UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DISCIPLINA DE QUÍMICA GERAL EXPERIMENTAL

CQ-109

CURSO DE FARMÁCIA

Professores:

Eduardo Lemos de Sá
Liliana Micaroni
Nadia Krieger

1º Semestre / 2015

Cronograma de atividades e Normas da disciplina de Química Geral Experimental (CQ-109, Farmácia)
DQUI/UFPR

CRONOGRAMA – 1° SEM 2015

Aula	Dia (Terça-feira) - Assunto	Dia (Sexta-feira) - Assunto
01	**24/02 – Semana do Calouro**	**27/02 -** Apresentação (normas e avaliações, segurança no laboratório)
02	**03/03 -** Apresentação (normas e avaliações, segurança no laboratório)	**06/03 -** 1. Reações entre íons em solução aquosa
03	**10/03 -** 1. Reações entre íons em solução aquosa	**13/03 -** 2. Relações de massa e de quantidade de matéria em uma reação entre soluções de nitrato de prata e cloreto de sódio
04	**17/03 -** 2. Relações de massa e de quantidade de matéria em uma reação entre soluções de nitrato de prata e cloreto de sódio	**20/03 -** 3. Preparo de soluções
05	**24/03 -** 3. Preparo de soluções	**27/03 -** 4. Padronização de soluções – Padrões primários
06	**31/03 -** 4. Padronização de soluções – Padrões primários	**03/04 -** FERIADO
07	**07/04 -** 5. Padronização de soluções – Padrões secundários	**10/04 -** 5. Padronização de soluções – Padrões secundários
08	**14/04** – Discussão	**17/04 - PROVA 1**
09	**21/04 -** FERIADO	**24/04 -** 6. Termoquímica (Constante do calorímetro e Calor de neutralização)
10	**28/04 - PROVA 1**	**01/05 -** FERIADO
11	**05/05 - -** 6. Termoquímica (Constante do calorímetro e Calor de neutralização)	**08/05 –** 7 -.Pilhas
12	**12/05 -** 7.Pilhas	**15/05 -** 8. Equilíbrio Químico
13	**19/05 -** 8. Equilíbrio Químico	**22/05 -** 9. Equilíbrio Ácido-Base- Aula 1
14	**26/05 -** 9. Equilíbrio Ácido-Base- Aula 1	**29/05 -** 10. Equilíbrio Ácido-Base- Aula 2
15	**02/06 -** 10. Equilíbrio Ácido-Base- Aula 2	**05/06** – RECESSO (CEPE 57/14)
16	**09/06 -** 11. Solução-Tampão	**12/06 -** 11. Solução Tampão
17	**16/06** Discussão	**19/06 -** Discussão
18	**23/06 - - PROVA 2**	**26/06 PROVA 2**
	07/07 EXAME FINAL	**10/07 EXAME FINAL**

Notas/Avaliações:

média: **AL x 0,2 + P1 x 0,4 + P2 x 0,4**

onde: AL = média de atividades em laboratório (atividades pré- e/ou pós-laboratório)

P1: = Prova 1 e P2 = Prova 2

- O uso de **guarda-pó, óculos de segurança e apostila da disciplina** é obrigatório no laboratório;
- **Entrada no Laboratório:** máx. 5 min. de tolerância;

CONTEÚDO PROGRAMÁTICO DE DISCIPLINA

DISCIPLINA: QUIMICA GERAL EXPERIMENTAL
CQ109
NATUREZA: Semestral
CARGA HORÁRIA: 30 TEÓRICAS: 00 PRÁTICAS: 30 TOTAL: 03
CRÉDITOS: 01

I. **EMENTA**: Técnicas básicas de laboratório. Abordagem experimental dos conceitos de transformação química, estequiometria, calorimetria, condutividade de soluções, oxirredução, pilhas galvânicas e eletrolíticas, equilíbrio químico, equilíbrio iònico em solução, ácidos e bases em solução aquosa.

II. **PROCEDIMENTOS DIDÁTICOS**:

Aulas experimentais. Resolução de exercícios.

NORMAS DE FUNCIONAMENTO DA DISCIPLINA CQ 109

Este manual de práticas de laboratório foi preparado a partir da segunda edição do Manual Didático *"Experimentos de Química Geral" (1),* de experimentos sugeridos pela Profa. Dra. Sueli Maria Drechsel (*in memoriam*) e do Manual Didático elaborado por professores da disciplina CQ139 deste Departamento.

Instruções para a aula de laboratório:
- usar avental de algodão;
- usar sapato fechado;
- usar calça comprida;
- prender o cabelo;
- durante a aula, não circule pelo laboratório sem necessidade ou orientacao expressa do professor.

Ao entrar no laboratório:
- entrar calmamente e com cuidado para nao esbarrar na vidraria que eventualmente esteja sobre a bancada e de prefêrencia em silêncio;
- guardar bolsas, mochilas e outros objetos no armário sob a bancada;
- deixar sobre a bancada apenas o manual, o caderno de laboratório, calculadora e estojo;
- abra o armário de sua bancada e confira todo o material contido nele (kit);
- na falta de um material ou, ainda, se este estiver sujo ou quebrado, comunique imediatamente o professor;

Atividades Pré-laboratório:
- Realizar as atividades previstas no Manual de Práticas em seu caderno de laboratório ou responder uma pergunta realizada pelo professor no inicio da aula;
- antes de cada aula, preparar caderno de laboratório com fluxogramas, diagramas e/ou tabelas, que serão utilizadas durante o experimento de acordo com as orientações contidas no manual;
- Estudar o assunto da prática previamente.

Ao término da prática:
- descarte em recipientes adequados os resíduos gerados;
- descarte na pia somente o que estiver orientado no manual ou pelo professor (Dúvida? Pergunte!);
- lave toda a vidraria primeiramente com água da torneira e detergente, finalizando com 3 enxágues com água destilada;
- guardar a vidraria limpa no armário;
- não seque a vidraria, quarde-a molhada (e limpa);
- se alguma vidraria tiver sido quebrada no decorrer da aula, avise o professor.

Avaliações:

1) Pré ou pós-laboratório: são atividades solicitadas pelo professor no inicio ou no final da aula, que pode consistir de testes, relatórios, exercícios, pesquisas. Do total de atividades realizadas, será desconsiderada a de menor nota. A média destas atividades corresponderá a 20% da média final.

2) Prova escrita: serão realizadas duas provas individuais e escritas, conforme datas estipuladas no cronograma. A média das duas provas corresponderá a 80% da média final.

---

(1) Alda Maria Pawlowsky, Eduardo Lemos de Sá, Iara Messerschmidt, Jaísa Soares de Souza, Maria Aparecida Oliveira, Maria Rita Sierakowski, e Rumiko Suga, Manual Didático *"Experimentos de Química Geral , Ed. UFPR, 2ª ed,1998* .

NORMAS DE PROCEDIMENTO E SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

Os laboratórios de Química são locais onde materiais inflamáveis ou tóxicos são usualmente manuseados. Esta característica requer uma atenção especial e um comportamento adequado, para reduzir ao mínimo o risco de acidentes.

O descuido e a ignorância de perigos possíveis são as causas principais de acidentes em laboratório. Por isso, você deve ler com atenção as instruções abaixo e NÃO DEVE JAMAIS BRINCAR EM SERVIÇO.

1. Só entrar no laboratório depois de vestir o guarda-pó e de colocar os óculos de segurança. Além disso, não trabalhar sozinho: é conveniente fazê-lo sempre na presença de outra pessoa.
2. Não fumar, não comer e não beber dentro do laboratório.
3. Ouvir com muita atenção as instruções do professor ou do seu auxiliar.
4. Pedir autorização ao professor se quiser modificar o procedimento previsto para a execução de qualquer experiência.
5. Ao ligar qualquer aparelho, verificar se a voltagem da rede corresponde à indicada na etiqueta do aparelho.
6. Não ligar ou desligar um interruptor elétrico sem verificar quais as instalações que se relacionam, direta ou indiretamente, com esse interruptor.
7. Não provar reagentes, quaisquer que sejam, a não ser por ordem direta do professor.
8. Não inalar gases ou vapores sem certificar-se de que não são tóxicos. Mesmo assim, ter o cuidado de trazer até o nariz, com a mão, pequenas porções do ar em volta do frasco.
9. Reações que liberam gases tóxicos devem ser realizadas na câmara de exaustão (capela).
10. Evitar o contato de qualquer substância com a pele. Evitar também o uso de material com defeito, principalmente vidraria.
11. O material molhado com reativos, especialmente as pipetas, não deve ser sacudido fora da pia.
12. Ao aquecer substâncias ou soluções em tubos de ensaio, não virar a boca do tubo em sua direção ou na de outra pessoa. Não aquecer bruscamente nenhum sólido ou líquido. Jamais aquecer sistemas completamente fechados.
13. Manter a cabeça e as roupas afastadas da chama. Diminuir a chama do bico de Bunsen quando interromper o seu uso.
14. Não trabalhar com substâncias inflamáveis perto da chama. Exemplos de inflamáveis: álcoois, éteres, cetonas, hidrocarbonetos.
15. Manusear com cuidado vidraria ou peças metálicas aquecidas. Lembrar-se de que materiais quentes e frios possuem geralmente a mesma aparência.
16. Não pipetar com a boca!. Utilizar aparelhos de sucção apropriados para esta finalidade.
17. Ao diluir uma solução concentrada de ácido ou dissolver uma base, adicioná-lo(a) lentamente à água, com agitação. Usar resfriamento, se necessário.

18. Ao adaptar rolhas ou tubos de borracha à vidraria, umedecer a peça de vidro e enrolá-la em uma toalha para proteger as mãos.

19. Evitar fazer montagens instáveis de aparelhos, tais como as que utilizam suportes como caixas ou livros. Usar garras, anéis, mufas e suportes metálicos apropriados para cada situação.

20. Utilizar provetas, pipetas e buretas de volume adequado à quantidade de líquido que se pretende medir.

21. Ao fazer vácuo, utilizar recipientes capazes de suportar o abaixamento de pressão (frascos kitasato).

22. Rotular a pisseta corretamente quando utilizá-la para conter líquidos diferentes de água destilada. Rotular de forma adequada os frascos destinados a conter reativos recém-preparados.

23. Proteger os rótulos dos frascos de reagentes, evitando escorrer líquidos em sua superfície.

24. Não devolver sobras de reagentes aos frascos de origem sem consulta prévia ao professor.

25. Recolocar a tampa dos frascos ao interromper o seu uso, para evitar contaminação ou perdas por volatilização. Não utilizar a mesma pipeta para soluções diferentes.

26. Não jogar detritos na pia ou nos ralos. Utilizar para isso as lixeiras existentes no laboratório. Observar quais lixeiras estão destinadas a conter vidros quebrados.

27. Só descartar sobras de reagentes na pia quando tal procedimento for autorizado pelo professor. Caso contrário, utilizar os frascos de descarte identificados para cada tipo de resíduo.

28. Minimizar as sobras de reagentes pelo uso das quantidades indicadas no roteiro de cada aula.

29. Antes de deixar o laboratório, lavar a vidraria utilizada, limpar a mesa de trabalho e lavar bem as mãos.

30. Ao retirar-se do laboratório, verificar se todos os aparelhos estão desligados e se não há torneiras abertas (água e gás).

SE OCORRER ALGUM ACIDENTE, CHAMAR O PROFESSOR IMEDIATAMENTE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MILAGRES, Benjamin Gonçalves *et al. Química Geral:* práticas fundamentais. Viçosa : Imprensa Universitária, 1986. p. 1-5, 11-20.

NASCIMENTO, Aguinaldo J. do *et al. Bioquímica Vegetal.* Curitiba : [s.n.], 1980. p. 1-4. (Série didática n. 23).

PEQ-Projetos de ensino de química. GIESBRECHT, Ernesto (Coord.). *Experiências de Química:* técnicas e conceitos básicos. Sao Paulo : Moderna, 1982. p. 3-4, 6-14.

SILVA, Roberto Ribeiro da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu Cardozo. *Introdução à Química Experimental.* Rio de Janeiro : McGraw-Hill, 1990. p. 1-15, 19, 101.

ANOTAÇÃO DE DADOS EM LABORATÓRIO E NO RELATÓRIO

Apresentação de dados em tabelas

Nas tabelas e nos gráficos (veja a seguir) é conveniente utilizar o quociente da uma grandeza física e sua unidade, para se obter números puros. Também se pode multiplicar ou dividir este quociente pelo fator exponencial de base 10, para simplificar o valor. Quando houver possibilidade de confusão, deve-se empregar parêntesis para destacar a unidade.

Exemplos: r = 3,45 cm ⇒ r/cm = 3,45

C(NaOH) = 0,101 mol L^{-1} ⇒ C(NaOH)/(mol L^{-1}) = 0,101

V = 2,38□10^{-6} L ⇒ V/(10^{-6}L)=2,38

Uma tabela consiste em um arranjo retangular de células contendo dados. A localização de uma célula na tabela pode ser especificado pela linha (no sentido vertical) e pela coluna (no sentido horizontal). O exemplo a seguir demonstra como construir uma tabela.

Exemplo: em 5 béqueres, identificados como A, B, C, D e E, serão misturadas soluções de iodeto de sódio e de nitrato de chumbo, onde se espera que ocorra a precipitação de um produto. Deve ser construída uma tabela onde conste, para cada béquer, os seguintes dados: volume da solução de iodeto de sódio, volume da solução de nitrato de chumbo, quantidade de iodeto de sódio, quantidade de nitrato de chumbo e a massa do precipitado obtido.

TABELA 1: massa de precipitado obtido pela reação entre soluções de NaI 0,50 mol L^{-1} e de $Pb(NO_3)_2$ 0,50 mol L^{-1}

Béquer	**V(NaI)/mL**	**V[$Pb(NO_3)_2$]/mL**	***n*(NaI)/(10^{-3} mol)**	**n[$Pb(NO_3)_2$]/(10^{-3} mol)**	***m*(ppt)/g**
A	0,0	5,0	0,0	2,5	0,00
B	5,0	5,0	2,5	2,5	0,58
C	10,0	5,0	5,0	2,5	1,15
D	15,0	5,0	7,5	2,5	1,15
E	20,0	5,0	10,0	2,5	1,15

Neste caso, pode-se organizar os dados de cada béquer em uma linha; assim, em cada coluna deverá constar cada um dos dados requeridos. Na primeira linha deve-se especificar o tipo de informação contida em cada uma das colunas. A tabela deve ser antecedida por um título que fornece informação necessária para permitir a sua interpretação, de forma independente e auto-suficiente.

Apresentação de dados em gráficos

Há várias maneiras de se representar dados na forma de gráficos, e nesta seção será explicada como construir um gráfico de coordenadas cartesianas, ou do tipo *x*-*y*. Este tipo de gráfico é útil para correlacionar duas grandezas entre si, onde se considera que uma das grandezas (variável dependente) é função de uma outra (variável independente).

Se for tomada como exemplo a tabela acima, pode-se ver que a massa do precipitado é função da quantidade adicionada de iodeto de sódio. Deve-se então traçar os eixos coordenados *x* e *y*, subdividindo-os segundo uma escala espaçada em intervalos uniformes e que representem valores numéricos simples, conforme o Gráfico 1. Note que a escala *y*, por exemplo, está espaçada em intervalos uniformes e com números simples, e não como: 0, 0,58 e 1,15, apesar de serem estes os valores da tabela. Uma vez definidas as escalas dos eixos, assinale cada ponto nas posições (*x*,*y*) correspondentes. Em cada eixo, além das subdivisões e dos valores numéricos, deverão constar também o quociente entre a grandeza e a unidade.

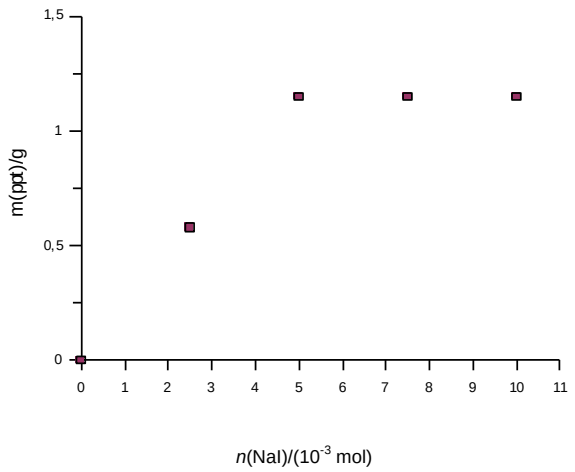


Gráfico 1: massa de precipitado obtido da reação de soluções de NaI 0,5 mol L^{-1} e $Pb(NO_3)_2$ 0,5 mol L^{-1}.

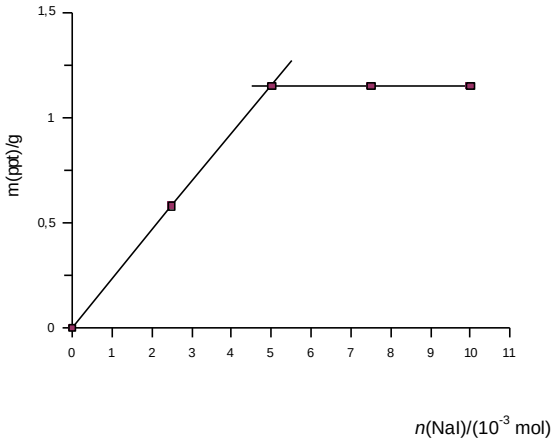


Gráfico 2: massa de precipitado obtido da reação de soluções de NaI 0,5 mol L^{-1} e $Pb(NO_3)_2$. 0,5 mol L^{-1}.

Para se traçar o gráfico, deve-se ter uma expectativa do tipo de curva ou de reta que deverá ser utilizada. No exemplo dado, devem ser traçadas duas retas, sendo que uma delas deve passar pela origem (0,0). Tem-se então uma figura do tipo apresentada no Gráfico 2.

Para se saber que tipo de curva deve ser traçada, deve-se ter uma idéia de qual relação existe entre as variáveis independente e dependente. Para tanto, é necessário saber quais princípios químicos e físicos estão afetando as variáveis em questão. No exemplo dado, pode-se esperar que a massa do precipitado produzido deve ser proporcional à quantidade do reagente NaI adicionado, que resulta em uma reta ascendente. Entretanto, quando o outro reagente - $Pb(NO_3)_2$ - é totalmente consumido, não há uma produção maior de precipitado, por mais que se adicione NaI; por isso observa-se a segunda reta, de massa constante.

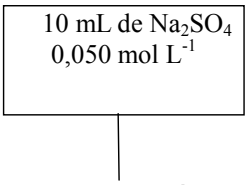
Referência bibliográfica

MILLS, I.; CVITAŠ, T.; HOMANN, K.; KALLAY, N.; KUCHITSU, K. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2ª Ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993.

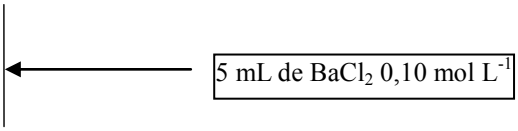
ELABORAÇÃO DE FLUXOGRAMA DE EXPERIMENTO

Antes de entrar no laboratório para desenvolver qualquer trabalho, um bom químico deve saber exatamente quais procedimentos deverão ser seguidos. Portanto para que uma atividade experimental seja bem sucedida é necessário que se faça um bom planejamento. Uma das formas de facilitar a interpretação de um roteiro de experimento é representá-lo de forma diagramática como em um fluxograma. A seguir estão descritos os símbolos comumente utilizados para a montagem de fluxogramas.

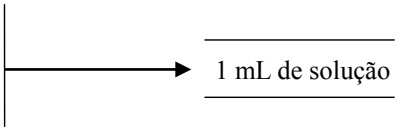
a) Os nomes, fórmulas e quantidades dos materiais iniciais (reagentes) são inscritos em um retângulo colocado no começo do diagrama. A partir da base do retângulo traça-se uma linha vertical que chega até a fase operacional seguinte:



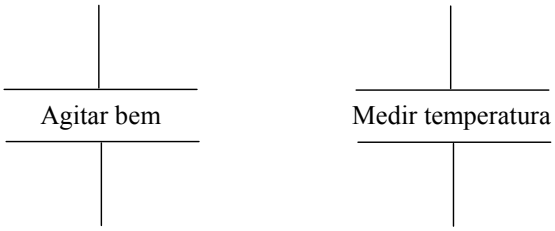
b) A adição de um reagente aos materiais iniciais é indicada por meio de uma flecha perpendicular à linha vertical que une as duas fases do processo:



c) Indica-se a retirada de uma porção da mistura de reação com uma flecha que parte da linha vertical. A porção separada ficará entre duas linhas horizontais paralelas:



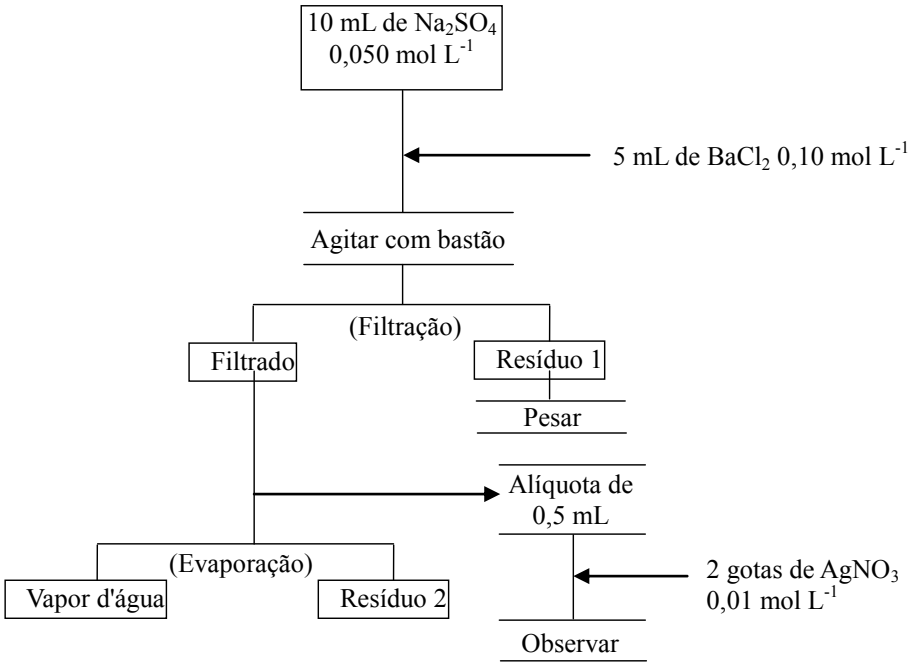
d) As operações realizadas na mistura de reação que não impliquem em separação de componentes devem ser representadas pela interrupção da linha vertical, por duas linhas horizontais paralelas. A decrição da operação fica compreendida no espaço entre as duas linhas:



e) Uma operação que implique na separação dos componentes da mistura é indicada traçando-se uma linha horizontal no fim da linha vertical. O nome da operação é escrito entre parênteses, debaixo da linha horizontal. Os produtos resultantes de uma separação são encerrados em retângulos, os quais são unidos por linhas verticais às extremidades da linha horizontal:

f) Os produtos resultantes de qualquer operação também são fechados em retângulos:

1.1 Exemplo de Fluxograma



Como exercício, tome o fluxograma acima e escreva o procedimento que está sendo representado.

1.2 Referência Bibliográfica

CHEMICAL BOND APPROACH PROJECT. *Química CBA - Sistemas Químicos*, Vol.1. São Paulo: EDART Livraria Editora, 1969, p. 266-267.

EQUIPAMENTOS BÁSICOS DE LABORATÓRIO DE QUÍMICA

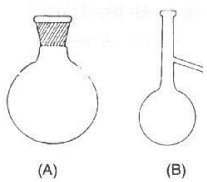
A execução de qualquer tarefa num laboratório de Química envolve uma variedade de equipamentos que devem ser empregados de modo adequado, para evitar danos pessoais e materiais. A escolha de um determinado aparelho ou material de laboratório depende dos objetivos e das condições em que o experimento será executado. Entretanto, na maioria dos casos, pode ser feita a seguinte associação entre equipamento e finalidade.

Material de vidro

Balão de fundo chato ou de Florence:

Utilizado no armazenamento e no aquecimento de líquidos, bem como em reações que se processam com desprendimento de gás. Deve ser aquecido sobre a tela de amianto.

Balão de fundo redondo



Muito usado em destilações, para colocação do líquido a ser destilado ou para a coleta do líquido após a condensação do vapor (A). Nas versões mais modernas apresenta boca esmerilhada de diâmetro padronizado. Pode se apresentar também na forma de balão de destilação (B), que possui gargalo longo e é provido de saída lateral por onde passam os gases e vapores.

Balão volumétrico

Recipiente calibrado, de precisão, destinado a conter um determinado volume de liquido, a uma dada temperatura. É utilizado no preparo e na diluição de soluções de concentração definida (soluções padrão). Como o volume nominal dos balões volumétricos é geralmente calibrado a 20ºC, não é recomendado colocar soluções aquecidas no seu interior, nem submetê-los a temperaturas elevadas.

Bastão de vidro

Usado na agitação e na transferência de líquidos. Quando envolvido em uma das extremidades por um tubo de látex é chamado de "policial" e é empregado na remoção quantitativa de precipitados.

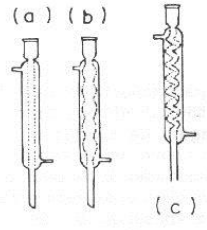
Béquer

Recipiente com ou sem graduação, de forma alta (Berzelius) ou baixa (Griffin). Usado no prepraro de soluções, na pesagem de sólidos e no aquecimento de líquidos, bem como em reações de precipitação e recristalização. É freqüentemente confeccionado em vidro pirex, resistente a temperaturas elevadas. Apesar disso, não resiste aos choques nem às variações bruscas de temperatura. Pode ser aquecido sobre a tela de amianto.

Bureta

Equipamento calibrado para medida precisa de volume. Permite o escoamento de líquido e é muito utilizada em titulações. Possui uma torneira controlada de vazão na sua parte inferior. São encontradas no comércio buretas com capacidades que variam de cinco a cem mililitros microburetas com capacidade mínima de cem microlitros. As buretas automáticas possuem dispositivos capazes de abastecê-las automaticamente, evitando a contaminação do titulante com, CO_2 do ar.

Condensador



Equipamento destinado a condensação de vapores, utilizado em destilações ou aquecimentos sob refluxo. Os mais comuns são:
a) condensador reto: apresenta uma superfície de condensação pequena e por isso não é apropriado para o resfriamento de líquidos de baixo ponto de ebulição.
b) condensador de bolas: empregado em refluxos. Contribui para que os vapores condensados retornem ao balão de origem.
c) condensador de serpentina: proporciona maior superfície de condensação e é usado principalmente no resfriamento de vapores de líquidos de baixo ponto de ebulição.

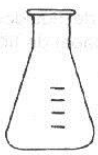
Cuba de vidro

Recipiente geralmente utilizado em recristalizações. Também, para conter misturas refrigerantes.

Dessecador

Usado no armazenamento de substâncias que devem ser mantidas sob pressão reduzida ou em condições de umidade baixa.

Frasco de Erlenmeyer



Recipiente largamente utilizado na análise titulométrica, no aquecimento de líquidos e na dissolução de substâncias. Pela sua forma cônica, é muitas vezes utilizado para conter soluções durante reações conduzidas sob agitação.

Frasco de Kitasato

Frasco cônico de paredes reforçadas, munido de saída lateral. É usado em filtrações sob sucção (ou pressão reduzida)

Frasco para reagentes

São encontrados em vários tamanhos e diferem, quanto à cor, em frascos incolores ou de cor âmbar. Estes últimos são utilizados para conter reativos e substâncias fotossensíveis.

Funil de separação

Vidraria largamente utilizada em extração, decantação, separação de líquidos imiscíveis e adição gradativa de líquidos reagentes durante uma reação química.

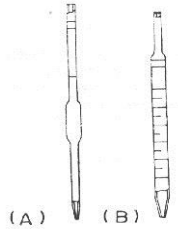
Funil simples

Empregado na transferência de líquidos e em filtrações simples, utilizando papel de filtro adequado.

Pesa-filtro

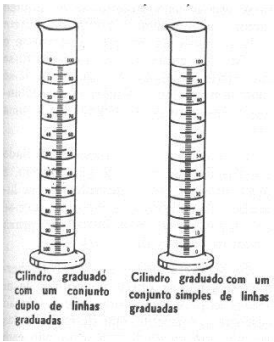
Recipiente destinado à pesagem de sólidos e de líquidos.

Pipeta



Instrumento calibrado para medida precisa e transferência de determinados volumes de líquidos, a dada temperatura. Existem basicamente dois tipos de pipetas: as volumétricas ou de transferências (A) e as graduadas (B). As primeiras são utilizadas para escoar volumes fixos, enquanto as graduadas são utilizadas para escoar volumes variáveis de líquidos.

Proveta ou cilindro graduado:



frasco destinado a medidas aproximadas de volume. São encontradas no comércio provetas TC e TD, com volume nominal variando de cinco mililitros a alguns litros.

Termômetro

Instrumento apropriado para medida de temperatura.

Tubo de ensaio

Geralmente utilizado em reações tipo teste e em ensaios de precipitação, cristalização e solubilidade. Pode ser aquecido, com cuidado, diretamente sobre a chama do bico de gás.

Vidro de relógio

Utilizado no recolhimento de sublimados, na pesagem de substâncias sólidas, em evaporações e na secagem de sólidas não-higroscópicos.

Material de porcelana

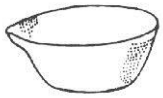
Almofariz e pistilo

Destinados à pulverização e homogeneização de sólidos, bem como na maceração de amostras que devem ser preparadas para posterior extração. Podem ser feitos de porcelana, ágata, vidro ou metal.

Cadinho

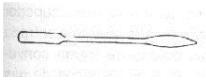
Usado na secagem, no aquecimento e na calcinação de substâncias. Pode ser feito de porcelana, metal ou Teflon®.

Cápsula



Usada na evaporação de soluções, na sublimação e secagem de sólidos e na preparação de misturas.

Espátula



Usada para transferir substâncias sólidas, especialmente em pesagens. Pode ser fabricada em aço inoxidável, porcelana e plástico.

Funil de Büchner

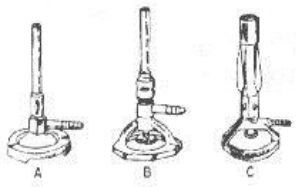
Utilizado em filtrações por sucção (ou sob pressão reduzida), devendo ser acoplado a um frasco Kitasato.

Triângulo de porcelana

Usado como suporte no aquecimento de cadinhos.

Material de metal

Bico de gás

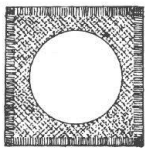


Fonte de calor destinada ao aquecimento de materiais não inflamáveis. A chama de um bico de gás pode atingir temperatura de até 1500ºC. Existem vários tipos de bicos de gás (ver figura), mas todos obedecem a um mesmo princípio básico de funcionamento: o gás combustível é introduzido numa haste vertical, em cuja parte inferior há uma entrada de ar para suprimento de oxigênio, o gás é queimado no extremo superior da haste. Tanto a vazão do gás quanto a entrada de ar podem ser controladas de forma conveniente. Os tipos mais comuns de bicos de gás são: (A) bico de Bunsen; (B) bico de Tirril; e (C) bico de Mecker.

Pinças

As pinças de Mohr (A) e de Hoffmann (B) têm por finalidade impedir ou reduzir o fluxo de líquidos ou de gases através de tubos flexíveis. Já a pinça representada em (C) é muito empregada para segurar objetos aquecidos, especialmente cadinhos.

Tela de amianto



Tela metálica, contendo amianto, utilizada para distribuir uniformemente o calor durante o aquecimento de recipientes de vidro ou de metal expostos à chama do bico de gás.

Tripé

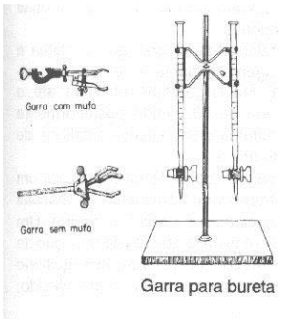
Usado como suporte, principalmente de telas de amianto e triângulos de porcelana.

Material de metal usados em montagens

Argola

Usada como suporte para funis e telas de amianto.

Garras

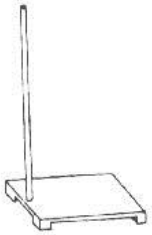


São feitas de alumínio ou ferro, podendo ou não ser dotadas de mufas. Ligam-se ao suporte universal por meio de parafusos e destinam-se à sustentação de utensílios com buretas, condensadores, frascos Kitasato e balões de fundo redondo.

Mufa

Adaptador de ferro ou alumínio com parafusos nas duas extremidades, utilizada para a fixação de garras metálicas ao suporte universal.

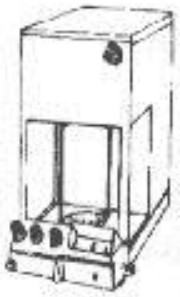
Suporte universal



Serve para sustentar equipamentos em geral.

Materiais diversos

Balança analítica

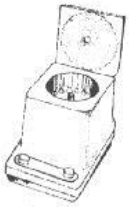


Instrumento utilizado para determinação de massa. As balanças analíticas podem ser classificadas em duas categorias: a) balança de braços iguais: efetua a pesagem mediante a comparação direta. Foi largamente utilizada até a década de 50, sendo posteriormente substituída pela balança analítica de prato único. b) Balança de prato único: possui um contrapeso que balanceia as massas conhecidas e o prato (ver figura). Um objeto é pesado através da remoção de massas conhecidas até que o equilíbrio com o contrapeso seja restabelecido; deste modo, o valor da massa desconhecida é igual ao total das massas removidas.

Banho-maria

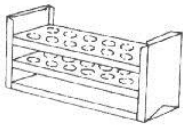
equipamento utilizado para aquecimento e incubação de líquidos a temperaturas inferiores a 100ºC.

Centrífuga



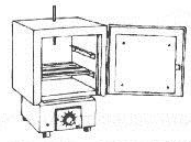
Instrumento que serve para acelerar a sedimentação de sólidos suspensos em líquidos. É empregado, também, na separação de emulsões.

Estante para tubos de ensaio



Pode ser feita de metal, acrílico ou madeira

Estufa

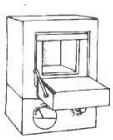


Equipamento empregado na secagem de materiais por aquecimento. Atinge, em geral, temperaturas de até 200ºC.

Manta elétrica

Utilizada no aquecimento de líquidos contidos em balões de fundo redondo.

Mufla ou forno



Utilizada na calcinação de substâncias. Atinge em geral, temperaturas na faixa de 1000 a 1500ºC.

Pinça de madeira

Utilizada para segurar tubos de ensaio, geralmente durante aquecimento.

Pisseta ou frasco lavador

Frasco próprio para armazenamento de pequenas quantidades de água destilada, álcool ou outros solventes. É usado para efetuar a lavagem de recipientes ou precipitados com jatos do líquido nele contido.

Trompa de água

Dispositivo para aspirar o ar e reduzir a pressão no interior de um frasco. É muito utilizado em filtrações por sucção, geralmente adaptado a um frasco kitasato.

Referências bibliográficas

- MILAGRES, B. G. *et alli*. *Química geral: práticas fundamentais.* Viçosa: Imprensa Universitária, 1986. p.l -5, 11-20.
- NASCIMENTO, A. J. *et alli. Bioquímica vegetal.* Curitiba: [s.n.], 1980. p.l-4. (Série didática n. 23).
- PEQ-Projetos de ensino de química. GIESBRECHT, E. (Coord.). *Experiências de química: técnicas e conceitos básicos.* São Paulo : Moderna, 1982. p.3-4, 6-14.
- SILVA, R. R.; BOCCHI, N.; ROCHA FILHO, R. C. *Introdução à química experimental.* Rio de Janeiro : McGraw-HiII, 1990. p.1 -15,19,101.

Experimento 1- *REAÇÕES ENTRE ÍONS EM SOLUÇÃO AQUOSA*

Colaboração: Dr. Alvaro Luiz Mathias

A maioria das reações que ocorrem em solução aquosa envolvem íons, gerados em processos de *dissociação* ou de *ionização*[1]. Considere-se, por exemplo, a reação que se processa quando soluções aquosas de nitrato de alumínio e hidróxido de potássio são misturadas de acordo com a estequiometria abaixo:

$$Al(NO_3)_{3(aq)} + 3\ KOH_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3\ KNO_{3(aq)}$$

(equação global ou "molecular")

Pode-se deduzir, a partir desta equação e do conceito de ***eletrólitos***, que os dois reagentes e um dos produtos estarão dissociados no meio de reação. Por esse motivo, pode ser conveniente substituir a *equação global ou "molecular"*, apresentada acima, pela *equação iônica total*, que expressa o que ocorre realmente em solução:

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3\ NO_3^-{}_{(aq)} + 3\ K^+_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3\ K^+_{(aq)} + 3\ NO_3^-{}_{(aq)}$$

(equação iônica total)

O cátion potássio e o ânion nitrato, que não são alterados no decorrer da reação, são denominados *íons mudos ou expectadores* e não são incluídos na *equação iônica simplificada*:

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)}$$

(equação iônica simplificada)

Esta equação, além de destacar apenas as espécies químicas que participam *efetivamente* da transformação, sugere que qualquer substância que forneça $OH^-_{(aq)}$ reage com qualquer substância que forneça $Al^{3+}_{(aq)}$, produzindo um precipitado de hidróxido de alumínio. *A equação iônica simplificada* evidencia ainda a *conservação da carga* (assim como de *massa*) na transformação química, à medida que expõe o balanço de cargas elétricas e de átomos nos dois lados da equação. Naturalmente, a escolha de um destes tipos de equação para representar uma transformação química depende de que aspecto da transformação pretende-se realçar.

Eletrólitos fortes e fracos

Um *eletrólito* é toda substância que, ao dissolver-se, fornece íons à solução. Sob condições normais, o movimento dos íons solvatados é aleatório. Como consequência, cátions e ânions distribuem-se uniformemente na solução. Entretanto, se dois eletrodos são mergulhados na solução e são conectados a uma bateria, cada eletrodo assume uma *polaridade* (ou seja, carga positiva ou

[1] O termo *dissociação* refere-se ao processo de separação de íons de um *eletrólito*. A *ionização* significa a formação de um íon, a partir de um átomo ou molécula, pela perda ou ganho de elétrons.

negativa) e os íons passam a migrar na solução de acordo com estas polaridades: os cátions para o *pólo negativo* e os ânions para o *pólo positivo*. Assim, há um movimento orientado de íons na solução e de elétrons no circuito externo: *o circuito está fechado* e a solução está *conduzindo eletricidade*. Há substâncias que não liberam íons na solução quando se dissolvem; as partículas de soluto dispersas são *neutras* (sem carga elétrica) e o soluto é então um *não-eletrólito*. As soluções de *não-eletrólitos* não conduzem eletricidade.

Há duas categorias de eletrólitos: os ***eletrólitos fortes*** (como a maioria dos sais e os ácidos e bases fortes), e os ***eletrólitos fracos***, como os ácidos e bases fracas. Em solução, um *eletrólito forte* existe somente na forma dissociada (como íons solvatados), enquanto um *eletrólito fraco* existirá como uma *mistura de íons e moléculas não-dissociadas* em equilíbrio. Ou seja, os eletrólitos fortes sofrem *dissociação completa* em solução, enquanto nas soluções dos eletrólitos fracos somente uma parte das moléculas dissolvidas se dissociam. Um exemplo de eletrólito fraco é o fluoreto de hidrogênio gasoso; sua dissolução em água pode ser representada pela equação abaixo:

$$HF_{(g)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

Em função da força da ligação H-F, apenas uma pequena parte das moléculas de fluoreto de hidrogênio dissolvidas dissociam-se nos íons hidroxônio e fluoreto hidratados. Em soluções de HF 1,0 mol/L, por exemplo, em média 97% das moléculas dissolvidas permanecem na forma molecular, e apenas 3% dão origem aos íons hidratados. Por causa deste tipo de comportamento, que caracteriza os eletrólitos fracos, as soluções destes eletrólitos apresentam condutividade elétrica relativamente baixa.

Previsão da ocorrência de uma reação química em solução aquosa

Formação de um eletrólito fraco

Quando a combinação de íons em solução dá origem a compostos solúveis com baixo grau de dissociação *(eletrólitos fracos)*, a ocorrência da reação pode ser indicada por alguma *propriedade organoléptica*[2] da substância produzida, como no caso da formação de sulfeto de hidrogênio na reação abaixo:

$$S^{2-}_{(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} \rightarrow H_2S_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, solúvel em água, que possui um odor bastante desagradável. É este cheiro que impressiona o olfato e que evidencia imediatamente a formação do eletrólito fraco na mistura de reação. Sem esta propriedade a ocorrência da reação poderia passar despercebida ao observador, uma vez que não há outra indicação macroscópica da transformação.

[2] Uma *propriedade organoléptica* é uma propriedade de um corpo ou de uma substância que impressiona os sentidos e o organismo.

Obtenção de produtos insolúveis

Outro aspecto a considerar quando se verifica a ocorrência de uma determinada transformação é a *solubilidade* de todos os compostos *que podem ser formados* a partir dos reagentes. A *precipitação* de um sólido pouco solúvel é uma das evidências mais comuns de reação química. As seguintes regras gerais de solubilidade em água são utilizadas para a previsão da formação de precipitados:

- ✓ Todos os ácidos inorgânicos são solúveis. São solúveis os ácidos carboxílicos de cadeia carbônica curta.
- ✓ Todos os sais de metais alcalinos são solúveis, com exceção do perclorato de potássio, que é pouco solúvel.
- ✓ Todos os sais de amônio são solúveis.
- ✓ Todos os sais contendo os ânions nitrato, clorato, perclorato e acetato são solúveis, com exceção do acetato de prata e do acetato de mercúrio (I), que são pouco solúveis.
- ✓ Todos os cloretos, brometos e iodetos são solúveis, exceto os de Ag^{+}, Pb^{2+} e Hg_2^{2+}. O cloreto de chumbo (II) é ligeiramente solúvel.
- ✓ Todos os sulfatos são solúveis, exceto os de chumbo (II), estrôncio e bário. Os sulfatos de cálcio e de prata são pouco solúveis.
- ✓ Todos os óxidos metálicos são insolúveis, exceto os de metais alcalinos e os de cálcio, estrôncio e bário.
- ✓ Todos os hidróxidos são insolúveis, exceto os de metais alcalinos e os de bário e estrôncio. O hidróxido de cálcio é ligeiramente solúvel.
- ✓ Todos os carbonatos, fosfatos, sulfetos e sulfitos são insolúveis, exceto os de amônio e os de metais alcalinos.

Observação: A maioria dos sais ditos "insolúveis" apresenta uma baixa solubilidade em água.

Outras evidências de transformação química

Além do fenômeno da precipitação, outros sinais da ocorrência de reações químicas em solução aquosa são a *obtenção de compostos gasosos*, a *mudança de coloração*, a *mudança de temperatura* e a *dissolução de sólidos*, com formação de sais simples ou de complexos solúveis. São exemplos desses processos:

Formação de gás:

$$HSO_3^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \rightarrow SO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

Mudança de coloração (com formação de íon complexo):

$$Fe^{3+}{}_{(aq)} + 6\ SCN^-{}_{(aq)} \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}{}_{(aq)}$$

amarelo incolor vermelho

Mudança de temperatura:

$$H_2SO_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + HSO_4^-{}_{(aq)} + \textit{calor} \quad (\Delta H < 0)$$

Dissolução de precipitado (com formação de íon complexo):

$$Al(OH)_{3(s)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow [Al(OH)_4]^-_{(aq)}$$

PARTE EXPERIMENTAL

Cada equipe receberá do professor seis soluções aquosas, em tubos de ensaio numerados, *sem conhecer a ordem de distribuição* dessas soluções nos tubos. O professor selecionará qual dos experimentos (***1*** ou ***2***) será realizado pela turma.

Soluções para Experimento 1:

- ✓ solução aquosa de ácido clorídrico;
- ✓ solução aquosa de cloreto de sódio;
- ✓ solução aquosa de nitrato de mercúrio (I);
- ✓ solução aquosa de cloreto de cálcio;
- ✓ solução aquosa de carbonato de sódio e
- ✓ solução aquosa de acetato de sódio.

Soluções para Experimento 2:

- ✓ solução aquosa de hidróxido de sódio;
- ✓ solução aquosa de carbonato de sódio;
- ✓ solução aquosa de ácido sulfúrico;
- ✓ solução aquosa de sulfato de cobre (II);
- ✓ solução aquosa de sulfeto de sódio;
- ✓ solução aquosa de acetato de zinco.

Objetivo: Identificar as soluções recebidas, a partir do conhecimento das regras gerais de solubilidade e de força de eletrólitos.

Procedimento

Misturar alíquotas (de cerca de 1 mL) das soluções, duas a duas, observando se há diferença entre os estados inicial e final de cada mistura de reação.

Observação: Uma vez que o experimento a ser realizado tem caráter ***qualitativo***, não é necessário medir volumes com precisão. Por outro lado, é importante minimizar o consumo de reagentes e a produção de resíduos.

Interpretação dos resultados e conclusão

Anotar, numa tabela adequada, todas as observações referentes a cada mistura de reação (formação de precipitado, cor do precipitado, produção de gás, odor, etc).

Escrever as equações químicas (global e iônica simplificada) correspondentes a cada transformação ocorrida. Analisar os resultados obtidos para os diversos sistemas químicos e associar o número do tubo de ensaio à solução correspondente.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Definir reação química e citar algumas manifestações macroscópicas que acompanham as transformações químicas.

2. Para cada situação apresentada a seguir, explicar o que está ocorrendo *em termos de ligações químicas*, envolvendo moléculas, átomos ou íons:

a. A fusão de um bloco de gelo;

b. Uma porção de álcool (etanol) em solução;

c. A quebra de um cristal de cloreto de sódio;

d. A dissolução de uma chapa de zinco em ácido clorídrico.

Escreva as equações químicas balanceadas para as reações dos itens **b** e **d**.

3. Indicar quais são os íons presentes na solução aquosa de cada um dos seguintes compostos:

HCl, $Hg(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $CaCl_2$, K_2CO_3, CH_3COONa, NH_4HCO_3, K_2CrO_4

4. Explicar por que uma reação que ocorre com desprendimento de gás (exceto no caso dos gases monoatômicos) é geralmente mais lenta do que uma reação de precipitação.

5. Nomeie os seguintes compostos de acordo com as normas oficiais:

$CuCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, NH_4HCO_3, $NaClO$, $KClO_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$, Ag_2CrO_4

6. Forneça as fórmulas corretas para:

a. ortofosfato de alumínio;

b. ácido sulfídrico;

c. hidróxido de bário;

d. sulfato de estrôncio;

e. óxido de fósforo (V);

f. cloreto de tetraaquoberílio (II);

g. dicromato de potássio.

7. As reações químicas que ocorrem sem transferência de elétrons de uma espécie para outra são denominadas ***metatéticas***, enquanto as que envolvem transferência de elétrons são reações de ***oxirredução***. Classifique as seguintes reações em metatéticas ou de oxirredução:

a. $Ag_2SO_{4(aq)} + 2\ NaCl_{(aq)} \rightarrow 2\ AgCl_{(s)} + Na_2SO_{4(aq)}$

b. $10\ CO_{(g)} + 2\ I_2O_{5(aq)} \rightarrow 10\ CO_{2(g)} + 5\ I_{2(aq)}$

c. $4\ NH_{3(g)} + 7\ O_{2(g)} \rightarrow 4\ NO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$

d. $Zn_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRADY, J. HUMISTON, G.E. *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. p. 193-210.

KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity.* New York : Saunders College, 1991. p. 137-151.

O'CONNOR, R. *Fundamentos de Química*. São Paulo: Harper & Row do Brasil, 1977. p. 216.

RUSSEL, J. B. *Química geral*. 2. ed. Coordenação de Maria Elizabeth Brotto; tradução e revisão por Márcia Guekezian *et al*. São Paulo: Makron, 1994. p. 543-547, 577-581.

Experimento 2 - RELAÇÕES DE MASSA E DE QUANTIDADE DE MATÉRIA EM UMA REAÇÃO ENTRE SOLUÇÕES DE NITRATO DE PRATA E CLORETO DE SÓDIO

Nesta experiência você vai misturar soluções de nitrato de prata e de cloreto de sódio e determinar a massa dos produtos da reação.

Você vai ter ocasião de rever e aprender muitas técnicas como determinação cuidadosa de massas, decantação, filtração, lavagem e secagem.

Anote seus dados cuidadosamente e com limpeza. Tome cuidado especial em assinalar as unidades usadas em suas medidas. Antes de ir para o laboratório você deverá planejar tudo o que vai fazer. Esta preparação evitará preocupações com detalhes mecânicos e lhe permitirá fazer as observações necessárias no tempo restrito.

11.1 Tarefa pré-laboratório

1) Construa uma tabela de dados com linhas e colunas usando como títulos os nomes indicados no item 11.3.

2) Construa um fluxograma para o experimento.

11.2 Procedimento

a) Você receberá um frasco contendo nitrato de prata sólido (cerca de 1,0 g). Com uma caneta de retroprojetor identifique um béquer de 100 mL com o nome da equipe (béquer 1). Determine a massa do béquer. Faça a identificação antes da pesagem, pois o peso da tinta não deve ser desprezível. Transfira o nitrato de prata para o béquer e determine e pese o conjunto.

b) Adicione 15 mL (medidos em proveta) de água destilada no nitrato de prata que está no béquer 1. Agite com um bastão de vidro até dissolução completa do sólido. Descreva no caderno de laboratório o aspecto inicial da solução.

c) Identifique e pese um béquer limpo e seco de 100 mL (béquer 2). Neste béquer pese cerca de 0,68 g de cloreto de sódio por g de nitrato de prata (faça os cálculos de acordo com a massa do $AgNO_3$ do bequer 1. Dissolva o sólido em cerca de 15 mL de água destilada. Descreva no caderno de laboratório o aspecto inicial da solução.

c) Adicione, lentamente e sob agitação, a solução de cloreto de sódio sobre a solução de nitrato de prata. Observe e anote.

d) Aqueça a suspensão obtida até a ebulição (cerca de 2 minutos) ou até que a solução se torne razoavelmente límpida pela separação do precipitado. Agite com um bastão de vidro durante o aquecimento para evitar a fervura violenta (superaquecimento).

e) Enquanto aguarda o resfriamento da suspensão, prepare o papel de filtro e determine a sua massa. Dobre-o conforme indicado na Fig. 1. Coloque-o no funil e umedeça com um pouco de água destilada.

f) Filtre a suspensão conforme indicado na Fig. 2. O filtrado (o líquido que atravessou o papel) deve ser recolhido no béquer 2, de massa conhecida. Transfira inicialmente o líquido deixando o sólido dentro do béquer. Lave o sólido com pequena porção de água dentro do béquer e decante o líquido no filtro. Repita a operação mais duas vezes e depois transfira o sólido para o funil com a ajuda do bastão de vidro. Transfira o sólido com cuidado para que não ocorra perda (transferência quantitativa).

g) Lave as paredes do béquer com pequenas porções de água que são transferidas para o filtro. Repita a operação mais duas vezes.

h) Retire o papel de filtro com cuidado e coloque-o sobre papel absorvente para remover excesso de umidade.

i) Identifique com uma caneta apropriada um vidro de relógio. Pese o vidro de relógio e sobre este deixe o papel de filtro com o sólido para evaporar e secar até a próxima aula.

j) Na aula seguinte determine a massa do precipitado obtido. Guarde o cloreto de prata de acordo com as instruções do professor.

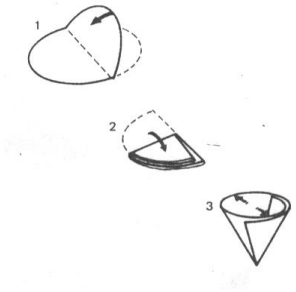


Fig. 1: como dobrar o papel de filtro

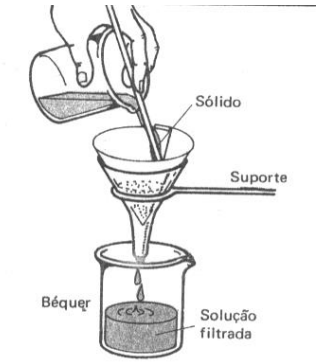


Fig. 2: filtração da solução com o precipitado de cloreto de prata

11.3 Tabela de dados

Sua tabela de dados deve incluir as seguintes informações:

Massa do béquer 1 vazio, *m* (béquer 1):

Massa do béquer 1 com nitrato de prata, *m* (béquer 1 + $AgNO_3$):

Massa do béquer 2 vazio, *m* (béquer 2):

Massa do béquer 2 com cloreto de sódio, *m* (béquer 2 + NaCl):

Massa do vidro de relógio, *m* (vidro):

Massa do papel de filtro, *m* (papel):

Massa do vidro de relógio com o papel de filtro e precipitado obtido, m (vidro+papel+AgCl):

11.4 Tarefa pós-laboratório

1) Transforme os dados de massa de nitrato de prata, do cloreto de sódio e do cloreto de prata em quantidades de matéria (em mol): *n*($AgNO_3$) e *n*(NaCl) *n*(AgCl).

2) Compare os valores obtidos para as relações *n*(AgCl)/ *n*($AgNO_3$) e *n*(AgCl)/ *n*(NaCl) com o que seria esperado.

3) Entre os dois reagentes qual está em excesso? E qual é o reagente limitante da reação?

4) Escreva a equação química para esta transformação. Coloque na linha abaixo de cada um dos reagentes e produtos os respectivos valores em massa. Estes valores guardam entre si alguma relação numérica simples?

5) Se forem considerados os valores das quantidades de reagentes e produtos em mol, haverá entre estes alguma relação numérica simples?

11.5 Atividades opcionais

1) Evapore até a secura, mas sem aquecer de forma excessiva, o filtrado do béquer 2. Espere resfriar e pese o resíduo resultante.

2) Construa uma tabela com dados de todas as equipes da turma contendo em cada linha: as massas de $AgNO_3$, do NaCl, do AgCl, a massa do resíduo, a soma das massas dos reagentes e a soma das massas dos produtos. Cada coluna deve corresponder a uma das equipes.

3) Compare as somas das massas de $AgNO_3$ e NaCl, com a soma de AgCl e do resíduo do béquer 2. Suas conclusões terão maior significado se forem baseados nos dados gerais de sua turma, compilados pelo professor. Qual o significado desses resultados?

11.6 Referências bibliográficas

- CLELLAN, A.L.Mc. *Química uma Ciência Experimental*, 5ª Ed., Vol. 1, São Paulo: EDART Livraria Editora, 1976, p. 179-182.

- COTTON, F.A.; LYNCH, L.D.; MACEDO, H. *Curso de Química*, Rio de Janeiro: Forum Editora, 1968, p. 273-276.

- CLELLAN, A.L.Mc, *Guia do Professor para Química: uma Ciência Experimental*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, *s.d.,* p.115-118.

Experimento 3 - PREPARO DE SOLUÇÕES

Uma solução, no sentido amplo, é uma dispersão homogênea de duas ou mais substâncias moleculares ou iônicas. No âmbito mais restrito, as dispersões que apresentam as partículas do disperso *(soluto)* com um diâmetro inferior a 10 Å são denominadas *soluções*. Quando este diâmetro situa-se entre 10 e 1000 Å, temos *dispersões coloidais*. Exemplos de dispersões coloidais são gelatina, goma arábica, dispersões de proteínas (como de albumina bovina), fumaça, entre outros. Quando as partículas do disperso possuem diâmetro superior a 1000 Å, temos *dispersões grosseiras*. Por exemplo, o "leite de magnésia" constitui uma dispersão grosseira de partículas de hidróxido de magnésio (aglomerados de íons Mg^{2+} e OH^-) em água.

Algumas características das soluções

Nas soluções, as partículas do *soluto* não se separam do *solvente* sob a ação de ultracentrífugas, não são retidas por ultrafiltros e não são vistas através de microscópios potentes. Os instrumentos citados conseguem separar, reter e visualizar as partículas do soluto numa dispersão coloidal. Já na dispersão grosseira, as partículas do soluto são separadas, retidas e visualizadas com auxílio de instrumentos comuns. Portanto, numa solução, o soluto e o solvente constituem uma fase única e toda *mistura homogênea* (aquela cujo aspecto é uniforme ponto a ponto) constitui uma *solução*.

Classificação das soluções com relação à quantidade de soluto dissolvido

As soluções podem ser *insaturadas*, *saturadas* ou *supersaturadas*, de acordo com a quantidade de soluto dissolvido. Para defini-las, é preciso lembrar que a solubilidade de um soluto é a quantidade máxima da substância que pode dispersar-se numa certa massa de solvente a uma dada temperatura.

Solução insaturada: contém, numa certa temperatura, uma quantidade de soluto dissolvido menor que a sua solubilidade nesta temperatura.

Exemplo: a solubilidade do acetato de sódio é igual a 123,5g / 100g de água a 20^{o}C. Uma solução que contém 80 g desse sal dissolvidos em 100 g de água a 20^{o}C é uma *solução insaturada*.

Solução saturada: contém, numa dada temperatura, uma quantidade de soluto dissolvido igual à sua solubilidade nesta temperatura. Uma solução saturada pode (ou não) apresentar *corpo de fundo* (excesso de soluto precipitado).

Exemplo: 123,5 g de acetato de sódio em 100 g de água a 20^{o}C.

Solução supersaturada: contém, numa dada temperatura, uma quantidade de soluto dissolvido maior que a sua solubilidade nesta temperatura (solução *metaestável*). Uma solução supersaturada pode ser obtida por aquecimento de uma solução saturada com corpo de fundo, seguido por resfriamento lento para evitar a precipitação do excesso de soluto.

Exemplo: 124,0 g de acetato de sódio dissolvidos em 100 g de água a 20^{o}C.

Classificação das soluções com relação ao estado físico

Soluções sólidas: o dispersante (solvente) é sempre sólido e o soluto pode ser sólido, líquido ou gasoso.

Exemplos: prata de lei: o solvente é o cobre ($Cu_{(s)}$) e o soluto é a prata ($Ag_{(s)}$).
aço: o solvente é o ferro ($Fe_{(s)}$) e o soluto é o carbono ($C_{(s)}$).
oxigênio em platina: o solvente é a platina ($Pt_{(s)}$) e o soluto é o dioxigênio gasoso.

Soluções líquidas: o solvente é sempre líquido e o soluto pode ser sólido, líquido ou gasoso.

Exemplos: salmoura: o solvente é a água e o soluto é o cloreto de sódio sólido.
vinagre: o solvente é a água e o soluto é o ácido acético líquido.
solução aquosa de oxigênio: o soluto é o oxigênio gasoso.

Soluções gasosas: o solvente e o soluto são gases.

Exemplo: o ar é uma mistura de muitos gases - oxigênio, gases nobres, vapor de água, dióxido de carbono, entre outros - solubilizados em nitrogênio gasoso.

Expressão da concentração de soluções

A *concentração* de uma solução é a relação entre a quantidade do soluto e a quantidade do solvente ou da solução. Uma vez que as quantidades de solvente e soluto podem ser dadas em massa, volume ou quantidade de matéria, há diversas formas de se expressar a concentração de soluções. As relações mais utilizadas são:

Concentração em gramas por litro

Esse termo é utilizado para indicar a relação entre a massa do soluto (m), expressa em gramas, e o volume (V), da solução, em litros:

$$\mathbf{C\ (g/L) = m\ (g) / V\ (L)}$$

Exercício: O hipoclorito de sódio, NaClO, produz uma solução alvejante quando dissolvido em água. A massa de NaClO contida numa amostra de 5,00 mL de alvejante foi

determinada como sendo igual a 150 mg. Qual é a concentração (em gramas por litro) do hipoclorito de sódio nesta solução?

Resolução:

Dados: V = 5,00 mL = 0,00500 L

m = 0,150 g

C = 0,150 g / 0,00500 L

C = 30,0 g/L

Concentração em quantidade de matéria

É a relação entre a *quantidade de matéria do soluto* (n_{soluto}) e o volume da solução (V), expresso em litros. No passado, esta unidade de concentração era denominada *molaridade* ou *concentração molar*. Atualmente, por recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o emprego desses termos vem sendo evitado. Em seu uso correto, a palavra "molar" significa "por mol", e não "por litro", como na definição da molaridade (ver *Nota Explicativa* nas páginas iniciais deste *Manual*).

A ***quantidade de matéria do soluto*** (n_{soluto}, anteriormente chamada "número de mols") é a relação entre a massa do soluto (m_{soluto}) e a sua ***massa molar*** (M, a massa de 1,0 mol da substância), expressa em g / mol.

$$\mathbf{C\ (mol\ /\ L) = n_{soluto}\ /\ V_{solução}\ (L)}$$

Exercício: Qual é a concentração (em quantidade de matéria) da solução que contém 9,8 g de ácido sulfúrico em água suficiente para 10,0 litros de solução?

Resolução:

C (mol / L) = n_{soluto} / $V_{solução}$ (L)

n = massa do soluto (g) / massa molar do soluto (g mol^{-1})

n = m / M = 9,8 g / 98,08 g mol^{-1}

n = 0,10 mol

Portanto, C = 0,10 mol / 10,0 L

C = 1,0 x 10^{-2} mol H_2SO_4 / L

Molalidade

Esta relação é utilizada sempre que se pretende expressar *concentrações independentes da temperatura*, pois é expressa em função da massa (e não do volume) do solvente. A molalidade de uma solução (não confundir com *molaridade*) é calculada como o quociente entre a quantidade de matéria do soluto (n_{soluto}, expressa em ***mol***) e a massa total do solvente (expressa em quilogramas, ***kg***):

$$\textbf{Molalidade} = n_{soluto} / m_{solvente}$$

Fração em mol

Muito utilizada em cálculos físico-químicos, a *fração em mol* ***(X)*** *de um componente A* em solução (previamente denominada "fração molar"), é a razão da quantidade de matéria do componente ($n_{componente}$) pela quantidade de matéria total de todas as substâncias presentes na solução (n_{total}). Se os componentes da solução forem denominados *A, B, C*, etc, pode-se escrever:

$$X_A = n_A / (n_A + n_B + n_C + \ldots)$$

Note-se que

$$X_A + X_B + X_C + \ldots = 1$$

Normalidade (N)

É a relação entre o número de equivalentes-grama do soluto e o volume da solução, expresso em litros. No passado, esta unidade foi muito utilizada em cálculos relacionados com titulações. Atualmente, o uso da normalidade não é recomendado pela IUPAC, uma vez que esta unidade de concentração não enfatiza o conceito de mol ou a estequiometria da reação química. Além disso, o valor numérico do equivalente-grama de alguns compostos químicos (e portanto a normalidade da solução que os contém) varia de acordo com a reação química em que a substância (ou a solução) é utilizada.

Composição percentual (título)

Um método bastante usual de expressão da concentração baseia-se na composição percentual da solução. Esta unidade de concentração relaciona a massa (m) ou o volume (V) do soluto com a massa ou o volume do solvente ou da solução, conduzindo a notações tais como:

10% (m/m); 10% (m/V) ou 10% (V/V).

A relação m/m corresponde à base percentual mais usada na expressão da concentração de soluções aquosas concentradas de ácidos inorgânicos (como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico e o ácido nítrico).

Exemplos: 100 g de solução concentrada de HCl a 36% (m/m) contêm 36 g de cloreto de hidrogênio e 64 g de água.

O ácido sulfúrico concentrado adquirido no comércio contém cerca de 98% (em massa) de soluto (H_2SO_4 líquido), ou seja, 100 g do ácido comercial contêm 98 g de H_2SO_4 e 2 g de água.

Exercício: Calcule a massa de HCl contida numa amostra de 210 g de ácido clorídrico concentrado de título igual a 37% (m/m).

Resolução:

37 g HCl ---------- 100 g de solução concentrada

x ---------- 210 g de solução concentrada

x = 78 g HCl

Observação: Os termos diluído e concentrado são apenas termos relativos. Uma solução diluída contém somente uma fração do soluto contido numa solução concentrada.

Exemplo: Uma solução a 3% (m/m) de ácido nítrico é diluída em comparação com uma solução de HNO_3 a 30% (em massa).

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivos:

- ✓ Realizar cálculos envolvendo quantidades de soluto e de solvente necessárias para o preparo de soluções de ácidos e bases fortes;
- ✓ Utilizar vidraria apropriada para o preparo de soluções-padrão.

Procedimento

Preparação de 250,00 mL de solução de ***hidróxido de sódio*** **(NaOH)** *0,100 mol/L*

Verificar inicialmente o grau de pureza da base (% m/m), no rótulo do frasco que contém o hidróxido de sódio. De posse desta informação, calcular a massa de NaOH necessária para preparar 250,00 mL de solução 0,100 mol/L.

ATENÇÃO: O hidróxido de sódio é uma substância altamente HIGROSCÓPICA. Por isso, efetuar a pesagem do sólido rapidamente e manter o frasco tampado.

Colocar a quantidade já pesada da base num béquer de 250 mL e dissolvê-la em água destilada, usando um bastão de vidro para facilitar a dissolução. O volume de água destilada utilizada deverá ser inferior a 250 mL.

Com auxílio de um funil simples, transferir *quantitativamente* a mistura para um balão volumétrico de 250,00 mL. Completar o volume da solução com água destilada até a marca de aferição do balão, tampar e agitar para a completa homogeneização. Finalmente, colocar a solução recém-preparada num frasco limpo, seco e rotulado. O rótulo do frasco deve conter a identificação da solução preparada e da equipe, além da data de preparação.

Preparação de 250,00 mL de solução de ***ácido clorídrico (HCl)*** *0,100 mol/L*

Observar, no rótulo do frasco que contém a solução concentrada de HCl, a densidade e a percentagem (m/m) do ácido na mistura. A partir desses dados, calcular a massa de HCl necessária para preparar 250,00 mL de solução 0,100 mol/L e determinar o volume da solução concentrada que contém essa massa.

Com auxílio de uma pipeta graduada ou bureta, medir o volume calculado e transferi-lo para um béquer *que já contenha uma pequena quantidade de água destilada*. Utilizar um bastão de vidro e um funil para transferir quantitativamente o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250,00 mL.

Completar o volume da solução com água destilada até a marca de aferição do balão, tampar e agitar para a completa homogeneização. Guardar a solução preparada num frasco limpo, seco e rotulado.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Observação: Considere o número correto de algarismos significativos na resolução destes exercícios.

1. Calcule a concentração (em quantidade de matéria) das seguintes soluções:

a. 0,248 mol de cloreto de sódio em 250,00 mL de solução.

b. 102,6 g de açúcar comum (sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$) em 500 mL de solução.

c. 24 litros de oxigênio molecular e 57,5 mililitros de hidrogênio molecular, em 115 litros de ar atmosférico, a 0^oC e 1,00 atm.

d. Uma solução de etileno (eteno) a 10% (V/V) em argônio, a 0^o C e 1,00 atm.

2. Suponha que você dispõe de 15,0 mL de uma solução de hidróxido de bário 0,20 mol/L. Responda:

a. Qual é a concentração desta alíquota (em quantidade de matéria)?

b. Qual é a quantidade de matéria de hidróxido de bário contida nesta alíquota?

3. Calcule a concentração em quantidade de matéria das seguintes soluções aquosas:

a. solução de ácido sulfúrico a 93,3% (m/m), com densidade absoluta igual a 1,829 g/mL.

b. solução de ácido nítrico a 32,2% (m/m), com densidade absoluta igual a 1,195 g/mL.

4. O etanol puro tem uma densidade absoluta igual a 0,785 g/mL. Qual é a sua concentração em quantidade de matéria, expressa em mol/L?

5. Descreva, em detalhes, como você prepararia:

a. Cerca de 100 mL de solução saturada de carbonato de sódio. *Observação:* 1,0 parte de carbonato de sódio anidro é solúvel em 3,5 partes de água à temperatura ambiente.

b. 250,00 mL de solução de sulfato de alumínio 0,100 mol/L.

6. Que quantidade de água destilada deve ser adicionada a 25,0 mL de solução de hidróxido de potássio 0,500 mol/L, para produzir uma solução de concentração igual a 0,350 mol/L?

