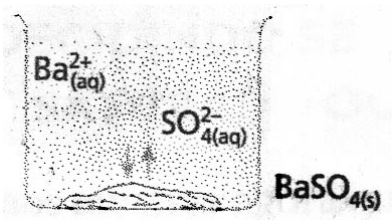
PRODUTO SOLUBILIDADE (KPS)

Até agora trabalhamos as espécies capazes de se dissolver completamente em água. Entretanto temos que saber que existem compostos que apresentam uma solubilidade muito baixa, resultando na formação de precipitados em solução aquosa, mesmo que sejam adicionadas apenas pequenas quantidades destes componentes. Espécies como sulfato de bário ($BaSO_4$), cloreto de prata (AgCl), hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), entre outros, apresentarão baixíssimas solubilidades em água, resultando muitas vezes em sistemas heterogêneos.

Vamos analisar o caso do sulfato de bário:



A imagem representa um sistema em que uma certa quantidade do sal foi adicionada à um Bécher, contendo água. Repare que uma pequena parte se dissolveu, liberando íons em solução aquosa, enquanto a maior parte do sal permanece no estado sólido. Desta forma podemos afirmar que este sistema configura um equilíbrio heterogêneo, o qual pode ser descrito pela reação a seguir:

$$BaSO_{4(s)} \leftrightarrow Ba^{+2}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)}$$

Podemos afirmar que a massa de $BaSO_4$ adicionada inicialmente praticamente não sofrerá nenhuma alteração, uma vez que a solubilidade deste composto em solução aquosa é mínima.

A constante de equilíbrio será dada por:

$$Kc = \frac{[Ba^{+2}].[SO_4^{-2}]}{[BaSO_4]}$$

Sabendo que a concentração de $BaSO_4$ será praticamente constante, podemos destacar que:

$$Kc .[BaSO_4] = [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}]$$

Agora temos o produto de dois fatores constantes, a constante de equilíbrio das concentrações Kc e a concentração de sulfato de bário. Desta forma podemos denominar este produto como Kps, constante de produto solubilidade.

A expressão do produto solubilidade de um sistema é dada em função do produto das concentrações dos produtos da reação, em função de suas concentrações.

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrow Ag^{+1}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \quad . K_{PS} = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

$$Mg(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + 2\,OH^{-}_{(aq)} \; ; K_{PS} = [Mg^{+2}]\,[OH^-]^2$$

$$Ag_3PO_{4(s)} \leftrightarrow 3Ag^{+}_{(aq)} + PO^{-3}_{(aq)} \; ; K_{PS} = [Ag^+]^3\,[PO_4^{-3}]$$

A tabela a seguir mostra os valores das constantes de produto solubilidade de algumas substâncias.

Nome	Fórmula	Produto de solubilidade
Cloreto de chumbo II	$PbC\ell_2$	$2 \cdot 10^{-5}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$9 \cdot 10^{-6}$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-6}$
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$3 \cdot 10^{-9}$
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$
Sulfeto de cádmio	CdS	$8 \cdot 10^{-27}$
Hidróxido de alumínio	$A\ell(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-33}$
Sulfeto de cobre II	CuS	$4 \cdot 10^{-36}$
Hidróxido de ferro III	$Fe(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-40}$
Sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$

PREVISÃO DE SOLUBILIDADE:

Através do Kps podemos prever se haverá precipitação de um determinado composto em solução aquosa.

Vamos adotar o exemplo do sulfeto ferroso (FeS):

$FeS_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$ $\qquad$ $Kps = 5 \,.\, 10^{-18}$

Considere que uma determinada solução aquosa apresentará as seguintes íons:

$[Fe^{2+}_{(aq)}] = 1 \,.\, 10^{-10}$ mol/L

$[S^{2-}_{(aq)}] = 1 \,.\, 10^{-10}$ mol/L

Agora temos que:

$$Kps = [Fe^{+2}].[S^{-2}]$$

Substituindo os valores das concentrações em solução aquosa temos que:

$$Kps = 1.10^{-10} \,.1.10^{-10} = 2 \,.10^{-20}$$

Podemos notar que o produto das concentrações das espécies (simbolizaremos por Q daqui por diante) é menor que o valor do Kps da espécie, indicando portanto uma solução insaturada. Desta forma é possível afirmarmos que não haverá ocorrência de precipitado neste sistema, dado que Q < Kps.

De modo geral podemos destacar que:

$Q = K_{PS}$ solução saturada

$Q < K_{PS} \rightarrow$ solução insaturada

$Q > K_{PS} \rightarrow$ solução saturada com formação de precipitado.

No último caso todo excedente deverá precipitar na forma sólida.

A previsão se solubilidade geralmente está associada ao processo de mistura de soluções. Os íons resultantes em solução podem culminar em uma combinação que configure um composto insolúvel, de modo a formar um precipitado.

Exemplo:

Em um laboratório foram misturas 10 mL de solução 0,2 mol de NaCl com 10 mL de solução 0,2 mol/L de $AgNO_3$, resultando na formação de um precipitado. Indique a substância precipitada.

Neste caso teremos a dissociação de ambas as espécies, dado que os sais utilizados são solúveis.

$NaCl \leftrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$AgNO_3 \leftrightarrow Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Após a mistura, haverá uma dissolução de ambas as espécies. Como ambas estavam na mesma concentração (e apresentavam o mesmo volume) no início do processo, podemos representar esta dissolução (para os dois compostos) através da equação:

$$M_iV_i = M_fV_f$$
$$0,2 . 10 = M_f . 20$$
$$M_f = 0,1 \text{ mol/L.}$$

A mistura destas espécies em solução aquosa nos permite a combinação dos íons Ag^+ e Cl^-, que possibilitam a formação do composto AgCl, cujo Kps = $1,8 . 10^{-10}$.

O equilíbrio pode ser equacionado da seguinte forma:

$AgCl_{(S)} \leftrightarrow Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Desta forma: $Kps = [Ag^+].[Cl^-]$

Ao substituirmos os valores das concentrações destes íons em solução aquosa, teremos que:

$$Q = 0,1 . 0,1 = 1 . 10^{-2}$$

desta forma podemos verificar que Q > Kps, ou seja, este sistema terá a formação de um precipitado de AgCl.

EFEITO DO ÍON COMUM:

Muitas vezes é possível adicionarmos uma solução que contenha um dos íons que já estavam presentes no equilíbrio, consequentemente aumentando sua concentração. Esta mudança na concentração pode implicar na formação de um precipitado.

Exemplo:

Em 10 mL de solução 0,002mol/L de sulfato de cálcio adicionou-se 10 mL nitrato de cálcio 0,2 mol/L. Sabendo que o Kps do $CaSO_4 = 5 . 10^{-5}$, verifique se haverá formação de precipitado.

Neste caso novamente teremos a mistura de soluções distintas, implicando em uma variação do volume do sistema. Desta forma será necessário determinarmos a nova concentração das espécies.

- $CaSO_4$

$$M_iV_i = M_fV_f$$
$$0,002 . 10 = M_f . 20$$
$$M_f = 0,001 \text{ mol/L.}$$

- $Ca(NO_3)_2$

$$M_iV_i = M_fV_f$$
$$0,2 . 10 = M_f . 20$$
$$M_f = 0,1 \text{ mol/L.}$$

Desta forma, antes da adição do nitrato de cálcio tínhamos:

$CaSO_{4(S)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

A adição de um novo composto dispersou mais íons Ca^{2+} em solução aquosa, o que acabou por elevar a concentração desta espécie, enquanto a concentração de $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ permanecerá inalterada.

A nova concentração será a soma das concentrações desta espécie:

$C_f\, Ca^{2+}_{(aq)} = 0,1 + 0,001 = 0,101$ mol/L.

Ao analisarmos o Kps do sistema:

$$Kps = [Ca^{+2}].[SO_4^{-2}]$$

$Q = 0,101 . 0,001 = 1,01 . 10^{-4}$.

podemos perceber que neste momento temos Q > Kps, portanto após a adição de uma solução que continha um íon comum à solução inicial, teremos a precipitação de $CaSO_4$.

EXERCÍCIO RESOLVIDO

01. A solubilidade do Ag_2S em água, a 25ºC é, $3 . 10^{-3}$ mol/L. Determine o valor do K_{PS} desse sal.

$1\, Ag_2S_{(s)} \leftrightarrow 2\, Ag^{+1}_{(aq)} + 1\, S^{-2}_{(aq)}$

Resolução:

1 mol dissolvido → 2 mols 1 mol

Analogamente:

$3 . 10^{-3}$ mol/L gera $6 . 10^{-3}$ mol/L ---- $3 . 10^{-3}$ mol/L

$K_{PS} = [Ag^+]^2 . [S^{-2}] \rightarrow K_{PS} = (6 . 10^{-3})^2 . (3 . 10^{-3}) \rightarrow K_{PS} = 36 . 10^{-6} . 3 . 10^{-3}$

$K_{PS} = 108 . 10^{-9} \rightarrow$ **$K_{PS} = 1,08 . 10^{-7}$**

02. Sabendo-se que a base $Mg(OH)_2$ apresenta $K_{PS} = 3,2 . 10^{-11}$ quando dissolvida em água, a uma temperatura T, determine:

a) A solubilidade da base, me mol/L;

b) A solubilidade da base, em g/L;

c) O pH da solução saturada dessa base considerando $K_W = 10^{-14}$.

Resolução:

a) Montando-se a equação, seguida da proporção em mols e da expressão do K_{PS}, vem:

$1\, Mg(OH)_{2(s)} \leftrightarrow 1\, Mg^{+2}_{(aq)} + 2\, OH^-_{(aq)}$

1 mol dissolvido → 1 mol 2 mols

desta forma:

x mol/L → x mol/L ____ 2 x mol/L

$K_{PS} = [Mg^{+2}]\,[OH^-]^2 \rightarrow K_{PS} = (x)\,(2x)^2$

$x . (2x)^2 = 3,2 . 10^{-11}$

$4x^3 = 32 . 10^{-12}$

$x^3 = 8 . 10^{-12}$

$x = \sqrt{8 . 10^{-12}}$

$x = 2 . 10^{-4}$ mol/L (representa a quantidade de base que se dissolveu apenas**)** → Mais usual em mol/L

b) Sendo a massa molar (mol) do $Mg(OH)_2$ = 58 g, vem:

$x = 2 . 10^{-4} . 58 g/L \rightarrow x = 11610^{-4}$ g/L → **$x = 1,16 . 10^{-2}$ g/L**

c) $[OH^-] = 2x \rightarrow [OH^-] = 2 . 2 . 10^{-4} \rightarrow [OH^-] = 4 . 10^{-4}$ mol/L; pOH = - log $[OH^-]$

$pOH = - \log 4 . 10^{-4} \rightarrow pOH = - \log 2^2 . 10^{-4} \rightarrow pOH = 4 - 2 \log 2$; ($\log 2 = 0,3$)

$pOH = 4 - 0,6 \rightarrow pOH = 3,6 \rightarrow pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 14 - 3,4 \rightarrow pH = 10,6$

03. 50.0 mL de uma solução contendo $3.0x10^{-5}$ moL de $BaCl_2$ por litro são misturados com 100.0 mL de uma solução contendo $4.5x10^{-5}$ moL de Na_2SO_4 por litro. Calcule:

a) a quantidade de Bário em mols precipitada como $BaSO_4$

b) o percentual de Bário que será precipitado

Dados: Kps $BaSO_4 = 1.25 \times 10^{-10}$

Resolução:

a)Cálculo das concentrações de $BaCl_2$ e Na_2SO_4 após a diluição:

Para o $BaCl_2$

Ci . Vi = Cf . Vf

$3.10^{-5}.50 = Cf . 150$

$Cf = 10^{-5}$ mol/L

Para o Na_2SO_4

Ci . Vi = Cf . Vf

$4,5.10^{-5}.100 = Cf. 150$

$Cf = 3.10^{-5}$ mol/L

Cálculo da quantidade de bário que será precipitada:

	$BaSO_{4(s)}$	$\leftrightarrow$	$Ba^{2+}_{(aq)}$	+	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
I	0		1.10^{-5}		3.10^{-5}
R	+x		x		x
E	x		1.10^{-5}-x		3.10^{-5}-x

$Kps = [Ba^{2+}].[SO_4^{2-}]$

$1,25.10^{-10} = (1.10^{-5} - x) . (3.10^{-5} - x)$

$x^2 - 4.10^{-5} x + 1,75.10^{-10} = 0$

$x = 5.10^{-6}$ mol/L

5.10^{-6} mol — 1000 ml

x — 150ml

$x = 7,5.10^{-7}$ mol de bário

b) 1.10^{-5} mol/L — 100%

5.10^{-6} mol/L — y

y = 50%

ANOTAÇÕES