



TRAÇADO RÁPIDO E PRECISO DE DIAGRAMAS DE SOLUBILIDADE

No estudo do equilíbrio químico em solução, e na apresentação compacta de dados sobre o mesmo, é vulgar a utilização de diagramas (1, 2). Um dos problemas que frequentemente se aborda por via gráfica é o da variação da solubilidade por efeito do ião comum, usando-se para tal *diagramas logarítmicos de solubilidade* (1, 3). A construção destes diagramas é simples e, portanto, é de preferir a cálculos numéricos detalhados baseados nas equações

relevantes, os quais podem não ser imediatos e têm de ser, neste caso, repetidos várias vezes a fim se poder tirar conclusões. Nesta nota apresenta-se um processo de fazer o traçado destes diagramas com mais rigor do que o que tem sido vulgarmente usado (1, 3).

Suponha-se um composto insolúvel de fórmula C_cA_a que origine em solução os iões $C^{n+}(aq)$ e $A^{m-}(aq)$ e considere-se a sua dissolução numa solução que contenha já um dos seus iões, por exemplo C^{n+} , com concentração molar $|C^{n+}|_i$ (o índice i refere-se a *inicial*). Fazendo balanços materiais (referidos a $1dm^3$ de solução) do anião ($|A^{m-}| = aS$, em que S representa a solubilidade) e do catião ($|C^{n+}| = |C^{n+}|_i + cS$) e substituindo na expressão do produto de solubilidade, K_{s_0} (4), obtém-se

$$K_{s_0} = (aS)^a (|C^{n+}|_i + cS)^c \quad (1)$$

Esta equação, de grau $a + c$, permite calcular a solubilidade em função do K_{s_0} na presença do ião comum C^{n+} .

Na prática, sucede frequentemente que, sendo a solubilidade pequena, é $|C^{n+}|_i \gg cS$, pelo que a equação anterior surge simplificada para uma versão ($K_{s_0} = (aS)^a |C^{n+}|_i^c$) que permite um cálculo mais fácil da solubilidade em função do K_{s_0} :

$$S = (K_{s_0}/a^a \times |C^{n+}|_i^c)^{1/a} \quad (2)$$

No caso de o ião comum ser o anião A^{m-} a situação é análoga à anterior, obtendo-se semelhantemente as equações

$$K_{s_0} = (|A^{m-}|_i + aS)^a (cS)^c \quad (1a)$$

$$S = (K_{s_0}/c^c \times |A^{m-}|_i^a)^{1/c} \quad (2a)$$

Nos diagramas logarítmicos de solubilidade representa-se $\log S$ (que, como, em geral, é $S < 1M$, é negativo!) em função do «p» (simétrico do logaritmo) da concentração de um dos iões. Seja o catião

C^{n+} o ião escolhido; o diagrama consta neste caso de uma curva $pS = f(pC)$ e vai discutir-se como se pode fazer rapidamente o seu traçado preciso.

Para a dissolução do composto em soluções de concentração de C^{n+} muito elevada relativamente a cS , a equação (2) traduz, com aproximação suficiente, a variação da solubilidade com a concentração inicial de C^{n+} , e, por logaritmização da referida equação, obtém-se

$$\log S = (c/a) pC + (1/a) \log K_{s_0} - \log a \quad (3)$$

Esta equação mostra que, para $|C^{n+}|_i \gg cS$, o diagrama $\log S = f(pC)$ é uma recta de declive (c/a) e ordenada na origem $\{(1/a) \log K_{s_0} - \log a\}$, a recta A da fig. 1.

Na ausência do ião comum, isto, é, para $pC = \infty$, por logaritmização da expressão do produto de solubilidade obtém-se

$$\log S = \log S_0 = \{1/(a+c)\} \log (K_{s_0}/a^a c^c) \quad (4)$$

em que o índice zero em S_0 indica que se está a considerar a solubilidade em solução aquosa pura. Se for $|C^{n+}|_i < cS$ também é, com aproximação suficiente, $\log S = \log S_0$, já que, neste caso, a equação (1) se simplifica, reduzindo-se à expressão do produto de solubilidade. Para $|C^{n+}|_i \ll cS$ o diagrama será, portanto, uma recta horizontal de ordenada na origem $\{1/(a+c)\} \log (K_{s_0}/a^a c^c)$, a recta B da fig. 1.

Para valores de $|C^{n+}|_i$ próximos de cS o diagrama traduz a variação complexa de S com $|C^{n+}|_i$ expressa pela equação (1) e constará de uma curva (C na fig. 1) em que se faz a transição de uma recta para outra. Não se costuma fazer (2, 5) o traçado rigoroso da curva nesta zona dos diagramas logarítmicos de solubilidade (e noutros semelhantes); o método que se segue permite, porém, um traçado rápido e razoavelmente rigoroso do referido troço do diagrama.

