

EXPERIMENTOS DE QUÍMICA GERAL

*Alda Maria Pawlowsky
Eduardo Lemos de Sá
Iara Messerschmidt
Jaísa Soares de Souza
Maria Aparecida Oliveira
Maria Rita Sierakowski
Rumiko Suga*

2ª Edição

SUMÁRIO

<i>Prefácio</i>	vi
<i>Nota Explicativa</i>	vii
Normas de Procedimento e Segurança no Laboratório	01
Equipamento Básico de Laboratório	04
Erros e Tratamento de Dados Obtidos Experimentalmente	20
Preparo de Soluções	37
Padronização de Soluções	46
<i>Titulação Ácido-Base: Determinação da Concentração de Ácidos e de Bases em Produtos Comerciais</i>	56
Titulometria de Oxidação e de Redução	67
Reações entre Íons em Solução Aquosa	75
Estequiometria	82
Reações de Oxirredução envolvendo Metais	87
Reações de Oxirredução envolvendo Não-Metais	93
Estados de Oxidação e Colorações do Manganês	97
<i>Eletroquímica: Pilhas Galvânicas</i>	101
Lei de Faraday	108
Reações Químicas e Trocas de Energia	112
Termoquímica	117
Cinética Química	127
Velocidades e Mecanismos de Reações Químicas	134
<i>Equilíbrio Químico: Alterações no Estado de Equilíbrio</i>	139
Curvas de Titulação Ácido-Base e Soluções-Tampão	143
<i>Eletroquímica: Eletrólise</i>	148
<i>APÊNDICE: Elaboração de Relatórios</i>	153

PREFÁCIO

Esta segunda edição do Manual Didático “*Experimentos de Química Geral*” foi organizada de forma a reunir, nos seus diversos capítulos, alguns dos conceitos, técnicas e procedimentos básicos da Química Experimental. O *Manual* destina-se a servir de apoio didático às disciplinas de Química Geral ministradas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Cada capítulo aborda um tema principal – que se relaciona com diversos outros conteúdos – e apresenta uma breve introdução teórica, uma descrição dos objetivos e do procedimento experimental, uma lista de exercícios sobre o tema central e uma relação de referências bibliográficas. Estas últimas pretendem levar o estudante à busca de outros livros ou artigos científicos para leitura suplementar. O *Manual* inclui também algumas recomendações sobre segurança no laboratório e uso de equipamentos básicos, além de introduzir conceitos sobre identificação de erros e tratamento de dados experimentais.

A primeira edição deste *Manual*, lançada em 1994, foi organizada a partir de textos, apostilas e roteiros elaborados por professores de Química Geral da UFPR ao longo de diversos anos. Esses professores foram Artoriges Zanello, Alda Maria da Fonseca Pawlowsky, Osvaldo César Osório Ceccon, Rumiko Suga, Izaura Hiroko Kuwabara e Luiz Alberto Pavelsky da Costa. Sem a contribuição e a experiência desses profissionais, a preparação do *Manual* teria exigido um esforço adicional considerável.

Esta segunda edição pretende ser, naturalmente, um aperfeiçoamento da primeira. Ela incorpora correções e sugestões encaminhadas por diversos colaboradores, aos quais os autores são imensamente gratos. Para responder melhor à demanda das disciplinas e dos estudantes, alguns capítulos foram expandidos e experiências novas foram incluídas. Apesar deste cuidado, o produto final do trabalho certamente apresentará deficiências, que os autores esperam identificar e corrigir no futuro próximo.

Nesta segunda edição, os agradecimentos se estendem a todos os professores e alunos, bem como às funcionárias das disciplinas de Química Geral, que contribuíram para este resultado. A colaboração dos professores Alvaro Luiz Mathias, Cláudio Antônio Tonegutti, Daniel Alves de Melo, Flávio Massao Matsumoto, Shirley Nakagaki Bastos, Sueli Maria Drechsel Erthal e Ubajara Índio do Brasil von Linsingen foi particularmente valiosa, tanto na elaboração quanto na revisão dos textos. Cabe ainda registrar a dedicação de dois estudantes, Cláudia Maria Stocco (1ª edição) e Élio Luiz Nehls Júnior (2ª edição), que digitaram textos, adaptaram procedimentos e testaram várias das experiências incluídas nesta versão. Finalmente, registramos nosso reconhecimento pelo apoio da Pró-Reitoria de Extensão e Cultura e da Editora da UFPR.

OS AUTORES

Curitiba, outubro de 1996.

NOTA EXPLICATIVA

Este *Manual* foi elaborado segundo as normas da **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) para o uso de *Unidades e Quantidades* em Química.¹ No espírito desta atualização, todos os textos incorporam a definição de **mol** como unidade da grandeza **quantidade de matéria**, do Sistema Internacional de Unidades (SI). O uso obsoleto do termo *mol* como “peso molecular expresso em gramas” é abandonado, assim como o próprio emprego incorreto da palavra *peso* ao invés de **massa** nas definições de **massa atômica**, **massa molecular** e **massa molar**.

Uma das formas mais usuais de expressão da concentração de soluções, conhecida como *molaridade*, é redefinida como **concentração em quantidade de matéria** ou simplesmente **concentração**, e expressa em mols de soluto por litro de solução (abreviatura: mol/L). O emprego do termo *molar* restringe-se ao seu significado correto – *por mol* – como nas expressões **massa molar**, **volume molar**, **entropia molar**, **energia molar**, etc. Assim, *molar* não é usado aqui para significar “mol por litro”, como na antiga definição de *molaridade*.

O uso da *normalidade* na expressão de concentrações é abandonado neste *Manual*, como vem sendo em várias partes do país e no exterior, por não enfatizar a relação estequiométrica entre reagentes e produtos na transformação química. Todos os cálculos químicos antes associados às definições de *equivalente-grama* e *número de equivalentes* (como aqueles relacionados com titulações) passaram a ser desenvolvidos com base nas equações balanceadas e nas definições de **massa molar** e **quantidade de matéria**.

Finalmente, adota-se aqui o símbolo **L** para *litro*. De acordo com a 16^a CGPM (Conferência Geral de Pesos e Medidas), realizada em 1979, ambos os símbolos, *ℓ* ou **L**, podem ser utilizados. Neste *Manual* optou-se por utilizar **L** para litro porque esta escolha evita o risco de confusão, infelizmente frequente, entre o número 1, a letra *e/le* minúscula e o símbolo de litro.

O leitor tem à sua disposição várias fontes bibliográficas que apresentam e discutem as modificações de nomenclatura e usos adotadas neste *Manual*.²⁻⁸ Algumas referências são apresentadas abaixo; outras podem ser obtidas por solicitação aos autores dos diversos artigos e livros.

