

Solubilidade e produto de solubilidade

M.^a Filomena G.F.C. Camões ^a

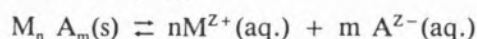
Sendo o acompanhamento de reacções químicas em solução aquosa, situação corrente, é importante saber “a priori” da facilidade de solubilização do maior número possível de solutos. Daí que a solubilidade seja uma das grandezas características, mencionadas no Handbook of Chemistry and Physics. Informação sobre valores de solubilidade pode obter-se também da consulta de tabelas de produto de solubilidade que figuram em inúmeros livros de texto, particularmente de Química Analítica.

Sendo embora grandezas de uso frequente, solubilidade e produto de solubilidade, nem sempre (1), ao serem mencionadas, ou mesmo utilizadas, aparecem definidas de forma correcta. Tanto uma como outro, para o par soluto-solvente a determinada temperatura, são definidos em situação de equilíbrio dinâmico entre as duas fases — solução saturada e precipitado — logo exigindo a presença simultânea de ambas.

Definição I — SOLUBILIDADE — concentração em solução saturada

Solubilidade NÃO É o máximo valor da concentração; podem existir soluções sobre-saturadas.

Definição II — PRODUTO DE SOLUBILIDADE, K_{sp}^o — constante termodinâmica de equilíbrio da reacção iónica heterogénea



$$K_{sp}^o = a_{M^{Z+}}^n \cdot a_{A^{Z-}}^m = \gamma_{\pm}^{n+m} \cdot c_{M^{Z+}}^n \cdot c_{A^{Z-}}^m$$

onde γ_{\pm} representa o coeficiente de actividade médio das espécies, catiónica M^{Z+} e aniónica A^{Z-} presentes nas concentrações $c_{M^{Z+}}$ e $c_{A^{Z-}}$ e com as actividades $a_{M^{Z+}}$ e $a_{A^{Z-}}$, resultantes da dissolução, com dissociação, do soluto $M_n A_m$.

Como valor aproximado desta constante termodinâmica, é muitas vezes utilizada a grandeza K_{sp} , experimentalmente acessível

$$K_{sp} = c_{M^{Z+}}^n \cdot c_{A^{Z-}}^m$$

A aproximação

$$K_{sp}^o \approx K_{sp}$$

é geralmente válida, dado que as soluções de sais fracamente solúveis, sendo diluídas, podem constituir razoável aproximação das soluções ideais, i.e., $\gamma_{\pm} = 1$. No entanto, Produto de Solubilidade NÃO É necessariamente

“O produto das concentrações das espécies iónicas em solução” (1)

ou sequer

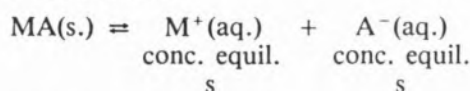
“O produto das concentrações das espécies iónicas em solução, elevadas a um expoente igual ao respectivo

coeficiente estequiométrico”, como erradamente é vulgar encontrar.

A utilização indevida das designações Solubilidade e Produto de Solubilidade para estas e outras grandezas de utilidade prática discutível, que não as acima apresentadas, I e II, só pode conduzir a confusões desnecessárias e a dúvidas, como a que, a título de exemplo, mais adiante se passa a esclarecer.

Solubilidade e Produto de Solubilidade são grandezas relacionáveis em qualquer circunstância, isto é, quer na ausência, quer na presença de iões comuns e/ou outras espécies para além das que resultam do contacto-precipitado/solvente. No entanto, as relações a seguir apresentadas só são válidas no caso de soluções puras do soluto no solvente, em que as espécies iónicas apenas estão presentes na proporção permitida pela estequiometria do composto, isto é, na ausência de iões comuns ou de reacções secundárias em que as espécies M^{Z+} ou A^{Z-} estejam envolvidas.