7. Um aluno de Química Geral dissolveu 12,2 g de hidróxido de estrôncio em água suficiente para preparar 1,00 litro de solução. Responda:

a. Qual é a percentagem (m/V) hidróxido de estrôncio na solução?

b. Considere a densidade absoluta da solução igual a 1,15 g/mL. Qual é a percentagem (m/m) de hidróxido de estrôncio na solução?

c. Qual é a concentração em quantidade de matéria da solução?

8. O tetracloreto de carbono é um líquido de densidade absoluta igual a 1,594 g/cm^3 (20^{o}C), muito utilizado como solvente industrial. Cinquenta litros (50,0 L) de uma solução foram preparados pela dissolução de 2,50 L de CCl_4 em hexano. Qual é a concentração em quantidade de matéria desta solução?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. *Química geral*. Tradução por Cristina Maria Pereira dos Santos e Roberto de Barros Faria. 2.ed. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos, 1986. 2v. p.187-188, 347-351.

BUENO, Willie A.; BOODTS, Julien F.C.; DEGRÈVE, Leo *et al*. *Química geral*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978. p. 307-316, 326-327.

HEIN, Morris. *Fundamentos de química*. Tradução por Delmo Santiago Vaitsman. Rio de Janeiro : Campus, 1983. p. 259.

O'CONNOR, Rod. *Fundamentos de química*. Tradução por Elia Tfouni; revisão por Abel de Oliveira e Gerson Unger de Oliveira. São Paulo : Harper & Row do Brasil, 1977. p. 215-226.

ROCHA FILHO, Romeu Cardozo; SILVA, Roberto Ribeiro da. *Introdução aos cálculos da química*. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1992. p. 51-57.

RUSSEL, John B. *Química geral.* 2. ed. v. 1. Coordenação por Maria Elizabeth Brotto; tradução e revisão por Márcia Guekezian *et al.* São Paulo : Makron Books, 1994. p. 505-511.

SILVA, Roberto Ribeiro da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu Cardozo. *Introdução à química experimental*. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1990. p. 68-69.

Experimentos 4 e 5 - PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES – PADRÕES PRIMÁRIOS E PADRÕES SECUNDÁRIOS

No preparo de soluções, como em todo procedimento experimental, alguns erros podem ser cometidos. Eles têm como causas comuns o uso inadequado da vidraria ou do equipamento, as falhas nas determinações de massa e de volume e a utilização de reagentes de baixo grau de pureza, entre outras. Através do processo de ***padronização***, largamente empregado em laboratórios de análise química, é possível verificar o quanto a concentração da solução preparada aproxima-se da concentração da solução desejada.

Existem substâncias com características bem definidas, conhecidas como *padrões primários*, que são utilizadas como *referência* na correção da concentração das soluções através do procedimento denominado *padronização*. Tal procedimento consiste na titulação da solução de concentração a ser determinada com uma massa definida do padrão primário adequado.

Características básicas de um padrão primário

- ✓ Deve ser de fácil obtenção, purificação, conservação e secagem;
- ✓ deve possuir uma massa molar elevada, para que os erros relativos cometidos nas pesagens sejam insignificantes;
- ✓ deve ser estável ao ar sob condições ordinárias, se não por longos períodos, pelo menos durante a pesagem. Não deve ser higroscópico, eflorescente, nem conter água de hidratação;
- ✓ deve apresentar alta solubilidade em água;
- ✓ as reações de que participa devem ser rápidas e praticamente completas;
- ✓ não deve formar produtos secundários no decorrer da reação.

Exemplos de padrões primários

A tabela 1 relaciona sete padrões primários conhecidos e algumas soluções aquosas que são frequentemente padronizadas por seu intermédio.

Tabela 1 - Exemplos de padrões primários e alguns de seus usos

Solução a ser padronizada	Padrão primário empregado
$KMnO_{4(aq)}$	ácido oxálico oxalato de sódio
$HCl_{(aq)}$, $H_2SO_{4(aq)}$	carbonato de sódio
$NaOH_{(aq)}$	biftalato de potássio
$Na_2S_2O_{3(aq)}$	dicromato de potássio iodato de potássio
$AgNO_{3(aq)}$	cloreto de sódio

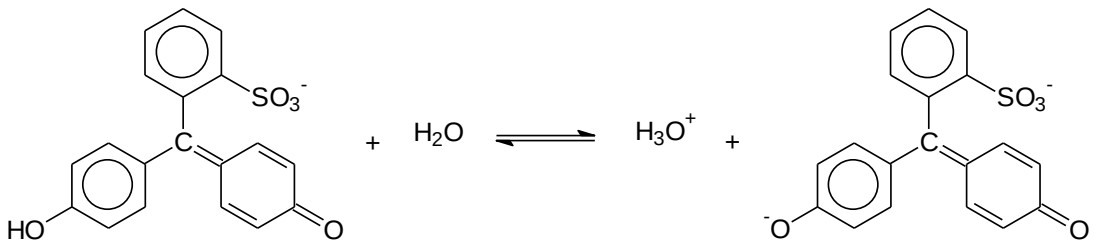
Padrões secundários

Uma *solução padrão secundária* é uma solução aquosa cuja concentração é exatamente conhecida, ou seja, uma solução que tenha sido previamente padronizada por titulação com um padrão primário. Este tipo de solução pode ser utilizada na determinação da concentração verdadeira de outras soluções aquosas (com as quais reaja); no entanto, deve-se considerar que a precisão com que se conhece a concentração do padrão secundário limita necessariamente a precisão das titulações em que ele é utilizado.

Substâncias indicadoras

Uma das técnicas de detecção do ponto final de titulações faz uso da variação de cor de algumas substâncias denominadas *indicadores*. No caso particular das titulações ácido-base, os indicadores são *ácidos ou bases orgânicos fracos*, que apresentam colorações diferentes em função da concentração de íons H_3O^+ na mistura de reação.

Exemplo: O vermelho de fenol, um ácido orgânico fraco que apresenta duas formas coloridas em solução aquosa:



VERMELHO AMARELO

Forma ácida (HIn) ***Forma da base conjugada (In^-)***

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Determinar a concentração verdadeira de soluções aquosas de ácidos e bases fortes, a partir da titulação dessas soluções com padrões primários ou secundários adequados.

Determinação da concentração verdadeira de uma solução de H_2SO_4 ± 0,1 mol/litro, por meio de um sal de caráter básico

O padrão primário mais utilizado nesta determinação é o carbonato de sódio puro, submetido a secagem em estufa a 110ºC durante uma hora.

Pela estequiometria da reação que ocorre entre os cátions H_3O^+ (produzidos pelo ácido) e o ânion carbonato, pode-se observar que dois mols de íons hidroxônio (H_3O^+) reagem completamente com um mol do padrão:

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_3O^+{}_{(aq)} \rightarrow CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(l)}$$

Como a *massa molar* do carbonato de sódio é igual a 105,99 g/mol, essa massa do padrão reage completamente com um mol de H_2SO_4:

1 mol de Na_2CO_3 ---------- 2 mols de H_3O^+

105,99 g de Na_2CO_3 ---------- 2 mols de H_3O^+

105,99 g de Na_2CO_3 ---------- 1 mol de H_2SO_4

$\mathbf{m_{padrão}}$ ---------- $\mathbf{n_{ácido}}$ (H_2SO_4)

Assim, uma determinada massa do padrão irá reagir com "n" mols do ácido na solução a ser padronizada. Se "$m_{padrão}$" for cerca de 0,1 g, por exemplo, $n_{ácido}$ será a quantidade de matéria de H_2SO_4 que reagirá quantitativamente com essa massa.

Procedimento:

(1) Ambientação da bureta: antes do início da titulação, deve-se lavar o interior da bureta com pequenas porções da solução titulante, neste caso a solução de H_2SO_4, para remover gotas de água ou qualquer resíduo de outros reativos. Em seguida, deve-se encher a bureta com a solução titulante, eliminar as bolhas de ar (geralmente localizadas na ponta da bureta, próximas à torneira) e ajustar o líquido na posição do zero do instrumento. A titulação deve ser conduzida de acordo com a orientação do professor. Colocar um béquer sob a bureta para prevenir respingos na base do suporte enquanto não estiver titulando.

(2) Preparo da mostra do padrão primário: amostras de carbonato de sódio com massa aproximadamente igual a 0,1 g deverão ser pesadas com precisão de ± 0,1 mg. Transferir a amostra para um Erlenmeyer e dissolve-la com cerca de 20 mL de água destilada e adicionar 5 gotas do indicador alaranjado de metila.

(3) Titulação: verificar se a solução dentro da bureta está no nível zero; se não estiver, ajuste. Titular a solução de carbonato de sódio com a solução de H_2SO_4 até que a reação se complete *(ponto de equivalência da titulação)*. O ponto de equivalência é verificado pela mudança da coloração da solução contida no Erlemeyer de amarelo para laranja até coloração estável. Repita a titulação pelo menos mais uma vez. Devem-se utilizar volumes aproximadamente iguais de água na dissolução de cada uma das porções de carbonato de sódio, para que a intensidade de cor do indicador seja comparável, nas diferentes determinações.

Depois de completada a primeira titulação, a bureta deve ser carregada e zerada novamente, o Erlenmeyer deve ser enxaguado com água destilada e o procedimento de padronização deve ser repetido uma ou mais vezes (o número de repetições a serem feitas dependerá da reprodutibilidade dos resultados obtidos).

A *concentração verdadeira da solução de H_2SO_4* será calculada, em seguida, a partir da quantidade de matéria do ácido ($n_{ácido}$) e do volume da solução ácida consumido na titulação (para a reação completa com a massa de Na_2CO_3 utilizada):

C_{real} = $n_{ácido}$ / volume da solução ácida gasto na titulação (L)

$$\mathbf{C_{real} = n_{ácido} / V_{solução\ ácida}\ (L)}$$

O cálculo da concentração verdadeira da solução ácida pode ser feito também a partir do seguinte raciocínio:

1 mol de Na_2CO_3	-------	1 mol de H_2SO_4
105,99 g de Na_2CO_3	-------	1000 mL de $H_2SO_{4(aq)}$ 1,000 mol/L
10,599 g de Na_2CO_3	-------	1000 mL de $H_2SO_{4(aq)}$ 0,100 mol/L
10,599 x 10^{-3}g de Na_2CO_3	-------	1,000 mL de solução de H_2SO_4 exatamente 0,1 mol/L
$m_{padrão}$	-------	Volume esperado da solução ácida **(V_e)**

Assim, observa-se que 1,000 mL de solução de H_2SO_4 *exatamente 0,100 mol/L* neutraliza 10,599 mg de carbonato de sódio anidro. Dessa forma, obtém-se o volume de solução ácida ($V_{esperado}$) que seria gasto para reagir com a massa disponível do padrão. Este volume ($V_{esperado}$) é relacionado então com o volume efetivamente utilizado e com a concentração esperada da solução:

$$C_{real} = \frac{V_{esperado}}{V_{real}} . C_{esperada}$$

,

onde V_{real} corresponde à média dos volumes de solução de H_2SO_4 consumidos na titulação.

Determinação da concentração verdadeira de uma solução de H_2SO_4 ± 0,1 mol/litro, por meio de uma solução padrão secundária

Se dispusermos, por exemplo, de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/litro cuja concentração real já tenha sido determinada, esta solução poderá ser utilizada como *padrão secundário* na determinação da concentração verdadeira da solução de H_2SO_4. Neste caso, um volume da solução-amostra deverá reagir completamente com o padrão secundário, de acordo com as equações:

$$2\ NaOH_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

Equação iônica simplificada:

$$OH^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

Procedimento: Ambientar a bureta, como descrito anteriormente. Colocar o padrão secundário (*solução titulante,* $NaOH_{(aq)}$ de concentração verdadeira conhecida) na bureta e titular o ácido contido no Erlenmeyer (*solução-amostra*).Transferir quantitativamente, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL de H_2SO_4 ± 0,1 mol/L para um Erlenmeyer e acrescentar 10 mL de água destilada e 5 gotas do indicador fenolftaleína. Titular o H_2SO_4 e anotar o volume de NaOH gasto na titulação. Repita a titulação pelo menos mais uma vez e faça uma média aritmética dos resultados. Calcule a concentração verdadeira da solução de H_2SO_4, levando em conta o seguinte raciocínio: de acordo com a estequiometria da reação, dois mols de NaOH reagem com um mol de H_2SO_4. Assim, a quantidade de matéria de NaOH consumida na padronização (n_{NaOH}, calculada a partir da concentração conhecida da solução-padrão e do volume de $NaOH_{(aq)}$ gasto na titulação), reage quantitativamente com uma determinada quantidade de matéria de H_2SO_4 ($n_{ácido}$):

2 mols de NaOH	---------	1 mol de H_2SO_4
n_{NaOH}	---------	$n_{ácido}$ (H_2SO_4)
$C_{real\ (NaOH)}$ x $V_{solução\ básica}$ (L)	---------	$n_{ácido}$ (H_2SO_4)

A concentração verdadeira da solução ácida é dada por:

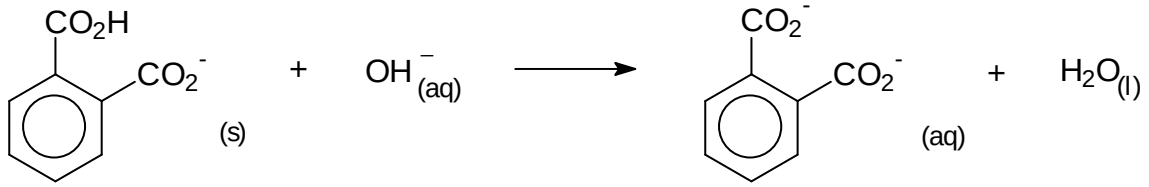
$C_{real\ (solução\ ácida)}$ = $n_{ácido}$ / volume da solução ácida gasto na titulação (L)

$$\mathbf{C_{real} = n_{ácido} / V_{solução\ ácida}\ (L)}$$

A fenolftaleína é um indicador ácido-base adequado para esta titulação; a mudança de coloração se dá de incolor para rosa nas proximidades do ponto de equivalência.

Determinação da concentração verdadeira de uma solução de NaOH ± 0,1 mol/litro, por meio de um sal de caráter ácido

O padrão primário mais utilizado nesta determinação é o ftalato ácido de potássio (biftalato de potássio). Pela estequiometria da reação, podemos observar que um mol de biftalato neutraliza um mol de hidróxido:



ânion ftalato ácido, $(HC_8H_4O_4)^-$ ânion ftalato, $(C_8H_4O_4)^{2-}$

O cálculo da concentração verdadeira da solução alcalina é feito de maneira semelhante ao realizado anteriormente para a solução de H_2SO_4:

1 mol de biftalato de potássio	--------	1 mol de $NaOH_{(aq)}$
204,23 g de biftalato de potássio	--------	1 mol de $NaOH_{(aq)}$
$m_{padrão}$	--------	**n_{base}** (NaOH)

Assim,

C_{real} (solução alcalina) = n_{base} / volume da solução básica gasto na titulação (L)

$$\mathbf{C_{real} = n_{base} / V_{solução\ básica}\ (L)}$$

Este cálculo também pode ser feito considerando-se que 1,000 mL de solução de NaOH *exatamente 0,1 mol/litro* reage completamente com 0,0204g de biftalato de potássio. Assim, uma determinada massa do padrão irá reagir com "x" mililitros da solução a ser padronizada. Se "x" for igual a 25,00 mL da solução de hidróxido de sódio, por exemplo, $m_{padrão}$ representará a massa de biftalato que reagirá quantitativamente com esse volume de 25,00 mL.

Amostras de biftalato (cerca de 0,4g) deverão ser pesadas com precisão de ± 0,1 mg ($m_{padrão}$). A fenolftaleína será o indicador do ponto final desta titulação ácido-base.

O volume da solução de NaOH consumido na titulação poderá ser utilizado para o cálculo da concentração verdadeira da solução alcalina, de acordo com o seguinte raciocínio:

0,0204 g de biftalato	-------	1,000 mL de NaOH 0,100 mol/L
$m_{padrão}$	-------	Volume esperado da solução alcalina **(V_e)**

e a concentração real (C_{real}) será calculada pela relação:

$$C_{real\,(NaOH,\,aq)} = \frac{V_{esperado}}{V_{real}} . C_{esperada}$$,

onde V_{real} corresponde à média dos volumes de solução de NaOH consumidos na titulação.

Determinação da concentração verdadeira de uma solução de NaOH ± 0,1 mol/litro, por meio de uma solução padrão secundária

Se dispusermos de uma solução de ácido ($HCl_{(aq)}$, $H_2SO_{4(aq)}$, etc) de concentração real conhecida, esta solução poderá ser utilizada como *padrão secundário* na determinação da concentração verdadeira da solução de hidróxido de sódio. O procedimento é análogo ao já descrito para a titulação da solução ácida com padrão secundário, devendo-se naturalmente inverter a colocação dos reagentes.

A escolha do indicador a ser usado nesta determinação deverá levar em conta a força do ácido presente no padrão secundário empregado.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Observação: Considere o número correto de algarismos significativos na resolução destes exercícios.