Referências

- 1 MILLS, I.; CUITAS, T.; HOMANN, K.; KOLLAY, N. *IUPAC's Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Oxford : Blackwell, 1988.
- 2 INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *SI : Sistema Internacional de Unidades*. 3. ed. Duque de Caxias (RJ) : INMETRO, 1984. 72 p.
- 3 ROCHA-FILHO, R.C. *Grandezas e Unidades de Medida : o Sistema Internacional de Unidades*. São Paulo : Ática, 1988. 88 p.
- 4 ROCHA FILHO, Romeu Cardozo; SILVA, Roberto Ribeiro da. *Introdução aos Cálculos da Química*. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1992. p. 51-57.
- 5 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. 506.
- 6 SILVA, Roberto Ribeiro da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu Cardozo. *Introdução à Química Experimental*. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1990. p. 52-54, 68-69.
- 7 SILVA, Roberto R. da; ROCHA-FILHO, Romeu C. Mol : uma nova terminologia. *Química Nova na Escola*, n. 1, p. 12-14, 1995.
- 8 ROCHA-FILHO, R.C.; SILVA, R.R. Sobre o uso correto de certas grandezas em Química. *Química Nova*, v.14, n. 4, p. 300-305, 1991.

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 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 substâncias tóxicas ou corrosivas. 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.

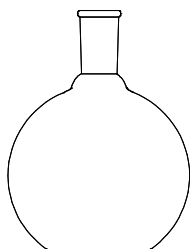
EQUIPAMENTO BÁSICO DE LABORATÓRIO

A execução de tarefas num laboratório de Química envolve geralmente o emprego de uma variedade de equipamentos. Estes devem ser utilizados de modo adequado, não somente para possibilitar a obtenção de resultados confiáveis, mas também 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. Na maioria dos casos, entretanto, a seguinte associação entre **equipamento** e **finalidade** pode ser feita:

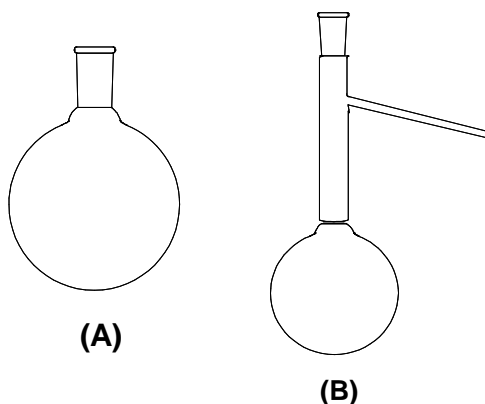
1. **Material de vidro**

Balão de fundo chato ou de Florence



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

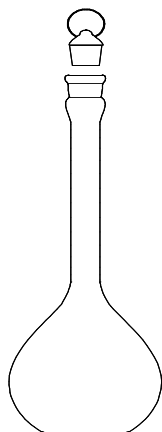
Balão de fundo redondo



condensador.

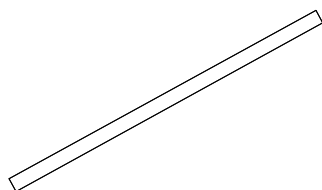
Muito usado em destilações para a colocação do líquido a ser destilado ou para a coleta do líquido após a condensação do vapor. Nas versões mais modernas apresenta junta esmerilhada de diâmetro padronizado **(A)**. Pode apresentar-se também na forma de *balão de destilação* **(B)**, que possui um gargalo longo e uma saída lateral adaptável ao

Balão volumétrico



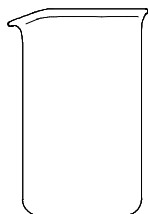
Recipiente TC (do inglês “to contain”) calibrado, destinado a conter um volume preciso de líquido a uma dada temperatura. É utilizado no preparo e na diluição de soluções de concentração definida (soluções-padrão). Os *volumes nominais* dos balões volumétricos (especificados pelo fabricante) são geralmente medidos a 20°C. No caso de medidas precisas fora desta temperatura, recomenda-se que o *volume real* do equipamento seja determinado por aferição. O mesmo procedimento deve ser adotado com outros aparelhos volumétricos, como as pipetas.

Bastão de vidro



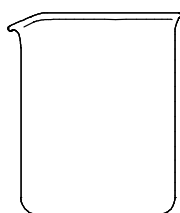
Usado na transferência de líquidos e na dissolução de sólidos. Quando envolvido em uma das extremidades por um tipo de látex, é chamado de “policial” e é empregado na remoção quantitativa de precipitados.

Béquer



Forma alta

Recipiente com ou sem graduação, de forma alta (copo de Berzelius) ou baixa (copo de Griffin). Usado no preparo de soluções, na pesagem de sólidos e no aquecimento de líquidos, bem como em reações de precipitação e em recristalizações.



Forma baixa

Da mesma forma que o frasco Erlenmeyer, o béquer não deve ser usado na medida precisa de volumes de líquidos, pois não é calibrado para este fim. É frequentemente confeccionado em vidro pirex (resistente a temperaturas elevadas); apesar disso, é sensível a variações bruscas de temperatura. Pode ser aquecido sobre a tela de amianto.

Bureta



Equipamento TD (do inglês “to deliver”), calibrado para permitir o escoamento de volumes precisos de líquidos. É muito utilizada em titulações, pois a torneira (na sua parte inferior) permite o controle da vazão do líquido. Buretas e microburetas de capacidades nominais variadas são encontradas no comércio. As buretas automáticas possuem dispositivos capazes de abastecê-las automaticamente, evitando a contaminação do titulante com CO_2 do ar.

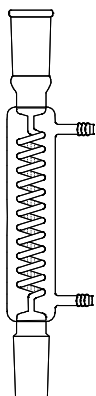
Condensador



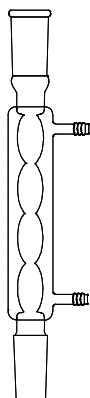
(a)

Equipamento destinado à condensação de vapores. É utilizado em destilações e no aquecimento de líquidos sob refluxo. Os condensadores mais comuns são:

- (a)** *condensador de tubo reto*: apresenta uma superfície de condensação pequena e por isso não é apropriado para o resfriamento de líquidos de ponto de ebulição baixo.

**(b)**

- (b)** *condensador de serpentina*: proporciona uma superfície de condensação maior e é usado principalmente no resfriamento de vapores de ponto de ebulição baixo.

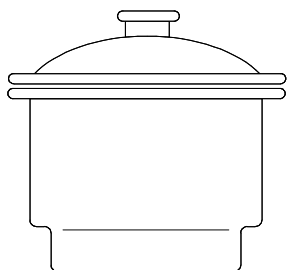
**(c)**

- (c)** *condensador de bolas*: empregado em refluxos. Contribui para que os vapores do solvente sejam condensados e retornem ao balão de origem.

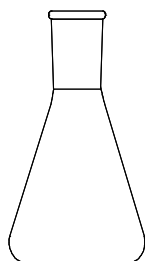
Cuba de vidro ou cristizador



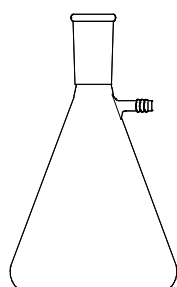
Recipiente geralmente utilizado em recristalizações conduzidas em larga escala. É empregado também para conter líquidos usados em aplicações diversas.

Dessecador

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

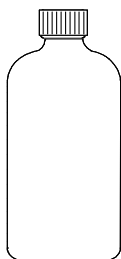
Frasco Erlenmeyer

Recipiente utilizado na análise titulométrica, no aquecimento de líquidos e na dissolução de sólidos. A sua forma cônica torna-o apropriado para conter líquidos durante reações conduzidas sob agitação.

Frasco Kitasato

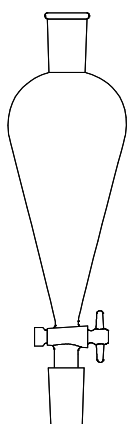
Frasco cônico de paredes reforçadas e munido de saída lateral. É usado em filtrações sob sucção (ou pressão reduzida), acoplado a uma trompa d'água ou bomba de vácuo.

Frascos para reativos



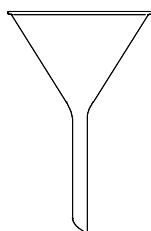
São encontrados em vários tamanhos e podem ser incolores ou de cor âmbar. Estes últimos são empregados no armazenamento de reativos e de substâncias fotossensíveis.

Funil de separação



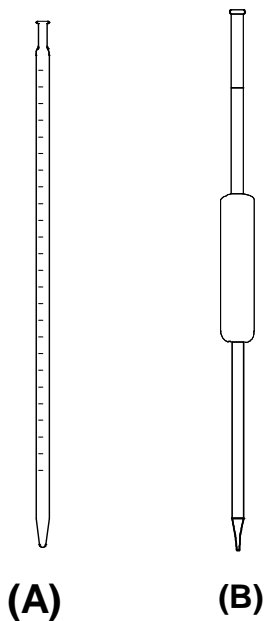
Peça de vidraria utilizada em extrações líquido-líquido, na decantação e separação de líquidos imiscíveis e na adição gradativa de reagentes líquidos durante reações químicas.

Funil simples



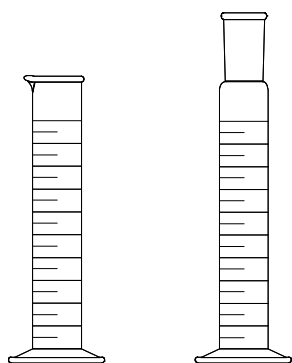
Empregado na transferência de líquidos e em filtrações simples, com o uso de papel de filtro adequado.

Pipeta



Instrumento TD ou TC calibrado para a medida precisa de volumes e para a transferência de líquidos a uma dada temperatura. Há basicamente dois tipos de pipetas: as *graduadas* **(A)** e as *volumétricas* ou *de transferência* **(B)**. As primeiras são usadas para medir e escoar volumes variáveis de líquidos, enquanto as volumétricas são utilizadas para transferir, com precisão, volumes fixos de líquidos.

Provetas ou cilindro graduado



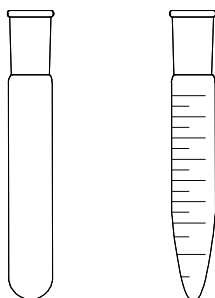
Frasco destinado a medidas aproximadas de volume. Provetas TD e TC com volumes nominais variados são encontradas no comércio.

Termômetro



Instrumento empregado na medida de temperatura. A escolha de um termômetro depende principalmente da faixa de temperatura de interesse.

Tubo de ensaio



Utilizado geralmente para conter misturas de reação em pequena escala, assim como em ensaios de precipitação, cristalização e solubilidade. Pode ser aquecido diretamente sobre a chama do bico de gás, desde que sejam tomadas precauções para evitar a projeção de líquidos e sólidos do seu interior.

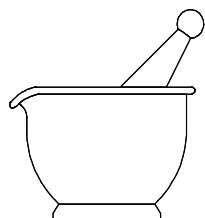
Vidro de relógio



Empregado no recolhimento de sublimados, na pesagem de sólidos, em evaporações e na secagem de sólidos não-higroscópicos.

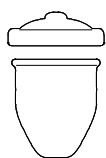
2. *Material de porcelana*

Almofariz e pistilo



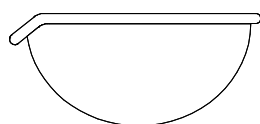
Destinados à pulverização de sólidos e à maceração de amostras que devem ser submetidas a extração. Podem ser feitos também de ágata, vidro ou metal.

Cadinho



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

Cápsula

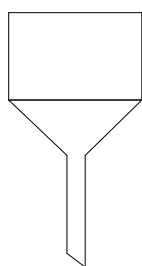


Usada na evaporação de soluções, na sublimação e secagem de sólidos e na preparação de misturas.

Espátula

Destinada à transferência de substâncias sólidas, especialmente em pesagens. Pode ser fabricada em aço inoxidável, porcelana ou plástico.

Funil de Büchner



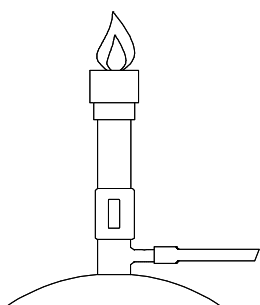
Utilizado em filtrações por sucção (ou sob pressão reduzida), devendo ser acoplado a um frasco Kitasato.

Triângulo de porcelana

Quando colocado sobre o tripé metálico, serve como suporte para o aquecimento de sólidos contidos em cadinhos.

3. Material metálico

Bico de gás



Fonte de calor destinada ao aquecimento de materiais não-inflamáveis. A chama do bico de gás pode atingir temperaturas de até 1500°C.

Existem vários tipos de bicos de gás (ver figura), mas todos obedecem ao mesmo princípio de funcionamento: o gás combustível é introduzido numa haste vertical, em cuja parte inferior há uma entrada de ar para suprimento de oxigênio (comburente). O gás combustível 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*

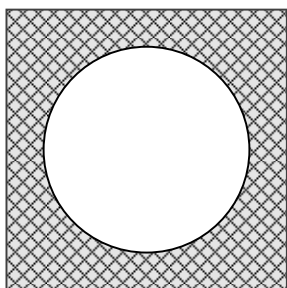
(b) bico de *Tirril*

(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 metal expostos à chama do bico de gás ou colocados sobre chapas de aquecimento.

Tripé

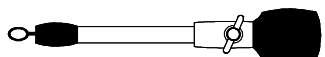
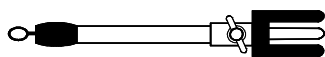
Usado geralmente como suporte para telas de amianto e triângulos de porcelana.

4. Material metálico usado em montagens

Argola ou anel

Empregada como suporte para funis simples, funis de separação e telas de amianto.

Garras



Garras com mufa

São feitas de alumínio ou ferro e ligam-se ao suporte universal por meio de mufas. Destinam-se à sustentação de utensílios como buretas, condensadores, frascos Kitasato e balões de fundo redondo.

Mufa

Adaptador de ferro ou alumínio com parafusos nas extremidades, utilizado para a fixação de garras e argolas metálicas ao suporte universal.

Suporte universal



Serve para sustentar equipamentos em geral.

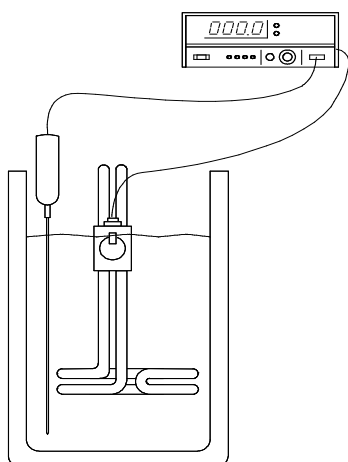
5. Materiais diversos

Balança analítica

Instrumento utilizado para determinações de massa. As balanças analíticas podem ser classificadas em duas categorias:

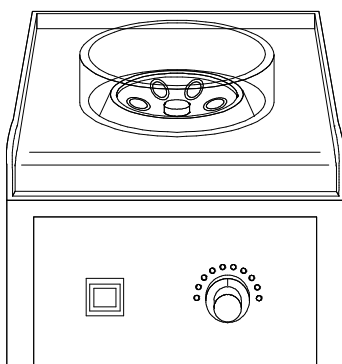
- (a)** *balança de braços iguais*: efetua a pesagem através da comparação direta entre as massas conhecidas e a massa da amostra. Foi largamente utilizada até a década de 50, sendo posteriormente substituída pela balança analítica de prato único.
- (b)** *balança de prato único*: possui um contrapeso 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, a massa desconhecida é igual à soma das massas removidas.

Banho-maria



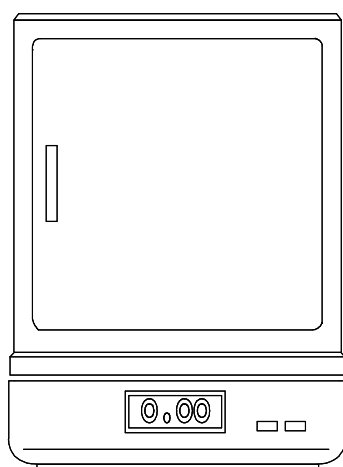
Equipamento utilizado para aquecimento e incubação de amostras líquidas. Mantém aproximadamente constantes temperaturas de até 100°C.

Centrífuga



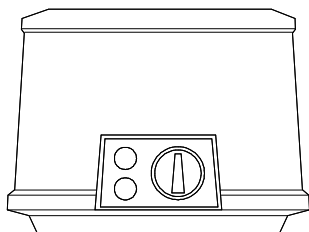
Instrumento que serve para acelerar a sedimentação de sólidos suspensos em líquidos. É empregado também na separação de emulsões.

Estufa



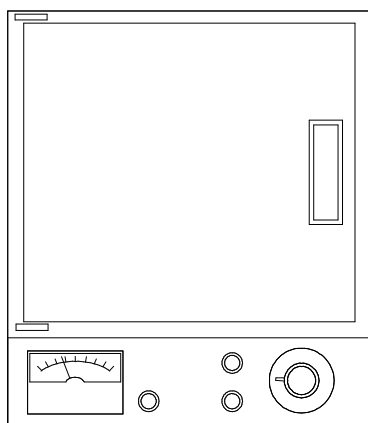
Equipamento empregado na secagem de materiais por aquecimento. Atinge temperaturas de até 200°C.

Manta elétrica



Utilizada no aquecimento de líquidos contidos em balões de fundo redondo. É confeccionada em diversos tamanhos. Em geral deve ser conectada a um dispositivo externo de controle de corrente elétrica (reostato).

Mufra ou forno



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

Pinça de madeira

Utilizada para segurar tubos de ensaio submetidos a aquecimento.

Pisseta ou frasco lavador



Frasco próprio para armazenamento de pequenas quantidades de água destilada, álcool ou outros solventes. É usado na lavagem de recipientes ou precipitados. Deve ser rotulado claramente ou confeccionado em cor ou forma diferentes quando usado para conter líquidos inflamáveis.

Trompa d'água

Dispositivo utilizado para aspirar o ar e reduzir a pressão no interior de um frasco. É empregado em filtrações por sucção, sendo geralmente conectado a um frasco Kitasato.

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.
- SOFTSHELL INTERNATIONAL. *Laboratory Glassware 1.0 for ChemWindow 3.1.3*. Grand Junction (CO), 1994.

ERROS E TRATAMENTO DE DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE

O processo de medida geralmente envolve uma operação, ou uma sequência de operações, através das quais um *observador* atribui um *valor numérico* a uma *grandeza física*, valendo-se de *instrumentos* específicos e considerando um determinado *sistema de referência*. Todas as medidas físicas possuem um grau de erro ou incerteza, introduzido pelas limitações inerentes ao observador, ao método e/ou ao instrumento utilizado. Quando se faz uma medida, procura-se eliminar as fontes de erro e minimizar esta incerteza, para garantir a confiabilidade necessária ao resultado obtido.

1. Definições

1.1. Erro absoluto: é a diferença entre o valor exato (ou verdadeiro) da grandeza física e o seu valor determinado experimentalmente.

$$E_{\text{abs}} = X - X_v$$
, onde:

E_{abs} = erro absoluto

X = valor medido

X_v = valor verdadeiro da grandeza.

É preciso considerar que, em diversas situações, o valor exato da grandeza não é conhecido. Nesses casos, adota-se o seu valor mais provável ou mais representativo, estimado através da média aritmética ou da mediana do conjunto de medidas realizadas.

1.2. Erro relativo (E_{rel}): expressa a incerteza da determinação como uma fração da quantidade medida, sendo calculado através da relação:

$$E_{\text{rel}} = E_{\text{abs}} / X_v$$

O erro relativo é adimensional e é frequentemente expresso em partes por cem:

$$E_{\text{rel percentual}} = E_{\text{rel}} (\%) = (E_{\text{abs}}/X_v) \times 100$$

ou em partes por mil.

Exemplo: Uma certa amostra possui um teor exato de ferro igual a 65,80 g de Fe/100 g de amostra. Numa análise, o teor obtido foi igual a 66,10% (m/m). Calcular o erro absoluto e o erro relativo dessa determinação.

Resolução:

$$E_{\text{abs}} = 66,10\text{g} - 65,80\text{g} = 0,30\text{g de Fe/100g de amostra}$$

$$E_{\text{rel percentual}} = \frac{+0,30\text{g de Fe / 100g de amostra}}{65,80\text{g de Fe / 100g de amostra}} \times 100$$

As unidades iguais se cancelam e,

$$E_{\text{rel percentual}} = +0,45\% = 0,45 \text{ partes em cem ou } 4,5 \text{ partes em mil}$$

1.3. Precisão: A precisão de uma determinação está relacionada com a concordância entre as diversas medidas de uma mesma quantidade (**reprodutibilidade**). Assim, quanto menor for a dispersão dos valores obtidos, mais precisa será a determinação.

1.4. Exatidão: A exatidão de uma medida tem relação com o seu *erro absoluto*, ou seja, com a *proximidade entre o valor medido e o valor verdadeiro da grandeza*. A exatidão pode ser alcançada através da eliminação dos erros e do aumento da precisão.

Exemplo: Considere que um objeto teve sua massa determinada oito vezes numa balança de centigramas, com os seguintes resultados (o valor " $\pm 0,01\text{g}$ " refere-se à incerteza associada ao emprego da balança de centigramas):

14,22 ± 0,01 g	14,20 ± 0,01 g	14,21 ± 0,01g
14,20 ± 0,01 g	14,21 ± 0,01 g	14,21 ± 0,01g
14,20 ± 0,01 g	14,22 ± 0,01 g	

Esta determinação pode ser considerada *precisa*, uma vez que há pequena diferença entre os resultados individuais.

Considere agora que a massa verdadeira do objeto é igual a 14,22 g. De posse desta informação, pode-se afirmar que a determinação realizada é *exata*, além de *precisa*, pois os valores encontrados diferem pouco do valor verdadeiro da grandeza.

2. Classificação dos erros de medida

Os diversos erros inerentes ao processo de medida podem ser classificados em três grandes grupos:

2.1. Erros grosseiros

São erros cometidos pelo observador na manipulação da amostra ou do equipamento. São causados por descuido, falta de habilidade manual ou de capacidade técnica do observador. Podem ser citados como erros grosseiros: derramar por negligência líquidos ou sólidos dos frascos que os contêm; usar equipamento volumétrico sujo; lavar em excesso ou insuficientemente um precipitado; deixar de calibrar o instrumento, por exemplo o potenciômetro, antes do uso; utilizar cubetas sem eliminar manchas de gordura provenientes da manipulação; segurar sem luvas ou pinça um objeto a ser pesado com precisão, entre outros. Os erros grosseiros podem ser evitados através do treinamento do observador.

2.2. Erros sistemáticos

Afetam os resultados obtidos de forma constante, tornando-os sistematicamente maiores ou menores que o valor mais provável da grandeza. Estão relacionados com as imperfeições dos instrumentos de observação, do método e dos reagentes utilizados.

São fontes desse tipo de erro, por exemplo, a existência de aparelhos volumétricos mal calibrados ou o seu uso fora das condições de calibração; a presença de impurezas nos reagentes; o emprego de padrões de concentração incorreta; o desvio permanente da

leitura de um instrumento e determinados hábitos do observador, como a interrupção de uma titulação pouco antes ou depois da viragem correta do indicador. Os erros sistemáticos podem ser detectados pela comparação dos dados obtidos por diferentes observadores ou através de diferentes instrumentos do mesmo tipo.

2.3. Erros aleatórios

Devem-se a mudanças que ocorrem sem regularidade nas condições de medida, causadas por exemplo por flutuações na corrente ou na diferença de potencial elétrico, vibrações mecânicas, correntes de ar e interferências eletromagnéticas. A ocorrência desse tipo de erro não pode ser prevista e frequentemente não pode ser controlada pelo observador. Entretanto, admite-se que os erros aleatórios sigam a *Lei da Distribuição Normal ou Distribuição de Gauss*, podendo portanto ser submetidos a tratamento estatístico para a determinação do valor mais provável a partir de uma série de medidas.

3. Indicação do erro de uma medida

3.1. Através da limitação do instrumento

Não é difícil avaliar a precisão de uma medida, quando se conhece as características do instrumento utilizado para realizá-la. Uma vez que todo trabalho experimental deve ter seus resultados expressos corretamente, é importante especificar a incerteza associada ao uso de cada aparelho. Por exemplo, quando se determina a massa de uma agulha numa balança de decigramas, o resultado deve ser indicado como:

$$\text{massa da agulha} = m_{\text{ag}} = 0,4 \pm 0,1\text{g}$$

O mesmo procedimento, levado a cabo numa balança analítica, forneceria o seguinte resultado:

$$m_{\text{ag}} = 0,3772 \pm 0,0001\text{g}$$

Os valores " $\pm 0,1$ g" e " $\pm 0,0001$ g" são frequentemente denominados *erros absolutos de medida* e são estimativas da limitação da precisão de cada aparelho. Tais estimativas podem ser expressas também como erros relativos.

Exemplo: Quando se realiza uma titulação, é preciso fazer um ajustamento inicial da bureta e uma leitura do volume de titulante consumido, estando ambas as operações sujeitas a um erro de 0,01 mL, no caso de buretas graduadas em 0,1 mL. Além disso, é preciso considerar o erro de escoamento, que representa aproximadamente 0,02 mL. Portanto, o erro absoluto cometido na titulação, apenas pelo uso da bureta, pode chegar a 0,04 mL. Determine o volume mínimo de titulante que deverá ser consumido para que esse erro absoluto não venha a significar um erro relativo maior do que 0,1%.

Resolução:

Erro absoluto associado ao uso da bureta na titulação = 0,04 mL

Erro relativo máximo = 0,1% = 0,001

$E_{rel} \text{ (máximo)} = E_{abs} / \text{Volume mínimo}$

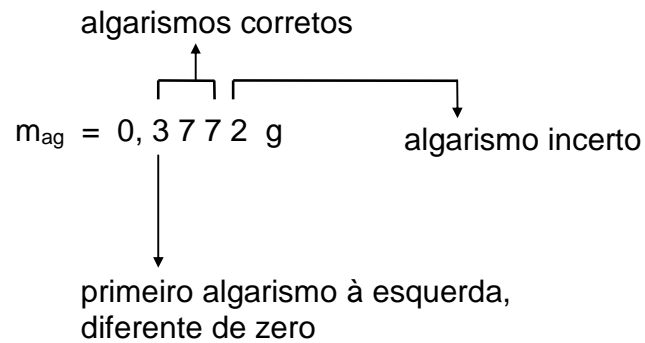
$\text{Volume mínimo} = E_{abs} / E_{rel} \text{ máximo} = 0,04 \text{ mL} / 0,001 = 4 \times 10^1 \text{ mL}$
--

3.2. Através do número de algarismos significativos do resultado

O método dos algarismos significativos fornece uma quantidade de informações menor do que a abordagem anterior, sendo entretanto conveniente em diversas situações. Seu uso é bastante difundido, em função da sua relativa simplicidade.

Entende-se por **algarismo significativo**, na expressão de um resultado aproximado, *"cada um dos algarismos que, a começar do primeiro algarismo diferente de zero à esquerda da vírgula, está isento de erro, ou tem um erro máximo igual a meia unidade de sua ordem decimal, por falta ou por excesso"*.

Por exemplo, para a agulha cuja massa foi determinada na balança analítica ($m_{ag} = 0,3772 \pm 0,0001 \text{ g}$), o resultado obtido seria escrito simplesmente com quatro algarismos significativos, da seguinte forma:



Por definição, dos quatro algarismos significativos utilizados, apenas o último é incerto. É importante observar que, através desse método, não é possível especificar *de quanto é incerto o último algarismo*, como se fazia no método anterior. Isso porque os valores:

$$0,3772 \pm 0,0002 \text{ g}$$

$$0,3772 \pm 0,0003 \text{ g}$$

$$0,3772 \pm 0,0004 \text{ g}$$

também seriam indicados como 0,3772 g, que deve ser entendido apenas como um resultado em que a incerteza recai no décimo de miligrama.

Ainda de acordo com a definição, o número de algarismos significativos de um resultado não depende da posição da vírgula eventualmente presente, pois os *zeros que só indicam a ordem de grandeza do número não são considerados algarismos significativos*. Dessa forma, os números:

$$0,0003772 \quad 0,03772 \quad 0,3772$$

$$3,772 \quad 37,72 \quad 377,2$$

possuem todos quatro algarismos significativos. Já os resultados:

$$3772,0 \quad 37720 \quad 30772$$

possuem cinco algarismos significativos.

Quando o resultado de um cálculo possui muitos algarismos e deve ser expresso com um número pequeno de algarismos significativos, recorre-se à notação exponencial ou científica. *Exemplo:*

Cálculo realizado: $37000000 : 10 = 3700000$

oito algarismos significativos

dois algarismos significativos

O número de algarismos significativos do divisor limita a precisão do resultado a apenas *dois* algarismos significativos. Assim, em notação científica (ou notação exponencial):

$$37000000 : 10 = 3,7 \times 10^6$$

Na notação exponencial, recomenda-se adotar apenas *um algarismo significativo*, diferente de zero, à esquerda da vírgula.

Observação importante:

Somente valores medidos experimentalmente (ou seja, valores que contêm incertezas de medida) limitam a precisão dos resultados de cálculos. **Valores numéricos exatos** (como proporções estequiométricas, concentrações esperadas, número de repetições de uma medida, etc) **contêm um número infinito de algarismos significativos** e portanto não limitam a precisão de um resultado.

Exemplo: Uma equipe de quatro estudantes de Química Geral preparou uma solução de ácido sulfúrico e determinou a sua concentração verdadeira por titulação ácido-base, obtendo os seguintes resultados:

0,104 mol de H₂SO₄ / L 0,101 mol/L

0,109 mol/L 0,105 mol/L

Calcular a concentração média da solução preparada.

Resolução:

$$C_{real} = \frac{\sum \text{Valores determinados experimentalmente}}{N^{\circ} \text{ de medidas realizadas}}$$

$$C_{\text{real}} = (0,104 + 0,101 + 0,109 + 0,105) / 4$$

Portanto, $C_{\text{real}} = 0,105 \text{ mol/L}$

4. Regras para operações matemáticas com algarismos significativos

4.1. Adição e Subtração:

O número de "casas decimais" do resultado calculado deverá ser igual ao número de "casas decimais" da parcela de menor precisão.

Exemplo: A partir de 10,0g de folhas de erva-mate (pesadas numa balança de decigramas), foram extraídos 0,1165g de cafeína, um alcalóide estimulante dos sistemas cardíaco, respiratório e nervoso central. A massa de cafeína foi determinada com auxílio de uma balança analítica (precisão de $\pm 0,0001\text{g}$). Calcular a diferença entre a massa total e a massa do material extraído, considerando o número correto de algarismos significativos.

Resolução:

$$10,0 - 0,1165 = 9,8835 \approx 9,9 \text{ g}$$

Resposta: A diferença é igual a 9,9 g.

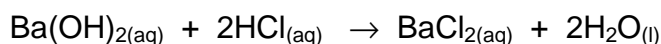
4.2. Multiplicação e Divisão:

O resultado calculado deverá conter o mesmo número de algarismos significativos do componente de menor precisão (ou no máximo um algarismo a mais).

Observação: Não se pode melhorar a precisão de uma medida simplesmente efetuando operações matemáticas. Por esse motivo, a regra apresentada acima é apenas indicativa, devendo prevalecer o bom senso na apresentação de resultados calculados.

Exemplo: Na neutralização completa de 20,00 mL de uma solução de hidróxido de bário foram gastos 31,25 mL de solução 0,105 mol/L de ácido clorídrico. Calcular a concentração em quantidade de matéria da solução de hidróxido de bário.

Resolução:



Quantidade de matéria de HCl gasto na reação:

$$n_{\text{HCl}} = 0,105 \text{ mol/L} \times 0,03125 \text{ L} = 3,28 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Pela estequiometria da reação, 2 mols de HCl reagem com 1 mol de Ba(OH)₂:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ mols de HCl} & \text{-----} & 1 \text{ mol de Ba(OH)}_2 \\ 3,28 \times 10^{-3} \text{ mol HCl} & \text{-----} & n \text{ (Ba(OH)}_2) \end{array}$$

$$n \text{ (Ba(OH)}_2) = 3,28 \times 10^{-3} \text{ mol} / 2 = 1,64 \times 10^{-3} \text{ mol de Ba(OH)}_2$$

Concentração da solução de Ba(OH)₂ ⇒ C = n/V = 1,64 × 10⁻³ mol / 0,02000 L

$$C = 0,0820 \text{ mol de Ba(OH)}_2 / \text{ litro de solução}$$

Portanto, C = 0,0820 mol/L

5. Arredondamento de resultados numéricos

Em geral, os resultados de operações matemáticas apresentam um número de algarismos significativos maior do que o permitido pela precisão das medidas. Neste caso, as seguintes regras devem ser utilizadas no arredondamento para o número adequado de algarismos significativos:

5.1. Quando o algarismo que se segue ao último dígito permitido é *menor do que 5*, todos os algarismos desnecessários devem ser simplesmente descartados.