Nos pontos com abcissa $pC = p(cS) \pm 1$ o erro cometido na equação (1) ao desprezar $|C^{n+}|_i$ em função de cS , ou o contrário, respectivamente, é de 10%, isto é, praticamente desprezável (cerca de $\pm 0,03$) quando se consideram logaritmos. A transição do diagrama $\log S = f(pC)$ da recta A para

a recta B ocorre, portanto, no intervalo $(p(cS) - 1, p(cS) + 1)$, entre os pontos P_1 e P_2 , e bastará obter estes e mais um ponto da curva C nesta zona para se poder traçar aquela curva com exactidão razoável. Podem obter-se facilmente estes pontos da curva por um processo gráfico, que não exige, portanto, a resolução da equação (1).

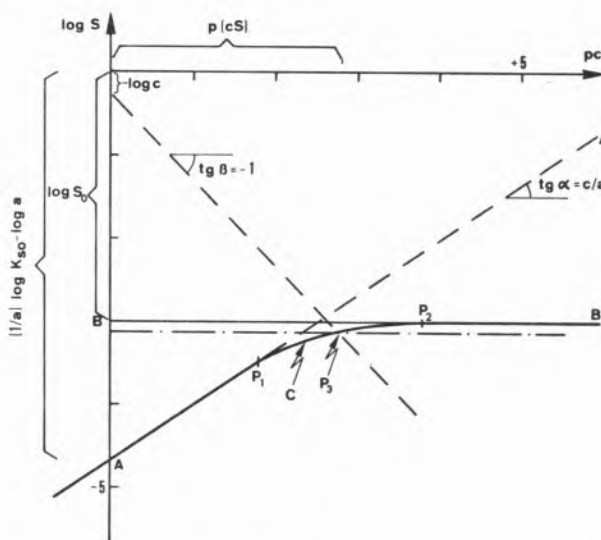


Fig. 1

Diagrama logarítmico de solubilidade $\log S = f(pC)$ do composto C_cA_a . Usou-se C_2A_3 com $K_{s_0} = 1,08 \times 10^{-13} M^5$, donde $S_0 = 10^{-3} M$, $c/a = 2/3$, $(1/a) \log K_{s_0} - \log a = -4,69$ e $\{c/(c+a)\} \log 2 = 0,12$.

Quando $|C^{n+}|_i = cS$ a equação (1) toma a forma $K_{s_0} = 2^c a^a c^c S_{cs}^{a+c}$, (em que o índice cS em S_{cs} indica que a solubilidade se refere a esta concentração de catião) que, após logaritmização e inclusão da definição de S_0 , vem

$$\log S_{cs} = \log S_0 - \{c/(c+a)\} \log 2 \quad (5)$$

A condição $|C^{n+}|_i = cS$ é traduzida, na forma logarítmica, por

$$\log S = -pC - \log c \quad (6)$$

e é representável, no diagrama, por uma recta de declive -1 e ordenada na origem $-\log c$, a traçado na fig. 1. O ponto do diagrama correspondente

a $|C^{n+}|_i = cS$, de coordenadas $(p(cS), \log S_{cs})$, ocorre, portanto, sobre esta recta, a uma distância $\{c/(c+a)\} \log 2$ (ver a expressão 5) abaixo da recta $\log S = \log S_0$ e pode ser obtido facilmente pela intersecção geométrica das rectas (6) e $\log S = \log S_0 - \{c/(c+a)\} \log 2$, esta última a traço-ponto na fig. 1 (ponto P_3). Obtido este ponto podem marcar-se os pontos P_2 e P_1 , sobre as rectas B e A, com abscissas $p(cS) \pm 1$, respectivamente. Marcados estes pontos torna-se fácil completar o diagrama desenhando a curva C.

O diagrama logarítmico de solubilidade em função do «p» da concentração do anião, $\log S = f(pA)$, pode obter-se a partir da equação 2a pela mesma construção. Os dois diagramas são, porém, em geral, diferentes, pois as respectivas rectas A (na fig. 1) têm declives diferentes (exceptua-se o caso em que $a = c$). Este facto é a tradução gráfica de o ião de maior coeficiente estequiométrico na fórmula do composto ter um maior efeito do que o outro na diminuição da solubilidade por efeito do ião-comum.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de um subsídio de investigação (Plano de Investigação PQ3).

BIBLIOGRAFIA

1. Sillen, L. G., «Graphic Presentation of Equilibria Data», em «Treatise on Analytical Chemistry», Ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Vol. 1, Parte 1, Interscience, New York, 1959, p. 277.
2. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium, A Mathematical Approach», Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.
3. Stumm, W. e Morgan, J. J., «Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters», Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 161.
4. Sillen, L. G. e Martell, A. E., «Stability Constants of Metal-Ion Complexes», Special Publ. N.º 17, The Chemical Society, London, 1964, p. XIII.
5. Blackburn, T. R., «Equilibrium, A Chemistry of Solutions», Holt, Rinehart and Wiston, Inc., New York, 1969.

A. A. S. C. MACHADO

Laboratório de Química
Faculdade de Ciências
Porto