1. Explique por que o carbonato de sódio pode ser utilizado como padrão primário na determinação da concentração verdadeira de soluções ácidas. Da mesma maneira, explique por que o biftalato de potássio é padrão primário para a padronização de soluções básicas.

2. Que erros podem ser cometidos durante o preparo de uma solução, que façam a sua concentração real ser diferente da concentração suposta?

3. Para que são utilizados indicadores em titulações?

4. Diferencie os termos *ponto de equivalência* e *ponto final de uma titulação ácido-base*.

5. Na padronização de uma solução de ácido nítrico aproximadamente 0,1 mol/L, um estudante obteve C_{real} = 0,132 mol/L. Que procedimento este estudante deveria adotar para corrigir a concentração desta solução, de modo a obter um erro relativo máximo de ± 5% em relação à concentração esperada? (Inclua os cálculos necessários).

6. Para neutralizar 0,1970g de ácido oxálico (padrão primário) puro e seco foram gastos 30,15 mL de solução aproximadamente 0,15 mol/L de hidróxido de sódio recém-preparada. Calcule a concentração verdadeira da solução alcalina.
Dado: ácido oxálico = ácido etanodióico.

7. Uma amostra de ácido capróico de massa igual a 0,1000 g foi dissolvida em água destilada e titulada com 17,20 mL de solução de hidróxido de sódio (C_{real} = 0,0498 mol/L), até a neutralização completa. De posse destes dados e sabendo que o ácido capróico é monoprótico, calcular a sua massa molar.

8. A titulação de uma solução de HCl 0,100 mol/L com solução de Na_2CO_3 0,100 mol/L (reação completa) tem seu ponto de equivalência entre pH 2,5 e pH 4,5. De posse desta informação indique, na tabela abaixo, que indicador(es) você escolheria para a visualização do ponto final desta titulação. Explique também por que a fenolftaleína não poderia ser usada neste caso.

Tabela 2 - Faixas de "viragem" (mudança de coloração) de alguns indicadores ácido-base

Indicador	**Faixa de pH em que se observa a "viragem" do indicador**
Azul de timol	1,2 - 2,8
Azul de bromofenol	2,5 - 4,5
Alaranjado de metila	3,1 - 4,3
Vermelho de metila	4,2 - 6,2
Azul de bromotimol	6,0 - 7,6
Vermelho de cresol	7,2 - 8,8
Fenolftaleína	8,2 - 10,0
Amarelo de alizarina	10,1 - 12,0

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACCAN, Nivaldo, ANDRADE, João Carlos de, GODINHO, Oswaldo E.S. *et al. Química Analítica Quantitativa Elementar*. 2.ed.rev.ampl. São Paulo : Edgard Blücher; Campinas: Ed. da UNICAMP, 1985. p.174 -181.

BAPTISTA, Jusseli R. *Caderno de Química Analítica Quantitativa* : teoria e prática. Rio Grande : FURG, 1987. p.12-21.

CUNHA, Alexandre A.V. (Coord.) *Manual de práticas de Química Analítica.* Pelotas : Ed. da Universidade, 1984. p. 42-59.

OHLWEILER, Oto Alcides. *Teoria e métodos da análise quantitativa*. Rio de Janeiro: Instituto Nacional do Livro, 1957. p. 309-312.

Experimento 6- *TERMOQUÍMICA*

A Termoquímica estuda os efeitos térmicos que acompanham as reações químicas e fornece informações importantes sobre a *intensidade* e a *estabilidade das ligações químicas* existentes nos reagentes e produtos.

Variação de entalpia (ΔH)

Muitas reações químicas ocorrem em recipientes abertos ou sujeitos a pressão atmosférica constante. Nestas condições, a *quantidade de calor liberado ou absorvido* no decorrer da transformação corresponde à *variação de entalpia (ΔH) do processo* e representa a diferença entre a entalpia associada aos produtos e aquela associada aos reagentes envolvidos:

$$\Delta H_{reação} = \sum H_{produtos} - \sum H_{reagentes},$$

onde: $\sum H_{produtos}$ = entalpia do estado final = somatório da entalpia dos produtos;

$\sum H_{reagentes}$ = entalpia do estado inicial = somatório da entalpia dos reagentes.

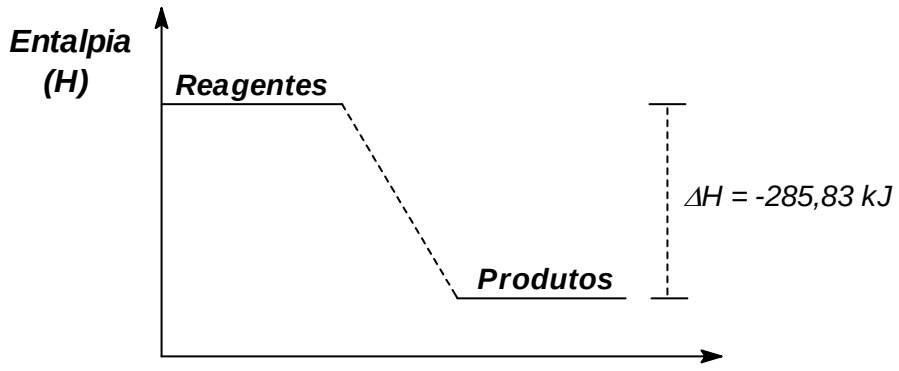
Classificação das reações químicas de acordo com a variação de entalpia

Reações exotérmicas: são aquelas acompanhadas por uma *diminuição na entalpia do sistema* ($\Delta H_{reação}$ é negativo). *Exemplo:*

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} + 285{,}83\ kJ$$

quantidade de calor liberado

Graficamente, teremos:



A transformação química é acompanhada por uma *liberação de calor* porque a entalpia associada aos reagentes é *superior* àquela associada aos produtos:

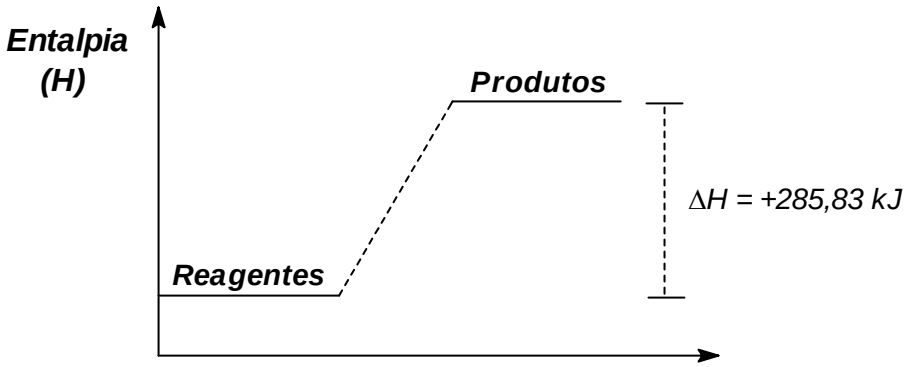
$$\sum H_{reagentes} > \sum H_{produtos} \Rightarrow \Delta H_{reação} < \text{zero}$$

Reações Endotérmicas: ocorrem com aumento na entalpia do sistema ($\Delta H_{reação}$ é positivo). *Exemplo:*

$$H_2O_{(l)} + 285{,}83\ kJ \rightarrow H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\ O_{2(g)}$$

quantidade de calor absorvido pelo sistema

Graficamente, teremos:



Neste caso, a entalpia associada aos reagentes é *inferior* àquela associada aos produtos, e a transformação ocorre com *absorção de energia* (calor):

$$\sum H_{reagentes} < \sum H_{produtos} \Rightarrow \Delta H_{reação} > \text{zero}$$

Efeito do estado físico dos reagentes e produtos sobre o ΔH de reação

O ΔH de reação depende do estado físico das espécies químicas que reagem e que são formadas, pois *as substâncias apresentam entalpias diferentes para estados físicos diferentes*. Assim:

Estado Sólido ***Estado Líquido*** ***Estado Gasoso***

AUMENTO DE ENTALPIA

Exemplo: a formação de água, a 25 ^{o}C e 1 atm:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_1 = -241{,}82 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_2 = -285{,}83 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(s)} \qquad \Delta H_3 = -292{,}88 \text{ kJ/mol}$$

Como se pode observar, a energia liberada no decorrer da reação aumenta à medida que a entalpia do produto diminui.

Estado padrão de uma substância

Uma vez que o valor do ΔH de uma reação depende de variáveis como a temperatura, a pressão e o estado físico dos reagentes e produtos, tornou-se necessário escolher um conjunto de condições padronizadas (usualmente 25 ^{o}C e 1 atm), para a expressão da variação de entalpia de diferentes transformações químicas. Tal convenção permite a comparação entre os valores de ΔH das reações e evita a necessidade de se especificar as condições nas quais a determinação experimental da entalpia foi realizada.

Entalpia padrão de formação de uma substância (ΔH^{o}_{f})

Por definição, a entalpia-padrão de formação de uma substância é a variação de entalpia que acompanha a *formação de um mol da substância a partir dos seus elementos componentes no estado-padrão.*

Exemplo: a 25^{o}C e 1 atm,

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^{o}_{f} = -285{,}83 \text{ kJ/mol}$$

Entalpia padrão de formação da água, nas condições mencionadas

Por convenção, a entalpia de formação (ou calor de formação) de uma *substância simples*, na sua forma alotrópica mais estável e no seu estado físico mais comum, a 25^{o}C e 1 atm, é igual a zero. Assim, por exemplo, no estado padrão:

$O_{2(g)}$ (dioxigênio): ΔH^o_f = zero

$O_{3(g)}$ (trioxigênio ou ozônio): $\Delta H^o_f \neq$ zero

$C_{grafite}$: ΔH^o_f = zero

$C_{diamante}$: $\Delta H^o_f \neq$ zero

Entalpia padrão de combustão

É a variação de entalpia associada à *combustão total* de um mol de qualquer substância, a 25°C e 1 atm.

Exemplo: Calor padrão de combustão do metano:

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o_{combustão} = -\ 890{,}36\ kJ/mol$$

Entalpia padrão de neutralização

Corresponde à variação de entalpia verificada na neutralização de um mol de um ácido, ou um mol de uma base, supondo-se todas as substâncias em diluição total ou infinita, a 25°C e 1 atm. *Exemplos:*

*ΔH^o de neutralização do **hidróxido de sódio**:*

$$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1 mol de base forte

1 mol de ácido forte

$$\Delta H^o_{neutralização} = -\ 57{,}74\ kJ/mol$$

*Para o **ácido sulfúrico**:*

$$H_2SO_{4(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaHSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1 mol de ácido forte

1 mol de base forte

$$\Delta H^o_{neutralização} = -\ 57{,}74\ kJ/mol$$

*ΔH^o de neutralização do **ácido sulfídrico**:*

$$H_2S_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaHS_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1 mol de ácido fraco — 1 mol de base forte

$$\Delta H^o_{neutralização} = -15{,}90 \text{ kJ/mol}$$

Observação: Quando o ácido e a base são fortes, como ocorre nos dois primeiros exemplos, o ΔH de neutralização é constante e igual a - 57,74 kJ/mol (ou -13,8 kcal/mol). Isso ocorre porque ácidos fortes e bases fortes dissociam-se completamente em solução aquosa, de tal forma que a única reação que ocorre entre eles é a seguinte:

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o = -57{,}74 \text{ kJ/mol de } H^+_{(aq)} \text{ ou } OH^-_{(aq)}$$

Calorimetria

A técnica consiste na *determinação da quantidade de calor liberado ou absorvido no decorrer de uma transformação*. Tais quantidades são expressas em unidades de energia como o Joule (J), o erg (erg) ou a caloria (cal):

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \times 10^7 \text{ erg} = 4{,}184 \text{ J}$$

No Brasil, adota-se oficialmente o Sistema Internacional de Unidades (SI), que tem o *Joule* como a unidade de energia.

Calorímetros

Os calorímetros são os aparelhos utilizados na medida do calor trocado durante reações químicas. Um dos instrumentos mais simples utilizados com este objetivo é o chamado *calorímetro de água*. Quando uma reação química é provocada no interior de um desses calorímetros, a água contida no aparelho sofre aquecimento ou resfriamento. Medindo-se a elevação ou o abaixamento da temperatura dessa massa de água, é possível calcular a quantidade de calor trocado na reação, através da expressão:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

onde: Q = quantidade de calor cedido ou absorvido (J)

m = massa da substância (g)

c = calor específico da substância (J/(g.^{o}C))

Δt = variação de temperatura

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivos:

- ✓ Determinar a capacidade calorífica do calorímetro ($C_{calorímetro}$);
- ✓ Determinar a variação de entalpia que acompanha a reação de neutralização de um ácido forte (ácido clorídrico) por uma base forte (hidróxido de sódio).

Nos experimentos a seguir, cada equipe utilizará um calorímetro constituído por um béquer de 100 mL colocado no interior de um pote plástico. Entre o béquer e o recipiente externo há material isolante (serragem e parafina), que diminui as trocas de calor com o meio ambiente. O conjunto é coberto por uma tampa na qual se insere um termômetro de diâmetro apropriado.

Experimento 1 - Determinação da capacidade calorífica do calorímetro (C_{cal})

Antes da medida da variação de entalpia de uma reação química, é necessário determinar a *capacidade calorífica do calorímetro* a ser utilizado (C_{cal}), pois este troca calor com o sistema que está sendo investigado em seu interior. Este processo é denominado *calibração do calorímetro*. A calibração é feita misturando-se quantidades conhecidas de água fria e quente no interior do calorímetro, e medindo-se a temperatura de equilíbrio do sistema, conforme a descrição a seguir.

Procedimento

Colocar 40,0 mL de água destilada fria (à temperatura ambiente) no calorímetro, anotando sua temperatura (T_1). Em seguida, aquecer uma porção de água destilada até uma temperatura aproximadamente igual a 50 ^{o}C. Medir 40,0 mL desta água quente numa proveta e anotar sua temperatura (T_2).

Adicionar rapidamente a água aquecida à água fria, no interior do calorímetro. Tampar o aparelho e anotar a temperatura da mistura em intervalos de dez segundos, até que o equilíbrio

térmico seja atingido. Anotar a temperatura de equilíbrio térmico (T_3). Repetir o procedimento uma ou duas vezes.

Interpretação dos resultados e conclusão

Uma vez que a quantidade de calor cedido pela água quente é igual à quantidade de calor recebido pelos demais componentes do sistema (considerando desprezível qualquer perda de calor para o ambiente), pode-se dizer que:

$$\sum Q = 0$$

$$Q_{\text{recebido (água fria)}} + Q_{\text{recebido (calorímetro)}} + Q_{\text{cedido (água quente)}} = 0$$

$$[m_{\text{água fria}} \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_3 - T_1)] + [C_{\text{cal}} (T_3 - T_1)] + [m_{\text{água quente}} \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_3 - T_2)] = 0 \ ,$$

onde: T_1 = temperatura de equilíbrio da água fria + calorímetro

T_2 = temperatura da água quente

T_3 = temperatura de equilíbrio da água fria + calorímetro + água quente

Isolando C_{cal} da equação, obtém-se:

$$C_{cal} = -\frac{c(H_2O)\,[\{m(H_2O\ quente)\}(T_3 - T_2) + \{m(H_2O\ fria)\}(T_3 - T_1)]}{(T_3 - T_1)}$$

onde C_{cal} é obtido em J/^{o}C ou em cal/^{o}C.

Experimento 2 - Determinação do calor (ΔH) de neutralização

Procedimento

Após a determinação da capacidade calorífica do aparelho, descartar a água utilizada, esfriar o calorímetro e secar o seu interior.

Colocar 40,0 mL de solução de ácido clorídrico 1,00 mol/L no calorímetro e anotar a temperatura da solução ácida (T_a). Em um béquer, colocar 40,0 mL da solução de hidróxido de sódio 1,00 mol/L e anotar a temperatura da solução alcalina (T_b).

Adicionar a solução de hidróxido de sódio à solução de ácido clorídrico no calorímetro. Tampar o aparelho e anotar a temperatura da mistura em intervalos de dez segundos, até que se obtenha um valor constante (temperatura de equilíbrio T_{eq}).

Interpretação dos resultados e conclusão

Utilizar o mesmo raciocínio utilizado na determinação da capacidade calorífica do calorímetro:

$$\Sigma Q = 0$$

$$\Delta H_{\text{neutralização (calor cedido)}} + Q_{\text{recebido (solução salina)}} + Q_{\text{recebido (calorímetro)}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{neutralização}} = - (T_{eq} - T_o) \{(m_{\text{solução salina}} \cdot c_{\text{água}}) + C_{cal}\} ,$$

onde se considera que a solução aquosa do sal (formado na reação) encontra-se à mesma temperatura inicial (T_o) das soluções do ácido e da base ($T_o = \{T_a + T_b\} / 2$) e que após a reação é atingida a temperatura de equilíbrio (T_{eq}).

Comparar o calor de neutralização obtido experimentalmente com o valor fornecido pela literatura:

$$\Delta H_{\text{neutralização (ácido forte + base forte)}} = -57{,}74 \text{ kJ/mol } H^+_{(aq)} \text{ ou } OH^-_{(aq)}$$

Discutir as fontes de erro que podem ter influído no resultado desta experiência e sugerir alternativas para a correção ou a minimização das falhas eventualmente ocorridas.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Em um calorímetro de capacidade térmica igual a 167 J/grau, ocorre uma reação que produz 175,7 kJ. Sabendo que o calorímetro contém 800 g de água, calcular a variação de temperatura sofrida pelo sistema.

