham um papel importante na análise qualitativa de misturas. Existem muitos esquemas diferentes de análise, mas eles seguem os mesmos princípios gerais. A discussão a seguir ilustra um procedimento simples para a identificação de cinco cátions em laboratório.

Imagine uma solução contendo os íons chumbo(II), mercúrio(I), prata, cobre(II) e zinco. Os cloretos são geralmente solúveis, logo a adição de ácido clorídrico à mistura de sais só provoca a precipitação de alguns cloretos. O cloreto de prata e o cloreto de mercúrio(I) são insolúveis e precipitam. Os íons hidrônio fornecidos pelo ácido não desempenham papel algum nesta etapa. Eles só acompanham os íons cloreto. Neste ponto, o precipitado pode ser separado da solução com o auxílio de uma centrífuga para compactar o sólido e a posterior decantação da solução. A solução contém, agora, os íons cobre(II) e zinco, e o sólido contém PbCl_2 , Hg_2Cl_2 e AgCl .

Para confirmar a presença de íons Zn^{2+} na solução que permanece após as duas primeiras etapas, adiciona-se H_2S seguido por amônia. A base remove o íon hidrônio do equilíbrio do H_2S e o desloca no sentido dos íons S^{2-} . A maior concentração de íons S^{2-} provoca a precipitação.

A análise qualitativa envolve a separação e a identificação de íons por precipitação seletiva, formação de complexos e controle de pH.

Problemas

3J.01 A solubilidade molar do iodato de chumbo(II), $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ é 40 umol L^{-1} em 25°C .

Assinale a alternativa que mais se aproxima do produto de solubilidade do iodato de chumbo(II).

- A** $1,4 \times 10^{-15}$ **B** $5,1 \times 10^{-15}$ **C** $1,9 \times 10^{-14}$
D $7,0 \times 10^{-14}$ **E** $2,6 \times 10^{-13}$

3J.02 A solubilidade molar do brometo de prata, AgBr é 165 ug L^{-1} em 25°C .

Assinale a alternativa que mais se aproxima do produto de solubilidade do brometo de prata.

- A** $4,5 \times 10^{-15}$ **B** $1,6 \times 10^{-14}$ **C** $5,9 \times 10^{-14}$
D $2,1 \times 10^{-13}$ **E** $7,7 \times 10^{-13}$

3J.03 O produto de solubilidade do sulfato de prata, Ag_2SO_4 , é $1,4 \times 10^{-5}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do sal.

- A** 10 mmol L^{-1} **B** 15 mmol L^{-1} **C** 22 mmol L^{-1}
D 31 mmol L^{-1} **E** 44 mmol L^{-1}

3J.04 O produto de solubilidade do fluoreto de chumbo(II), PbF_2 , é $3,7 \times 10^{-8}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do sal.

- A** $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$ **B** $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ **C** $2,1 \text{ mmol L}^{-1}$
D $2,7 \text{ mmol L}^{-1}$ **E** $3,4 \text{ mmol L}^{-1}$

3J.05 Considere uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cálcio, CaCl_2 .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do carbonato de cálcio, CaCO_3 , nessa solução.

- A** 19 nmol L^{-1} **B** 29 nmol L^{-1} **C** 44 nmol L^{-1}
D 67 nmol L^{-1} **E** 103 nmol L^{-1}

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3) = 8,70 \times 10^{-9}$

3J.06 Considere uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de brometo de cálcio, CaBr_2 .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do brometo de prata, AgBr , nessa solução.

- A** $2,2 \text{ pmol L}^{-1}$ **B** $2,9 \text{ pmol L}^{-1}$ **C** $3,8 \text{ pmol L}^{-1}$
D 5 pmol L^{-1} **E** $6,6 \text{ pmol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{AgBr}) = 7,70 \times 10^{-13}$

3J.07 Considere uma solução 3 mmol L^{-1} de nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do carbonato de magnésio, MgCO_3 nessa solução.

- A** 2 mmol L^{-1} **B** $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ **C** $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$
D 4 mmol L^{-1} **E** 5 mmol L^{-1}

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{MgCO}_3) = 1,00 \times 10^{-5}$

3J.08 Considere uma solução $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloreto de potássio, KCl .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do cloreto de cobre(I), CuCl nessa solução.

- A** $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ **B** $0,31 \text{ mmol L}^{-1}$ **C** $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$
D $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ **E** $0,63 \text{ mmol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{CuCl}) = 1,00 \times 10^{-6}$

3J.09 Considere soluções aquosas dos sais a seguir.

1. BaSO_4 2. PbCl_2 3. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 4. CaCO_3

Assinale a alternativa que relaciona as soluções cuja solubilidade aumenta com a diminuição do pH.

- A** 1 e 3 **B** 1 e 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3J.10 Considere soluções aquosas dos sais a seguir.

1. CuI 2. Ag_2SO_4 3. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 4. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Assinale a alternativa que relaciona as soluções cuja solubilidade aumenta com a diminuição do pH.

- A** 2 e 3 **B** 2 e 4 **C** 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3J.11 Considere uma solução tamponada em pH 6.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do hidróxido de zinco, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nessa solução.

- A** $0,062 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,083 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,11 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 2,00 \times 10^{-17}$

3J.12 Considere uma solução tamponada em pH 7.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ nessa solução.

- A** $0,83 \text{ pmol L}^{-1}$ **B** 1 pmol L^{-1} **C** $1,2 \text{ pmol L}^{-1}$
D $1,4 \text{ pmol L}^{-1}$ **E** $1,7 \text{ pmol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,00 \times 10^{-33}$

3J.13 **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do hidróxido de ferro(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em água destilada.

- A** $8,9 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$ **B** $4,2 \times 10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$
C $2,0 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ **D** $9,5 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$
E $4,5 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,00 \times 10^{-39}$

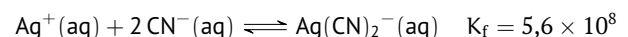
3J.14 **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da solubilidade molar do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ em água destilada.

- A** $7,7 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ **B** $2,8 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$
C $1,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ **D** $3,6 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
E $1,3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,00 \times 10^{-33}$

3J.15 Quando cianeto é adicionado à uma solução que contém íons prata, ocorre a formação do complexo de coordenação:



Considere uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cianeto de potássio, KCN .

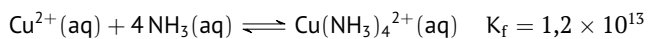
Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade do brometo de prata nessa solução.

- A** $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$ **B** $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ **C** 2 mmol L^{-1}
D $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ **E** $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$

Dados

- $K_{\text{ps}}(\text{AgBr}) = 7,70 \times 10^{-13}$

3J.16 Quando amônia é adicionada à uma solução que contém íons cobre, ocorre a formação do complexo de coordenação:



Considere uma solução $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ de amônia.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade do sulfeto de cobre(II) nessa solução.

- A** $5,7 \text{ pmol L}^{-1}$ **B** $7,7 \text{ pmol L}^{-1}$ **C** 10 pmol L^{-1}
D 14 pmol L^{-1} **E** 19 pmol L^{-1}

Dados

- $K_{ps}(\text{CuS}) = 1,30 \times 10^{-36}$

3J.17 Considere uma solução de cloreto de sódio, NaCl, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa de nitrato de prata, AgNO_3 , que deve ser adicionada a 100 mL da solução para iniciar a precipitação.

- A** 56 ug **B** 95 ug **C** 160 ug
D 270 ug **E** 455 ug

Dados

- $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,60 \times 10^{-10}$

3J.18 Considere uma solução de nitrato de chumbo(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa de iodeto de potássio, KI, que deve ser adicionada a 25 mL da solução para iniciar a precipitação.

- A** 1,5 mg **B** 2,1 mg **C** 2,8 mg
D 3,7 mg **E** 5 mg

Dados

- $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 1,40 \times 10^{-8}$

3J.19 **Assinale** a alternativa *correta* a respeito da precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de uma solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de níquel(II), NiSO_4 .

- A** Independe do pH.
B Ocorre somente na faixa de pH alcalino.
C Ocorre somente na faixa de pH ácido.
D Não ocorre para $\text{pH} < 6$.
E Ocorre somente para $\text{pH} > 8$.

Dados

- $K_{ps}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 6,50 \times 10^{-18}$

3J.20 **Assinale** a alternativa *correta* a respeito da precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de uma solução 1 mmol L^{-1} de cátions ferro(III).

- A** Independe do pH.
B Ocorre somente na faixa de pH alcalino.
C Ocorre somente na faixa de pH ácido.
D Não ocorre para $\text{pH} < 2$.
E Ocorre somente para $\text{pH} > 11$.

Dados

- $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,00 \times 10^{-39}$

3J.21 Hidróxido de sódio é adicionado progressivamente a uma amostra de água do mar $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em Mg_2^{+} e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Ca_2^{+} .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração do primeiro íon a precipitar que permanece em solução quando o segundo precipita.

- A** $0,37 \text{ nmol L}^{-1}$ **B** $0,47 \text{ nmol L}^{-1}$ **C** $0,59 \text{ nmol L}^{-1}$
D $0,75 \text{ nmol L}^{-1}$ **E** $0,95 \text{ nmol L}^{-1}$

Dados

- $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,10 \times 10^{-11}$
- $K_{ps}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,50 \times 10^{-6}$

3J.22 Sulfato de prata é adicionado progressivamente a uma amostra contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Ba_2^{+} e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Pb_2^{+} .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração do primeiro íon a precipitar que permanece em solução quando o segundo precipita.

- A** 28 umol L^{-1} **B** 44 umol L^{-1} **C** 69 umol L^{-1}
D 108 umol L^{-1} **E** 170 umol L^{-1}

Dados

- $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,10 \times 10^{-10}$
- $K_{ps}(\text{PbSO}_4) = 1,60 \times 10^{-8}$

3J.23 Misturam-se 500 mL de uma solução de AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com 500 mL de outra solução que contém 0,005 mol de NaCl e 0,005 mol de NaBr.

Determine as concentrações molares de Ag^+ , Cl^- e Br^- na solução final em equilíbrio.

Dados

- $K_{ps}(\text{AgBr}) = 7,70 \times 10^{-15}$
- $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,60 \times 10^{-10}$

3J.24 0,1 mol de nitrato de cálcio, 0,1 mol de nitrato de bário e 0,15 mol de sulfato de sódio foram adicionados a um 600 mL de água.

Determine a concentração de Ca^{2+} , Ba^{2+} e SO_4^{2-} no equilíbrio.

Dados

- $K_{ps}(\text{CaSO}_4) = 2,40 \times 10^{-5}$
- $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,10 \times 10^{-10}$

Gabarito: Problemas

3J.01	E	3J.02	E	3J.03	B	3J.04	C	3J.05	C	3J.06	C
3J.07	A	3J.08	D	3J.09	D	3J.10	D	3J.11	E	3J.12	B
3J.13	C	3J.14	C	3J.15	C	3J.16	A	3J.17	D	3J.18	E
3J.19	D	3J.20	D	3J.21	B	3J.22	C				

3J.23 $[\text{Ag}^+] = 3,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ 3J.24 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$