Exemplo: **123,529** arredondado para quatro algarismos significativos transforma-se em **123,5**.

5.2. Quando o algarismo que se segue ao último dígito permitido é *maior do que 5, ou 5 seguido de outros dígitos*, o último algarismo permitido é aumentado de uma unidade e os algarismos desnecessários são descartados.

Exemplos: **123,529** arredondado para cinco algarismos significativos transforma-se em **123,53**.

123,529 arredondado para três algarismos significativos transforma-se em **124**.

5.3. Quando o algarismo que se segue ao último dígito a ser mantido é *igual a 5 ou 5 seguido somente de zeros*, existem duas possibilidades:

5.3.1. Se o último dígito a ser mantido for *ímpar*, ele é aumentado de uma unidade e o 5 desnecessário é descartado, bem como os eventuais zeros.

Exemplo: **123,5** ou **123,500** arredondados para três algarismos significativos transformam-se ambos em **124**.

5.3.2. Se o último dígito a ser mantido for *par*, ele é conservado sem alterações e o 5 desnecessário é descartado, bem como os eventuais zeros.

Exemplo: **122,5** ou **122,500** arredondados para três algarismos significativos transformam-se ambos em **122**.

6. Propagação de erros nos cálculos

Resultados finais de análise são frequentemente calculados a partir de diversos valores medidos experimentalmente, cada um deles obtido com auxílio de um instrumento diferente. Considere, a título de exemplo, um cálculo simples de densidade de um corpo sólido, onde estão envolvidas duas quantidades medidas: a massa e o volume do corpo:

$$\text{Densidade absoluta} = \text{massa do corpo sólido} / \text{volume ocupado pelo corpo}$$

De que maneira os erros inerentes às operações individuais de pesagem e determinação de volume afetam o resultado final? Como os erros de medida se *propagam* nos cálculos?

Existem equações para o cálculo da propagação de erros nos mais variados tipos de operações matemáticas. Consideraremos aqui apenas os casos mais simples, que são geralmente suficientes para resolver problemas analíticos comuns. Uma discussão mais aprofundada deste tema pode ser encontrada em livros de Química Analítica Quantitativa.

6.1. Quando o resultado final é calculado através de adição ou subtração

A incerteza no resultado é igual à soma dos erros absolutos das medidas.

Exemplo: No Laboratório de Síntese Orgânica, um estudante produziu fenolftaleína a partir de anidrido ftálico e de fenol. O precipitado obtido na síntese foi coletado por filtração, submetido a secagem em estufa e pesado numa balança de centigramas, de acordo com os dados abaixo:

massa do recipiente com fenolftaleína: $5,42 \pm 0,01$ g

massa do recipiente vazio: $2,95 \pm 0,01$ g

Calcular o erro associado à determinação da massa do produto obtido.

Resolução:

$$\begin{array}{r} 5,42 \pm 0,01 \text{ g} \\ - 2,95 \pm 0,01 \text{ g} \\ \hline \mathbf{2,47 \pm 0,02 \text{ g}} \end{array}$$

Verificação: Menor resultado possível: $[(5,42 - 0,01) - (2,95 + 0,01)] \text{ g} =$
 $(5,41 - 2,96) \text{ g} = 2,45 \text{ g}$

↓
 0,02 g menor que a massa
 calculada na resolução

Maior resultado possível: $[(5,42 + 0,01) - (2,95 - 0,01)] \text{ g} =$
 $(5,43 - 2,94) \text{ g} = 2,49 \text{ g}$

↓
 0,02 g maior que a massa
 calculada na resolução

Conclusão: Os valores obtidos na verificação concordam com a notação:

massa da fenolftaleína = $2,47 \pm 0,02$ g

6.2. Quando o resultado final é calculado através de multiplicação ou divisão

A incerteza relativa do resultado final não pode ser menor que a incerteza do número que possui a menor incerteza relativa. Por isso, a *incerteza no resultado do cálculo é igual à soma dos erros relativos das medidas*.

Exemplo: Uma caloria é definida como a quantidade de calor necessária para elevar de 1°C a temperatura de 1g de água. Com base nesta informação, calcular a quantidade de calor (**Q**), em calorias, absorvida por 150 ± 5 g de água, quando sua temperatura se eleva em $30,0 \pm 0,2$ °C.

Resolução:

Quantidade de calor = Q = massa de água x variação de temperatura

$$Q = (150 \pm 5)(30,0 \pm 0,2)$$

Erros relativos percentuais:

$$\text{Incerteza na medida de massa} = \frac{5}{150} \times 100 = 3\%$$

$$\text{Incerteza na medida de temperatura} = \frac{0,2}{30,0} \times 100 = 0,7\%$$

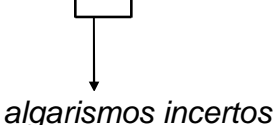
$$\text{Soma dos erros relativos} = 3 + 0,7 = 3,7 \approx 4\%$$

Portanto, $Q = (150 \pm 5)(30,0 \pm 0,2) = (4500 \pm 4\%) \text{ cal}$

Cálculo do erro absoluto:

4 partes	-----	100 partes
x	-----	4500 partes
x = 180 partes		

Assim, $Q = (4\ 500 \pm 180) \text{ cal} \Leftrightarrow Q = (4,5 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ calorias}$



algarismos incertos

Verificação: Menor resultado possível: $Q = (150 - 5)(30,0 - 0,2) = 145 \times 29,8 = 4321 \text{ cal}$

Maior resultado possível: $Q = (150 + 5)(30,0 + 0,2) = 155 \times 30,2 = 4681 \text{ cal}$

Diferença entre o resultado maior e o menor: $4681 - 4321 = 360 \text{ cal}$

Valor médio do resultado: $Q = (4501 \pm 180) \text{ cal}$

Portanto, os valores obtidos na verificação concordam com a notação:

$$Q = (4,5 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ calorias}$$

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Determinar a densidade absoluta (massa específica) de metais como chumbo, cobre ou zinco.

Procedimento

Pesar as amostras sólidas fornecidas pelo professor, utilizando as balanças disponíveis no laboratório. Expressar corretamente os valores obtidos, indicando o erro associado à utilização da balança.

Observação: Utilizar luvas ou pinças na manipulação das peças metálicas submetidas à pesagem.

Escolher uma proveta de volume total adequado ao tamanho das amostras sólidas cuja densidade pretende-se determinar. Em seguida, colocar água na proveta até aproximadamente a metade da sua capacidade total.