2. A entalpia de combustão do naftaleno sólido é igual a -5153 kJ/mol. Sabendo que a entalpia de formação do dióxido de carbono gasoso é -393,5 kJ/mol e que a do vapor de água é igual a -242 kJ/mol, calcular o calor de formação do naftaleno.

3. Uma determinada reação apresenta ΔH = 92 kJ e ΔS = 85 J/K. Acima de que temperatura essa reação se torna espontânea?

4. Para variar de 1°C a temperatura de um calorímetro e da água que ele contém, são necessárias 1550 calorias. A combustão completa de 1,40 g de etileno gasoso, nesse calorímetro, faz a temperatura subir 10,7°C. Determinar a entalpia de combustão de um mol do gás etileno e expressar o resultado em J/mol.

5. A evaporação pela transpiração é um mecanismo pelo qual o organismo humano se desfaz do excesso de energia térmica e regula-se para manter uma temperatura constante. Calcular, em Joules, quanta energia é removida do corpo humano pela evaporação de 10,0 g de água.
Dado: $\Delta H_{vaporização}\,(H_2O)$ = + 10,5 kcal/mol

6. Sabendo que a temperatura de ebulição do etanol (à pressão de 1,0 atm) é 78,3°C e que a sua entalpia de vaporização é 39,4 kJ/mol, calcular ***q***, ***w*** e ***ΔE*** (em Joules) envolvidos na vaporização de 2,0 mols de etanol a 1,0 atm, no seu ponto de ebulição. Considerar o etanol gasoso como um gás ideal.
Dados: R = 0,082 atm . L . mol^{-1} . K^{-1}
1 atm . L = 101,3 J
Densidade absoluta do etanol = 0,785 g/cm^3

7. Calcular o calor de formação do hidróxido de cálcio, a partir dos seguintes dados:

$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)}$ $\qquad \Delta H$ = + 285,8 kJ/mol

$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca(OH)_{2(s)}$ $\qquad \Delta H$ = - 64,0 kJ/mol

$CaO_{(s)} \rightarrow Ca_{(s)} + ½\ O_{2(g)}$ $\qquad \Delta H$ = + 635,1 kJ/mol

8.a. Quando 120,0 mg de naftaleno ($C_{10}H_{8(s)}$) foram queimados em uma bomba calorimétrica, a temperatura subiu 3,05 K. Calcular a capacidade térmica do calorímetro.

b. Quanto deveria subir a temperatura (na mesma bomba calorimétrica) se 100,0 mg de fenol ($C_6H_5OH_{(s)}$) fossem queimados sob as mesmas condições?
Dados: $\Delta H_{combustão\ (naftaleno)}$ = - 5153 kJ/mol
$\Delta H_{combustão\ (fenol)}$ = - 3054 kJ/mol

9. A temperatura de uma bomba calorimétrica aumentou de um valor de 1,617 K quando uma corrente de 3,20 A foi passada pela bomba durante 27,0 s. Uma fonte de 12,0 V foi utilizada. De posse desses dados, calcular a capacidade calorífica do calorímetro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. *Physical Chemistry.* 4.ed. Oxford : Oxford University Press, 1990. p. 28-55.

BUENO, Willie A.; BOODTS, Julien F.C.; DEGRÈVE, Léo *et al*. *Química Geral*. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1978. p. 249-253.

KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity.* New York : Saunders College, 1991. p. A-24-28.

O'CONNOR, R. *Fundamentos de Química*. Tradução por Elia Tfouni; revisão por Abel de Oliveira e Gerson Unger de Oliveira. São Paulo : Harper & Row do Brasil, 1977, p. 81-90.

QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M. *Química.* 3.ed. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1973, p. 328-354.

Experimento 7 - ELETROQUÍMICA: PILHAS GALVÂNICAS

A Eletroquímica é a parte da Química que estuda as propriedades dos eletrólitos e os processos de interconversão de energia química em energia elétrica que ocorrem na superfície de eletrodos.

Existem dois tipos de células eletroquímicas: *(i)* as ***células voltaicas ou galvânicas*** (pilhas, acumuladores e baterias), nas quais a energia elétrica é produzida a partir de reações espontâneas de oxirredução e *(ii)* as ***células eletrolíticas***, que utilizam energia elétrica para produzir reações redox (transformações que não seriam espontâneas na ausência de uma diferença de potencial externa).

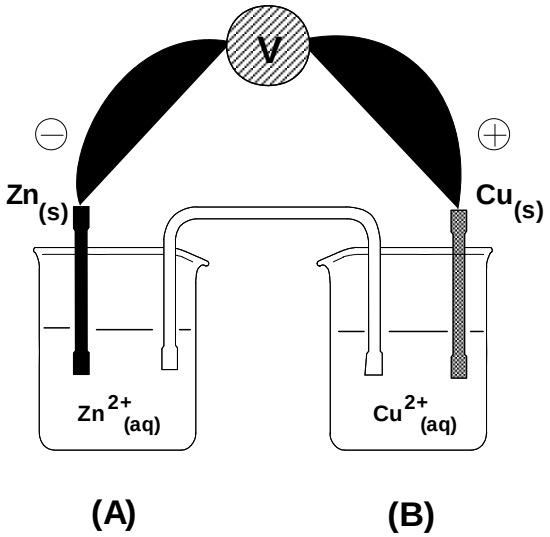
Sob ambos esses aspectos, a Eletroquímica apresenta interesse prático. Através da eletrólise, por exemplo, podem ser obtidos vários produtos de importância industrial. Já o emprego de reações geradoras de corrente elétrica permite a construção de diversos tipos de pilhas, largamente utilizadas em equipamentos e brinquedos. Os acumuladores (por exemplo as baterias de chumbo-ácido sulfúrico), por sua vez, são muito empregados na indústria automobilística.

A utilização de conceitos eletroquímicos no estudo teórico de reações químicas é tão importante quanto estas aplicações industriais. Através deles pode-se determinar a constante de equilíbrio de uma reação, o grau de acidez de uma solução ou a solubilidade de uma substância, bem como prever se um determinado processo ocorrerá espontaneamente ou não.

Pilhas Galvânicas

Para que se consiga realizar trabalho útil a partir da energia liberada numa reação espontânea de oxirredução, deve-se evitar a transferência direta de elétrons do *agente redutor* para o *agente oxidante.* Para tanto, eles devem ser confinados em recipientes separados ou devem ter suas mobilidades restringidas, o que pode ser obtido por misturas com fases (líquidas ou sólidas) nas quais a difusão é lenta. Assim, os elétrons gerados na *semi-reação de oxidação* devem passar através de um condutor metálico antes de promoverem a *semi-reação de redução*.

A figura que se segue esquematiza uma pilha típica, constituída por um eletrodo de zinco ligado a um eletrodo de cobre (*pilha de Daniell*):



As duas semi-reações que ocorrem são:

no recipiente **A**: $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$

no recipiente **B**: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cu_{(s)}$

Nesse caso, o eletrodo de zinco é denominado *ânodo* da pilha, por corresponder ao pólo onde os elétrons são liberados. Já o eletrodo de cobre constitui o *cátodo* ou *pólo positivo* da pilha, onde os elétrons são consumidos.

À medida que as duas semi-reações ocorrem, um excesso de cátions Zn^{2+} tende a se formar na solução do recipiente **A**, enquanto a solução do recipiente **B** torna-se deficiente em cátions (já que os íons Cu^{2+} vão sendo reduzidos). Para manter a neutralidade elétrica, as duas semi-pilhas são ligadas através de uma *ponte salina*, ou seja, um tubo em forma de "U" contendo uma solução iônica concentrada. Desse modo, os íons zinco(II) e cobre(II), bem como os cátions da ponte salina, migram em direção ao cátodo, enquanto os íons sulfato e os ânions da ponte salina difundem-se em direção ao ânodo.

Para calcular a diferença de potencial (d.d.p.) que se estabelece entre os dois eletrodos da pilha em condições padrão, basta somar o potencial padrão do ânodo (*potencial de oxidação*) ao potencial padrão do cátodo (*potencial de redução*). Para a pilha de Daniell, por exemplo:

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Zn_{(s)}$ $E^o = -0,76$ V

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ $E^o = +0,34$ V

$\Delta E^o = E^o_{red} + E^o_{oxid} = [+0,34 + (+0,76)]$ V

$\Delta E^o = +1,10$ V

Potencial da célula galvânica, em condições-padrão

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivos:

- ✓ Construir pilhas eletroquímicas capazes de gerar pequenas diferenças de potencial a partir de reações de oxirredução;
- ✓ Determinar experimentalmente a voltagem produzida por cada pilha.;
- ✓ Utilizar a energia elétrica obtida para realizar trabalho útil (acender uma lâmpada).

Procedimento:

1) Construção e determinação do potencial da Pilha de Daniell:

Em primeiro lugar, preparar a *ponte salina*, preenchendo um tubo em forma de "U" com uma solução saturada de cloreto de potássio (ou cloreto de amônio). Tampar as extremidades do tubo com pedaços de algodão embebidos na mesma solução. Tomar cuidado para que não se formem bolhas de ar no interior do tubo.

Observação: A ponte salina pode ser preparada embebendo-se um rolo de papel de filtro (em forma de cilindro) na solução de cloreto de potássio ou de cloreto de amônio.

Transferir 50 mL de solução 0,10 mol/L de sulfato de zinco para um béquer. Num outro béquer, colocar 50 mL de solução 0,10 mol/L de sulfato de cobre (II).

Lixar os bastões (ou lâminas) de zinco e de cobre e lavá-los com água destilada. Mergulhar os bastões nas soluções correspondentes. Ligar o eletrodo de zinco ao terminal negativo e o eletrodo de cobre ao terminal positivo do voltímetro. Colocar a ponte salina e efetuar a leitura.

Terminada a leitura, retirar os eletrodos e a ponte salina das soluções.

2) ***Construção da pilha de permanganato e zinco metálico:***

Colocar, num béquer de 100 mL, cerca de 50 mL de solução 0,10 mol/L de permanganato de potássio (*previamente acidulada* com solução 2,0 mol/L de ácido sulfúrico na proporção 4:1). Mergulhar o eletrodo de carbono e o eletrodo de zinco nessa solução, sem deixar que os dois entrem em contato direto.

Com auxílio do voltímetro, medir a voltagem produzida por esta pilha. Em seguida, retirar o voltímetro, ligar a lâmpada aos dois terminais da pilha e observar o que ocorre.

Interpretação dos resultados e conclusão

Identificar o *ânodo* e o *cátodo* da pilha de Daniell, bem como os fenômenos químicos que ocorrem em cada pólo. Comparar o potencial da pilha obtido experimentalmente com o ΔE calculado através da *Equação de Nernst*.

Escrever a equação balanceada da reação química que envolve os íons permanganato e o zinco metálico. Comparar o potencial da pilha obtido experimentalmente com o ΔE^o calculado através da tabela de potenciais-padrão de eletrodo.

Preencher a tabela abaixo com as combinações dos eletrodos para formar as pilhas (ver exemplo). Determinar, para cada combinação, os pólos positivo e negativo.

Tabela 1 - Diferenças de potencial geradas por diversas combinações de eletrodos

Pólo positivo (agente oxidante)	**Pólo negativo (agente redutor)**	**ΔE^o (V) (calculado)**	**ΔE (V) (medido)**
MnO_4^-/H^+	Zn	2,273	

Comparar as voltagens medidas com os valores de ΔE^o calculados para as diversas combinações. Levantar hipóteses que expliquem as discrepâncias observadas entre os valores teóricos e os resultados obtidos nesta experiência.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Para uma pilha do tipo:

$$X_{(s)} \mid X^+(1{,}0\ mol/L) \mid\mid Y^{3+}\ (1{,}0\ mol/L) \mid Y_{(s)}\ ,\ \text{determinar:}$$

a. a equação da reação química que ocorre espontaneamente na célula;

b. a força eletromotriz envolvida, em condições-padrão (ΔE^o);

c. o agente redutor e o agente oxidante.

Dados: potenciais-padrão de eletrodo:

$$Y^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Y_{(s)} \qquad E^o = -0{,}05\ V$$

$$X^+_{(aq)} + e^- \rightarrow X_{(s)} \qquad E^o = -2{,}92\ V$$

2. **a.** Esquematizar (desenhar) a pilha do exercício anterior, indicando a composição e a polaridade de cada eletrodo.

b. Imaginar que tenha sido utilizada uma ponte salina contendo solução saturada de cloreto de potássio na construção dessa pilha, e que os cátions $Y^{3+}_{(aq)}$ e $X^+_{(aq)}$ tenham o ânion sulfato como contra-íon. Assim, os seguintes íons estarão presentes em solução:

$$Y^{3+}_{(aq)},\ X^+_{(aq)},\ K^+_{(aq)},\ Cl^-_{(aq)},\ SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Responda: durante o funcionamento da pilha, para qual eletrodo metálico migrarão os cátions e para qual eletrodo migrarão os ânions, a fim de manter a neutralidade de cargas nas soluções das duas semi-células?

3. **a.** Calcular o potencial de uma pilha galvânica construída a partir das duas semi-células abaixo:

$$Mg_{(s)} / Mg^{2+}_{(aq)} \ (1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$$

$$Ag_{(s)} / Ag^{+}_{(aq)} \ (2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L})$$

b. Escreva a notação convencional abreviada para a pilha do item anterior.

4. **a.** Esquematizar (desenhar) uma pilha galvânica na qual um dos eletrodos é composto por níquel metálico imerso numa solução de Ni^{2+} 1,0 mol/L e o outro eletrodo é magnésio metálico imerso numa solução de Mg^{2+} 1,0 mol/L. Localizar, no seu esquema, o pólo negativo (ânodo) e o pólo positivo (cátodo) da pilha, levando em consideração as seguintes semi-reações:

$$Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o = + 0,25 \text{ V}$$

$$Mg_{(s)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \ E^o = + 2,37 \text{ V}$$

b. Escrever a equação da reação espontânea que ocorre neste sistema e calcular o potencial da pilha nas condições-padrão (ΔE^o).

5. Desenhe a célula cuja reação total é:

$$Pb_{(s)} + Hg_2SO_{4(s)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2\ Hg_{(l)}$$

ANEXO: Potenciais padrão de redução

Semi-reação	**E^o (V)**
$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\ H^+_{(aq)} + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}$	+ 1,51
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+ 0,80
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+ 0,337
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	- 0,126
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	- 0,136
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	- 0,40
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	- 0,763
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	- 2,37

Fonte: KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity.* New York : Saunders College, 1991. p. A-21.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, Peter W. *Physical Chemistry*. 4. ed. Oxford : Oxford University Press, 1990. p. 244-279.

BARROW, George M. *Química Física*. 2. ed. Barcelona : Reverté, 1968. p. 756-799.

KOTZ, John C. & PURCELL, Keith F. *Chemistry and chemical reactivity.* New York : Saunders College, 1991. p. 851-871.

RUSSEL, John B. *Química Geral.* 2. ed. Coordenação de Maria Elizabeth Brotto; Tradução e revisão por Márcia Guekezian *et al.* São Paulo : Makron, 1994. p. 868-878.

Experimento 8 - EQUILÍBRIO QUÍMICO: ALTERAÇÕES NO ESTADO DE EQUILÍBRIO

Todos os processos que ocorrem em um sistema isolado (onde não ocorre troca de matéria ou de energia com as vizinhanças) atingem um *estado de equilíbrio*. No estado de equilíbrio, as *propriedades macroscópicas* do sistema (pressão, temperatura, volume, coloração, entre outras) permanecem inalteradas com o tempo. Por exemplo, na transformação:

$$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \Leftrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)} ,$$

depois que os dois reagentes gasosos são misturados num balão de vidro à temperatura ambiente, a cor da mistura varia gradualmente de um castanho-escuro para uma tonalidade mais clara, indicando um consumo parcial do dióxido de nitrogênio. Uma vez atingido este ponto, não se pode perceber qualquer alteração na aparência do sistema, a menos que alguma interferência externa venha a afetar o estado de equilíbrio.

É conveniente lembrar que a simples constância nas propriedades macroscópicas do sistema não caracteriza *necessariamente* uma situação de equilíbrio. Por exemplo, quando o gás metano ($CH_{4(g)}$) queima numa chama de maçarico, observa-se que em cada ponto da chama a coloração e a temperatura *são diferentes entre si*, mas são constantes no decorrer do tempo. Esta situação é chamada de *estado estacionário* e não deve ser confundida com o estado de equilíbrio.