Exemplo 1) — Solução saturada de sal do tipo MA, de solubilidade s

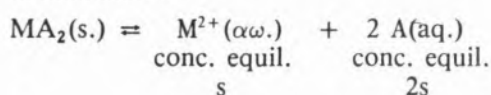


$$K_{sp}^o = a_{M^{+}} \cdot a_{A^{-}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$$

$$K_{sp}^o \approx s^2 = K_{sp}$$

$$s = (K_{sp})^{1/2}$$

Exemplo 2) — a) Solução saturada de sal MA_2 , de solubilidade s

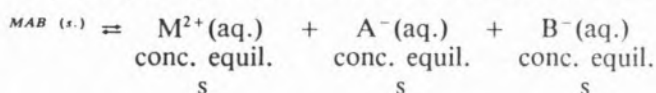


$$K_{sp}^o = a_{M^{2+}} \cdot a_{A^{-}}^2 = \gamma_{\pm}^3 \cdot s \cdot (2s)^2$$

$$K_{sp}^o \approx 4 s^3 = K_{sp}$$

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$$

b) Solução saturada de sal MAB, de solubilidade s



$$K_{sp}^o = a_{M^{2+}} \cdot a_{A^{-}} \cdot a_{B^{-}} = \gamma_{\pm}^3 \cdot s^3$$

$$K_{sp}^o \approx s^3 = K_{sp}$$

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

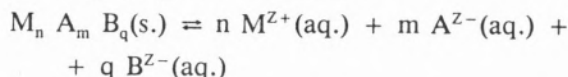
^a CECUL — Faculdade de Ciências. R. Escola Politécnica 58
1294 Lisboa Codex — Portugal.

As relações apresentadas, válidas apenas nas condições específicas são por demais conhecidas, aceites e utilizadas.

Por raciocínio análogo poderia prosseguir-se e encontrar relações para outros sais com diferente estequiometria. Chegar-se-ia à relação geral

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{n^n \cdot m^m \cdot q^q} \right)^{1/n+m+q}$$

para o equilíbrio envolvendo o sal de tipo genérico $M_n A_m B_q$ de solubilidade s



À dúvida que a alguns tem surgido (2), por tentarem, sem resultado, ver no sal MA_2 um caso particular de MAB em que $A=B$, vai-se tentar responder de forma inequívoca.

Eventuais esforços em querer ver no sal MA_2 , onde

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{4} \right)^{1/3}$$

um caso particular de MAB, onde

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

são de facto infrutíferas.

De facto sendo os equilíbrios dinâmicos, a probabilidade de A^- e B^- se encontrarem em solução de M^+ , A^- e B^- , para formarem MAB é inferior à probabilidade de particuloas A^- se encontrarem em solução de M^+ e A^- para formarem MA_2 (3).

Tal pode ser provado invocando relações termodinâmicas do verdadeiro conceito de produto de solubilidade K_{sp}^o , que ao contrário de s e de K_{sp} , não varia pela adição de outros sais (4), e que permite o cálculo da

variação padrão da energia de Gibbs para a reacção de solubilização

$$\Delta_{sol.} G^o = -RT \ln K_{sp}^o$$

Eventuais diferenças

$$\delta \Delta_{sol.} G^o = \Delta_{sol.} G_{MAB}^o - \Delta_{sol.} G_{MA_2}^o$$

são justificadas em termos de contribuições entrópicas, uma vez que

$$\delta \Delta_{sol.} G^o = \delta \Delta_{sol.} H^o - T \delta \Delta_{sol.} S^o$$

e para soluções ideais é $\delta \Delta_{sol.} H^o = 0$

ou seja, o princípio entrópico da individualidade das partículas conduz a que

$$\Delta_{sol.} G_{MA_2}^o = -RT \ln K_{sp(MA_2)}^o \approx -RT \ln K_{sp(MA_2)} = -RT \ln 4 s^3$$

$$\Delta_{sol.} G_{MAB}^o = -RT \ln K_{sp(MAB)}^o \approx -RT \ln K_{sp(MAB)} = -RT \ln s^3$$

$$\delta \Delta_{sol.} G^o = \Delta_{sol.} G_{MAB}^o - \Delta_{sol.} G_{MA_2}^o \approx -RT \ln m^3 + RT \ln 4 m^3 = RT \ln 4$$

que a 25 °C se traduz em

$$\delta \Delta_{sol.} G^o = 3,436 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

REFERÊNCIAS

- (1) Handbook of Chemistry and Physics CRC Press — 56th edition — 1975-1976 — F. 115.
- (2) S. Parthasarathy Chemistry in Britain, 21, 27 (1985).
- (3) M.R. Masson ibid., 21, 244 (1985).
- (4) G. Kortüm Treatise on Electrochemistry Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam — 1965, pg. 163.

COLABORE
COM A
SOCIEDADE

NÃO ATRASE
O PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS