

EXPERIMENTO 7

PRODUTO DE SOLUBILIDADE

OBJETIVOS

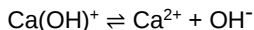
- Entender a relação entre solubilidade molar e produto de solubilidade;
- Medir a solubilidade molar do iodato de cálcio em água pura e determinar o seu produto de solubilidade;
- Verificar o efeito de íon comum pela medida da solubilidade molar do iodato de cálcio em uma solução contendo iodato de potássio.

INTRODUÇÃO

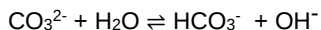
De uma forma geral, a água é um bom solvente para compostos iônicos. No estado sólido, estas substâncias são compostas de íons positivos e negativos ligados entre si em um arranjo rígido, por forças eletrostáticas. Ao se dissolverem em água, estes sólidos dissociam-se, produzindo íons que são mais ou menos livres para circular na solução. Por exemplo, em uma solução saturada de KNO_3 , a solução contém somente íons K^+ e NO_3^- e o sal dissolvido está totalmente dissociado.

Em se tratando de um sal levemente solúvel, as forças entre os íons no sólido são maiores que as correspondentes em sais muito solúveis. Vários sais levemente solúveis, particularmente aqueles formados por elementos de transição, não se dissociam totalmente nos íons presentes no sólido. Eles são capazes de se combinar com uma ou mais moléculas ou íons para produzir espécies mais complexas chamadas íons complexos ou simplesmente complexos.

Por exemplo, uma solução saturada de Ca(OH)_2 contém íons Ca(OH)^+ assim como íons Ca^{2+} e OH^- , como mostrado nos seguintes equilíbrios:

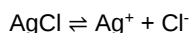


Uma solução saturada de CaCO_3 contém concentrações apreciáveis de HCO_3^- e OH^- bem como de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} . Neste caso, o íon carbonato (CO_3^{2-}) reage com a água para produzir íons bicarbonato e hidroxila, como mostrado pelos equilíbrios:



O comportamento mostrado na equação é típico de vários sais (como carbonatos e fosfatos) nos quais, o ânion pode reagir com a água para formar um ácido que está fracamente dissociado.

Mesmo os sais mais insolúveis dissolvem-se em água em pequeno grau e suas soluções saturadas constituem um equilíbrio dinâmico que pode ser estudado pelos mesmos princípios que se aplicam aos equilíbrios ácido-base. Por exemplo, em uma solução saturada de cloreto de prata, AgCl, existe o equilíbrio:



cujas constante de equilíbrio pode ser escrita como:

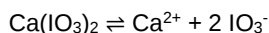
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

Como a concentração de um sólido puro é independente da quantidade do sólido presente, a concentração do sólido pode ser incluída na constante K, de modo que:

$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

A constante de equilíbrio K multiplicada pela concentração de AgCl sólido é ainda uma outra constante chamada de constante do produto de solubilidade, identificada como K_{ps} . Assim, a constante do produto de solubilidade é igual ao produto das concentrações dos íons formados na solução saturada, cada uma delas elevada à potência igual ao seu coeficiente na equação balanceada.

No presente experimento será estudada a solubilidade do iodato de cálcio. Trata-se de um sal que se dissocia totalmente, quando dissolvido em água, gerando íons cálcio, Ca^{2+} , e íons iodato, IO_3^- , pelo equilíbrio:



Para qualquer sal que se dissolve gerando somente os íons originalmente presentes no sal, há uma relação simples entre a solubilidade molar do sal e a sua constante do produto de solubilidade. A concentração de cada íon será igual à solubilidade molar ou igual a um múltiplo da solubilidade molar. Esta quantidade é somente a concentração do sal dissolvido expressa em unidades de mols por litro. No exemplo de iodato de cálcio, a concentração do íon cálcio é igual à solubilidade enquanto que a concentração do íon iodato é igual a duas vezes a solubilidade molar. Isto devido a que, cada mol de iodato de cálcio que se dissolve, gera 1 mol de íons cálcio e 2 mol de íons iodato. Utilizando o símbolo S para representar a solubilidade molar (em mols por litro) é possível representar a afirmação acima como:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad \text{e} \quad [\text{IO}_3^-] = 2S$$

A constante do produto de solubilidade da reação referente à dissociação do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ sólido em uma solução aquosa saturada, tem a seguinte expressão:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2$$

Utilizando as relações entre concentrações e solubilidade, a expressão de K_{ps} pode ser escrita como:

$$K_{ps} = S (2S)^2 = 4 S^3$$

Dois pontos sobre equilíbrios de solubilidade devem ser enfatizados:

1. As relações entre as concentrações das espécies em solução em equilíbrio com o sólido devem ser determinadas experimentalmente, pois não é seguro supor a dissociação completa de um sal nos íons que compõem o sólido;
2. A constante do produto de solubilidade pode ser calculada diretamente a partir da solubilidade somente se o sal se dissolve por completo em seus íons constituintes e se não ocorrem reações entre eles, formando complexos, ou entre eles e a água.

No caso do iodato de cálcio, um equilíbrio simples descreve o sistema e o valor da constante de equilíbrio pode ser calculado da solubilidade molar. Para outros sais, como o hidróxido de cálcio e o carbonato de cálcio, são requeridos dois equilíbrios para descrever cada sistema. Assim, somente a medida de solubilidade não é suficiente para calcular as duas constantes de equilíbrio envolvidas no processo.

O princípio de Le Chatelier estabelece que, quando um sistema em um estado de equilíbrio dinâmico for perturbado por alguma força externa, o sistema será, se possível, deslocado para uma nova posição de equilíbrio para minimizar o efeito desta força. Quando um sal é dissolvido em uma solução que já contém um dos seus íons, sua solubilidade é menor do que em água pura. A redução da solubilidade na presença de um íon comum é chamada EFEITO DO ÍON COMUM.

Assim, é possível prever que a solubilidade do iodato de cálcio será menor em uma solução de iodato de potássio, KIO_3 , o qual é um eletrólito forte que se dissocia totalmente em água. A hipótese é que a adição de KIO_3 deslocará o equilíbrio para a esquerda. Para testar esta hipótese, será medida a solubilidade do iodato de cálcio em uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KIO_3 . Sob estas condições as concentrações dos íons se relacionam com a solubilidade molar do sal de cálcio como a seguir:

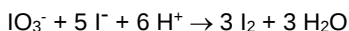
$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad \text{e} \quad [\text{IO}_3^-] = 0,01 + 2S$$

Deve ser observado que todo o íon cálcio virá do iodato de cálcio dissolvido, mas, o íon iodato virá de ambos os sais. A relação entre o produto de solubilidade e a solubilidade será então dada por:

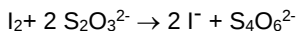
$$K_{ps} = S (0,01 + 2S)^2$$

Conhecendo a concentração de iodato de potássio, o cálculo da solubilidade e do produto de solubilidade será possível com somente uma medida da concentração total de iodato. Quando o iodato de cálcio é dissolvido em solução, tanto o sólido quanto a solução permanecem neutros. Este princípio de eletroneutralidade requer que, no caso de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, para cada íon cálcio em solução haja dois íons IO_3^- indo para a solução. Assim, a solubilidade molar pode ser determinada pela medida tanto da concentração do íon cálcio quanto da do íon iodato.

Neste experimento será medida a concentração de IO_3^- devido a que este íon oxida o íon iodeto:



O iodo por sua vez é titulado com o tiosulfato de sódio:



Observe que pela estequiometria total do sistema, cada mol de IO_3^- produz I_2 suficiente para consumir 6 mol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Assim, a concentração do íon IO_3^- , em mol L^{-1} , será dada por:

$$[\text{IO}_3^-] = \left(\frac{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{IO}_3^-}} \right) \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times \left(\frac{1 \text{ mol IO}_3^-}{6 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}} \right)$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Bureta de 50 mL; Pipeta volumétrica de 10 mL; Pipetador; Garra para bureta; Suporte universal; Termômetro.

REAGENTES:

Solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; Iodeto de potássio sólido (KI); Solução de ácido clorídrico (HCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; Solução $0,1\%$ de amido; Solução aquosa saturada de iodato de cálcio ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$); Solução saturada de iodato de cálcio ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$) em iodato de potássio (KIO_3) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

OBSERVAÇÕES:

- O sólido em equilíbrio com a solução saturada de iodato de cálcio é hexahidratado, contudo o uso do sal anidro fornece o mesmo resultado.

SEGURANÇA:

- Cuidados usuais, como utilização de pipetador, são necessários durante este experimento;
- O contato com iodo na pele pode causar lesões, dependendo da susceptibilidade do indivíduo;
- O ácido clorídrico tem um forte efeito corrosivo na pele e em mucosas em geral.

PARTE A: PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO

1. Enxaguar a bureta com três amostras de 5 mL da solução padrão de tiossulfato de sódio antes. Encher a bureta e anotar o valor inicial;
2. Colocar 50 mL de água em um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 2 g de KI, agitando suavemente até que todo o sólido tenha se dissolvido;
3. Anotar a temperatura da solução de KIO_3 0,01 mol L^{-1} ;
4. Adicionar 10 mL de HCl 1 mol L^{-1} e, em seguida, utilizando uma pipeta volumétrica, adicionar 10 mL da solução KIO_3 0,01 mol L^{-1} no erlenmeyer;
5. A solução deve apresentar então uma coloração marrom;
6. Rapidamente, titular a solução com o tiossulfato de sódio contido na bureta até a solução adquirir a cor amarela;
7. Neste ponto adicionar 5 mL da solução 0,1% de amido o que acarretará em uma mudança de cor para azul escuro;
8. Continuar a titulação até obter uma solução límpida (a mudança total a partir do azul é bem definida);
9. Anotar o volume final da bureta;
10. Titular pelo menos duas amostras;
11. Calcular a concentração molar exata de tiossulfato de sódio na solução, lembrando que 1 mol de KIO_3 produz I_2 suficiente para consumir 6 mol de $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. As molaridades calculadas para as duas amostras não devem divergir em mais de 2%. No caso da diferença entre as duas determinações ser maior que 2% repetir o procedimento.

PARTE B: SOLUBILIDADE MOLAR DO $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ EM ÁGUA PURA

1. Enxaguar a bureta com três amostras de 5 mL da solução padrão de tiosulfato de sódio antes. Encher a bureta e anotar o valor inicial;
2. Colocar 50 mL de água em um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 2 g de KI, agitando suavemente até que todo o sólido tenha se dissolvido;
3. Preparar uma solução saturada de iodato de cálcio. Esperar 20 min para entrar em equilíbrio. Anotar a temperatura da solução saturada de iodato de cálcio;
4. Adicionar 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e, em seguida, utilizando uma pipeta volumétrica, adicionar 10 mL da solução saturada de iodato de cálcio (somente o sobrenadante) no erlenmeyer;
5. A solução deve apresentar então uma coloração marrom;
6. RAPIDAMENTE, titular a solução com o tiosulfato de sódio contido na bureta até a solução adquirir a cor amarela;
7. Neste ponto adicionar 5 mL da solução 0,1% de amido o que acarretará em uma mudança de cor para azul escuro;
8. Continuar a titulação até obter uma solução límpida (a mudança total a partir do azul é bem definida);
9. Anotar o volume final da bureta;
10. Repetir o procedimento com uma segunda amostra;
11. A diferença em volume deverá ser menor ou igual a 0,2 mL.

PARTE C: SOLUBILIDADE MOLAR DO IODATO DE CÁLCIO EM IODATO DE POTÁSSIO 0,01 M

1. Utilizando o procedimento descrito na **PARTE B**, titular duas amostras de 10 mL de solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ em KIO_3 0,01 mol L⁻¹;
2. Anotar a temperatura da solução saturada, assim como os volumes iniciais e finais para cada titulação na folha de relatório.