Equilíbrios químicos são sempre ***dinâmicos***. Quando se diz que um sistema atingiu o equilíbrio, não se quer sugerir que toda transformação foi interrompida ou completada. Ao invés disso, as reações direta e inversa continuam, e elas ocorrem com velocidades iguais. O equilíbrio que se estabelece na reação de íons ferro(III) e tiocianato (SCN^-), ambos em solução aquosa, pode ser usado como exemplo:

amarelo claro vermelho-alaranjado

Quando as soluções aquosas dos dois íons são misturadas, o íon tiocianato rapidamente substitui a água na esfera de coordenação do $Fe^{3+}_{(aq)}$ para produzir um novo complexo no qual SCN^- está ligado ao ferro(III). Este produto pode ser representado como $[Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}_{(aq)}$ e tem uma coloração vermelho-alaranjada característica (ver o próximo capítulo deste *Manual*). À medida que a concentração deste produto aumenta, o complexo libera tiocianato e reverte ao $[Fe(OH_2)_6]^{3+}_{(aq)}$ com

uma velocidade cada vez maior. Finalmente, a velocidade com que o íon tiocianato substitui a água para formar o complexo vermelho (a reação *direta*) iguala-se à velocidade com que $[Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}$ perde SCN^- para regenerar o íon hidratado simples (a reação *inversa*). Neste ponto o estado de equilíbrio foi atingido.

O Princípio de Le Chatelier

Henry Louis de Le Chatelier, procurando regularidades numa grande quantidade de dados experimentais sobre equilíbrio químico, resumiu suas conclusões no Princípio que tem o seu nome:

"Uma mudança em qualquer dos fatores que determinam as condições de equilíbrio de um sistema fará com que o sistema reaja para reduzir os efeitos da mudança."

Assim, o *aumento na concentração* de uma das espécies químicas em equilíbrio provoca uma reação no sentido de consumir a espécie adicionada. Da mesma forma, se a *temperatura* da mistura de reação é aumentada, a transformação no sentido endotérmico é favorecida, de modo a utilizar a energia disponível. Ou um *aumento da pressão*, causado por *diminuição no volume* do sistema em equilíbrio, favorece a transformação que diminui o número de moléculas de gás no sistema, de forma a compensar parcialmente os efeitos da alteração de volume.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Analisar o comportamento de sistemas em equilíbrio após mudanças na *temperatura* da mistura de reação e na *concentração de reagentes e produtos*.

Procedimento

Observação: Uma vez que os experimentos a serem realizados têm caráter ***qualitativo***, as quantidades citadas abaixo são apenas indicativas. Não é necessário, portanto, medir massas ou volumes com extrema precisão. Por outro lado, é importante minimizar o consumo de reagentes e a produção de resíduos.

O efeito da mudança de temperatura sobre o estado de equilíbrio

Atenção: A produção do gás deve ser realizada na capela.

Colocar uma pequena quantidade de nitrato de chumbo (II) sólido num tubo de ensaio pequeno e aquecer o sal sobre a chama do bico de gás, cuidadosamente, até que a quantidade de gás liberado seja suficiente para preencher o tubo.

Arrolhar o tubo de ensaio, deixar que ele atinja a temperatura ambiente e mergulhá-lo em um banho de gelo por cinco a dez minutos. Observar o resultado.

Em seguida, aquecer o tubo levemente, sem abri-lo, com auxílio do bico de gás. Observar a coloração da mistura de reação.

O equilíbrio dicromato/cromato em solução aquosa

Colocar cerca de 1 mL de solução de dicromato de potássio 0,10 mol/L em três tubos de ensaio (A, B e C). Em outros três tubos (D, E e F) repetir o procedimento com uma solução de cromato de potássio 0,20 mol/L. Aos tubos B e E adicionar uma pastilha de hidróxido de sódio, agitar a soluções e compará-las com as contidas nos tubos A e D. Aos tubos C e F adicionar algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado (CUIDADO! A REAÇÃO PODE SER FORTEMENTE EXOTÉRMICA!). Agitar os tubos e comparar seu conteúdo com o dos tubos A e D. Anotar os resultados.

Solubilização e precipitação de sais de prata

Adicionar 0,5 mL de solução aquosa de $AgNO_3$ 1,0 x 10^{-3} mol/L a um tubo de ensaio que já contenha 0,5 mL de solução aquosa de NaCl 0,10 mol/L. Observar o resultado.

Adicionar ao mesmo tubo algumas gotas de hidróxido de amônio (solução concentrada de amônia). Observar o resultado obtido.

O que aconteceria se gotas de $HNO_{3(aq)}$ 3,0 mol/L fossem adicionadas à mistura de reação? Escrever a equação química do processo e testar a sua previsão.

Interpretação dos resultados e conclusão

Escrever as equações químicas que representam as transformações reversíveis analisadas em cada experiência. Formular uma explicação para os resultados observados, com base na definição de *estado de equilíbrio* e no *Princípio de Le Chatelier*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, Peter W. *Physical Chemistry*. 4th. ed. Oxford : Oxford University Press, 1990. p. 209-39.

KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity.* New York : Saunders College, 1991. p. 659-689.

PIMENTEL, George C. *Química:* uma Ciência Experimental. 4. ed. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1963. p. 206-238.

PIMENTEL, G.C. & SPRATLEY, R.D. *Química*: um Tratamento Moderno. São Paulo: Edgard Blücher, 1974. p. 69-79.

Experimentos 9 e 10 – EQUILIBRIO ÁCIDO BASE

pH de ácidos e bases fortes (Parte 1)

pH de sais (Parte 2)

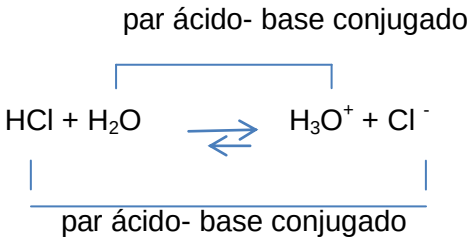
Objetivo: Determinar o pH de soluções ácidas , básicas e de sais utilizando um pHmetro (potenciômetro)

Introdução:

Os ácidos e bases estão presentes na vida diária na forma de frutas, sucos, agentes domésticos de limpeza, etc. *Ácidos são compostos que podem doar prótons, (H^+), e bases são compostos que podem aceitar prótons*. Essa classificação foi proposta simultaneamente por *Johannes Brönsted* e *Thomas Lowry* em 1923 e é conhecida como a Teoria de *Brönsted-Lowry*.

Assim, quando HCl reage com água, o HCl é um ácido (doa H^+) e a H_2O é uma base (aceita H^+) tornando-se H_3O^+.

Na teoria de Brönsted-Lowry, toda reação ácido-base dá origem a pares ácido-base conjugados. Na reação acima, HCl é um ácido e após perder H^+, torna-se a base conjugada Cl^-. Similarmente, H_2O é uma base e após aceitar H^+, torna-se o ácido conjugado, H_3O^+.



Para medir a força de um ácido em solução aquosa ácida ou básica, Sorensen introduziu a escala pH.

$pH = - \log [H_3O^+]$

Na água pura, o pH é: $pH = - \log 1x\ 10^{-7}$, pH = 7,0

Como a água é um composto anfótero, pH = 7,0 significa solução neutra. Para solução de HCl 0,01 M**,** $[H_3O^+] = 1X10^{-2}$, portanto pH = 2. A escala de pH mostra que:

$[H_3O^+] > 1X10^{-7}$, pH = ácido
$[H_3O^+] < 1X10^{-7}$, pH = básico
$[H_3O^+] = 1X10^{-7}$, pH = neutro

Escala de pH

O pH de uma solução pode ser convenientemente medido por aparelhos chamados pHmetros, bastando introduzir os eletrodos do pHmetro na solução a ser analisada e fazer a leitura do pH. O pH de uma solução também pode ser obtido, de uma maneira menos precisa, usando-se um papel indicador de pH. O papel indicador é impregnado com compostos orgânicos que mudam sua cor conforme o pH. A cor mostrada pelo papel indicador é, então, comparada com uma escala de cores fornecida pelo fabricante. Alguns exemplos de ácidos são o ácido acético, presente no vinagre; o ácido cítrico, constituinte do suco de limão; o ácido clorídrico, encontrado no suco digestivo do estômago, dentre outros. Exemplos de bases são a solução aquosa de amônia, encontrada em produtos de limpeza doméstica, o hidróxido de potássio, presente nas cinzas, o hidróxido de magnésio, presente em pastas de dente, leite de magnésia, dentre outros.

Uso do pHmetro

a)- Preparação do pHmetro – Verificar a voltagem do equipamento antes de conectá-lo à rede elétrica. Lavar o eletrodo conforme descrito **b**. Não secar o eletrodo, apenas tirar o excesso de água, deixando escorrer. Observar a temperatura das soluções.

b)- Limpeza do eletrodo – Após cada verificação de pH, lavar o eletrodo com bastante água destilada.

c)- Calibração do pHmetro – Mergulhar o bulbo do eletrodo dentro de uma solução tampão de pH conhecido para ajustá-lo, geralmente em pH 4,0 e em pH 7,0. Não é necessário efetuar essa calibração para todas as medidas. Normalmente, o equipamento é padronizado apenas uma vez antes do uso diário. Remover o eletrodo da solução tampão, lavá-lo com água destilada e manter o eletrodo mergulhado em solução saturada de KCl em recipiente próprio para isto, quando não tiver sendo utilizado

d)- Leituras do pH das soluções – Mergulhar o bulbo do eletrodo dentro da solução que se quer determinar o pH, que deverá estar contida num pequeno béquer, e agitando, efetuar a leitura. Anotar os resultados. Remover o eletrodo da solução, descartar a solução em recipiente apropriado e efetuar a adequada limpeza do eletrodo antes de efetuar a próxima análise.

Procedimento Experimental

Parte 1 (Aula 1):

A- ÁCIDO E BASE FORTES

1 – Preparar 50 ml de soluções de HCl nas seguintes concentrações: 0,100 mol/L ; 0,0100 mol/L e 0,00100 mol/L e medir os valores do pH de cada solução.

2- Preparar 50 ml de soluções de NaOH nas seguintes concentrações: 0,100 mol/L ; 0,0100 mol/L e 0,00100 mol/L e medir os valores do pH de cada solução.

B- ÁCIDO E BASE FRACOS

1- Preparar 50 ml de soluções de ácido acético nas seguintes concentrações: 0,100 mol/L ; 0,0100 mol/L e 0,00100 mol/L e medir os valores do pH de cada solução.

2 – Preparar 50 ml de soluções de hidróxido de amônio nas seguintes concentrações: 0,100 mol/L ; 0,0100 mol/L e 0,00100 mol/L e medir os valores do pH de cada solução.

Parte 2 (Aula 2):

C – SAIS

Medir o pH das seguintes soluções:

Solução 0,1 mol/L	**pH**	**Solução ácida ou básica?**	**Pares Conjugados**	**Reação de ionização e/ou reação com água**	**Expressão do Ka ou do Kb**	**Cálculo do Ka ou do Kb experimental**	**Cálculo do Ka ou do Kb teórico**
NaCl							
$NaCH_3COO$							
NH_4Cl							
$NaHCO_3$							
Na_2CO_3							

TAREFA DE PÓS-LABORATÓRIO

Calcular os valores de pH teóricos para todos os compostos (ácidos e bases fortes e fracos e sais) e compará-los com os valores experimentais encontrados. Apresentar a comparação em uma tabela Justificar o resultados encontrados para cada caso em que os valores não tenham sido similares.

Referência Bibliográfica

Neusa Maria Mazzaro Somera e Adilson Beatriz - QUÍMICA F- Apostila dos Experimentos, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, 2004

Experimento 11 – SOLUÇÕES-TAMPÃO

Introdução

Uma solução tampão é aquela que, dentro de certos limites, sofre apenas ligeiras variações de pH quando recebe a adição de pequenas quantidades de íons H_3O^+ ou OH^-. É constituída por um ácido fraco e sua base conjugada ou por uma base fraca e seu ácido conjugado, em concentrações aproximadamente iguais.

Exemplos: $NaC_2H_3O_2$ e $HC_2H_3O_2$; NH_3 e NH_4Cl; Na_2HPO_4 e Na_3PO_4.

1) Considerando o equilíbrio existente entre um ácido fraco genérico (HA) e a água, temos uma pequena concentração do íon A^-, bem como de H_3O^+ no meio, predominando a espécie HA na forma molecular.

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \text{ (eq. 1)}$$

Admitindo que a essa solução seja adicionada uma dada quantidade da base conjugada A^-, as concentrações de HA e A^- serão predominantes, ao passo que a concentração de H_3O^+ será ainda menor do que antes da adição de A^-.

Se uma pequena concentração de um ácido forte é adicionada a esse meio, esse ácido (mais especificamente, os íons H_3O^+) será consumido pela base, formando mais HA e água, mantendo, dessa forma, o pH inalterado.

$$H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \leftrightarrows HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{(eq. 2)}$$

Analogamente, se uma pequena concentração de base forte é adicionada a esse meio, os íons OH^- serão consumidos pelo ácido do tampão, sendo mais HA dissociado para repor o H_3O^+ consumido (eq.1) e o pH é mantido constante:

$$OH^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \leftrightarrows 2H_2O_{(l)} \qquad \text{(eq. 3)}$$

Na solução tampão estarão em equilíbrio o ácido e sua base conjugada segundo a equação 4:

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad \text{(eq. 4)}$$

Ácido Base Conjugada

E a constante de acidez (K_a) desta reação será:

$$K_a = [A^-]\,[H_3O^+] \;/\; [HA] \qquad \text{(eq. 5)}$$

Dessa forma, de posse do valor de K_a e conhecendo-se as concentrações de HA e A^-, pode-se determinar a concentração de H_3O^+ e o valor de pH da solução tampão formada, com base na equação 5. Além disso, pode-se calcular a variação de pH em decorrência da adição de uma certa concentração de um ácido ou uma base forte.

2) Considerando agora a base conjugada A^-, derivada de um ácido fraco (HA):

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows HA_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad \text{(eq. 6)}$$

De forma similar ao caso 1, se uma certa quantidade do ácido fraco HA é adicionada ao meio, haverá o predomínio de maiores concentrações de HA e A^- e conseqüente diminuição da $[OH^-]$. Se uma pequena concentração de ácido forte é adicionada ao meio, esse reagirá com os íons OH^- livres, e mais A^- reage com a água para repor a concentração de OH^- que reagiu, e assim o pH se mantém inalterado. De modo semelhante, ao adicionar íons OH^- provenientes de uma base forte ao meio, esses íons irão reagir com o HA presente, sendo o pH também mantido constante. De forma análoga à equação 5, tem-se a expressão envolvendo a constante de basicidade (K_b), com base na equação 6:

$$K_b = [HA]\,[OH^-] \;/\; [A^-] \qquad \text{(eq. 7)}$$

Normalmente os valores de K_a são tabelados, podendo facilmente ser obtido o valor de K_b com base no produto iônico da água (K_w) = $1{,}00 \times 10^{-14}$, onde:

$$K_w = K_a \,.\, K_b \qquad \text{(eq. 8)}$$

Assim, é possível calcular a $[OH^-]$, utilizando o valor de K_b e as concentrações de HA e A^-, e, conseqüentemente, determinar o valor de pH da solução tampão formada. Além disso, pode-se calcular a variação de pH em decorrência da adição de uma certa concentração de um ácido ou de uma base forte.

A EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBACH

A equação de Henderson-Hasselbach é simplesmente uma transformação logarítmica da equação de equilíbrio de ácidos fracos e uma ferramenta mais fácil de utilizar que a expressão de K_a para calcular o pH de uma solução-tampão, dadas as concentrações do ácido e da base conjugada.

Começa-se com a equação da constante Ka:

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Inverte-se os lados de Ka e o $[H_3O^+]$: $$\frac{1}{[H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} \cdot \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Tira-se o $\log_{10}$ de ambos os lados da equação :

$$\log \frac{1}{[H_3O^+]} = \log \frac{1}{K_a} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Considerando que $\log(1/a) = \log(a^{-1}) = -1\log(a)$, pode-se escrever:

$$-\log[H_3O^+] = -\log Ka + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Pelas definições $-\log[H_3O^+] = pH$ e $-\log[K_a] = pK_a$,

então:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$ **Equação de Henderson-Hasselbach**

Procedimento Experimental

Objetivos

Preparar uma solução tampão e verificar a alteração de pH pela adição de um ácido forte e de uma base forte.

Procedimento

a) Em um béquer de 100 mL adicionar 10 mL de solução de ácido acético 0,2mol/L e 10 mL de uma solução de acetato de sódio 0,2mol/L. Medir o valor do pH usando o pHmetro;

b) Com auxílio de uma bureta, adicionar 0,5 mL de solução HCl 0,5 mol L^{-1} ao tampão, agitar a mistura e medir o pH;

c) Repetir o procedimento b) até que ocorra uma brusca variação do pH;

d) Preparar outro bequer igual ao do item a);

e) Com auxílio de uma bureta, adicionar 0,5 mL de solução NaOH 0,5 mol L^{-1} ao tampão, agitar a mistura e medir o pH;

f) Repetir o procedimento e) até que ocorra uma brusca variação do pH.

PÓS-LABORATÓRIO

1) Fazer um gráfico de pH x Volume HCl e pH x Volume NaOH com os dados experimentais.

2) Calcule os valores de pH teóricos (utilize a equação de Henderson-Hasselbach) e compare os valores com os encontrados no experimento. Justifique os resultados.

Referências Bibliográficas

- Kotz, J.C., Treichel Jr, P.M., Química Geral e Reações Químicas, V 1 e 2; tradução da 6ª Ed. Americana, São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- Russel, J. B. Química Geral. V.1, 2. 2.ed. Makron Books do Brasil Ed. Ltda, São Paulo, 1994.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, J. F., Crouch, S.R. Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8ª edição norte-americana, Thomson, 2006.