Introduzir a peça metálica previamente pesada na proveta, tomando o cuidado de não espirrar água para fora da proveta, nem quebrar o fundo do instrumento de vidro. Eliminar as bolhas de ar eventualmente presentes na superfície do metal ou do vidro, através de leves batidas nas paredes da proveta.

Medir o volume de água deslocado pelo sólido, expressando-o corretamente e considerando o erro inerente ao uso da proveta escolhida. Lembrar-se de que, quanto mais esse volume aproximar-se do volume máximo da proveta, menor será o erro relativo cometido.

Realizar as operações de pesagem e de medida de volume utilizando todas as amostras recebidas. Anotar os resultados. Em seguida, lavar, secar e guardar a vidraria e as amostras utilizadas.

Observação: O limite de erro de uma balança é igual à sua menor divisão (seu fundo de escala); o limite de erro de uma proveta é igual à metade da menor divisão da escala.

Interpretação dos resultados e conclusão

Calcular a densidade absoluta das amostras sólidas através da relação:

$$\text{Densidade absoluta} = \text{massa da amostra} / \text{volume ocupado pela amostra}$$

sem esquecer a indicação do erro contido no resultado final de cada cálculo (propagação de erros).

Determinar a média das densidades absolutas calculadas, indicando também o erro (absoluto e relativo) contido na média final.

Se as amostras sólidas utilizadas forem de uma mesma substância, a densidade do metal pode ser calculada através do coeficiente angular de uma reta que expresse as diferentes massas em função dos volumes, como sugerem a equação e a figura:

Equação da reta:

$$\text{massa} = (\text{densidade}) \cdot (\text{volume})$$

$$y = a \cdot x$$

↓
Coeficiente angular da reta

$$\text{Coeficiente angular} = \frac{\Delta \text{ massa}}{\Delta \text{ volume}} = \text{densidade absoluta (g / cm}^3\text{)}$$

Comparar o valor da densidade obtida experimentalmente com os dados de literatura fornecidos pelo professor.

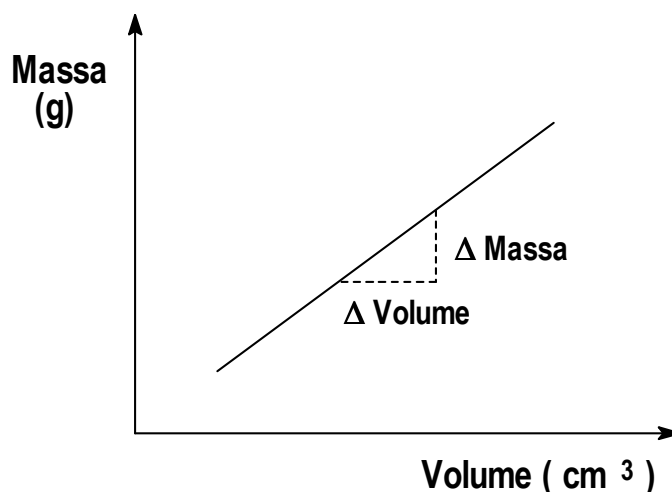


Figura 1 - Determinação gráfica da densidade de metais

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Calcular a quantidade de matéria de ácido clorídrico (n_{HCl}) presente nos seguintes volumes de solução 0,0100 mol/L (considerar o número correto de algarismos significativos):
 - a. 20,00 mL
 - b. 20,0 mL
 - c. 20 mL
 - d. 2 mL
2.
 - a. Determinar a densidade de uma barra de chumbo que possui massa igual a 23,52 g e volume igual a 2,05 mL, considerando o número correto de algarismos significativos.
 - b. Calcular os erros absoluto e relativo dessa determinação, sabendo que a densidade absoluta do chumbo metálico, referida na literatura, é igual a 11,34 g/mL.
3. Considerar que a pesagem mencionada no exercício anterior foi realizada com precisão igual a $\pm 0,01$ g e que a precisão da medida de volume foi de $\pm 0,05$ mL. Através desses dados, determinar a incerteza associada ao algarismo duvidoso na densidade calculada e comparar o resultado obtido com o do item **2.b**.

4. Três corpos tiveram suas massas determinadas em balanças diferentes, de acordo com a seguintes descrição: o corpo A pesou 9,3 g numa balança de decigramas, o corpo B pesou 1,16 kg numa balança de pratos cuja precisão é de ± 1 g e o corpo C pesou 5,2714 g em uma balança analítica.
- Expressar corretamente os resultados das três determinações de massa, considerando a precisão de cada aparelho utilizado.
 - Calcular a massa total dos três corpos pelo método dos algarismos significativos e determinar a incerteza associada ao resultado.
 - Efetuar a operação:
 $[(\text{massa do corpo B} - \text{massa do corpo A}) \div \text{massa do corpo C}]$ e calcular a incerteza no resultado final.
5. Quantas amostras de 10,0 mg cada podem ser preparadas a partir de aproximadamente 1 kg de um sal cristalino?

6. a. Determinar o menor resultado possível para a subtração:

$$(23 \pm 2) - (16 \pm 4)$$

- b. Calcular a incerteza na média aritmética das seguintes leituras, feitas num instrumento de precisão de $\pm 0,005$:

15,930	15,927	15,932
15,935	15,934	15,929

7. Expressar cada um dos seguintes números em notação científica:

- 1250 ± 1
- 13.000.000 $\pm 1.000.000$
- 80.129.000.000.000 $\pm 1.000.000.000$
- 317824 ± 1000
- 28,91 $\pm 0,01$
- 0,0085 $\pm 0,0001$
- 16.100.000 ± 100.000

8. Mostrar que o erro percentual associado a uma medida de volume (numa proveta) diminui quando o volume medido se aproxima da capacidade máxima do instrumento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BACCAN, Nivaldo *et al.* *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 2.ed.rev.ampl. São Paulo : Edgard Blücher, Campinas: UNICAMP, 1985. p.3-10.
- CHEMICAL EDUCATION MATERIAL STUDY. *Química : uma ciência experimental*. São Paulo : Edart, 1967. v.1. p.215-219.
- FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda. *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*. 2.ed.rev.aum. Rio de Janeiro : Nova Fronteira, 1986. p.83.
- GIESBRECHT, Ernesto (Coord.). *Experiências de Química*. São Paulo: Moderna, 1982. p.29-34.
- O'CONNOR, Rod. *Fundamentos de Química*. Tradução por Elia Tfouni; revisão por Abel de Oliveira e Gerson Unger de Oliveira. São Paulo : Harper & Row, 1977. p.7-10.
- SILVA, Roberto Ribeiro da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu Cardoso. *Introdução à Química Experimental*. Rio de Janeiro : McGraw-Hill, 1990. p.16-33, 270-272.
- SOUZA, Nereu Jacintho Mello de (Ed.). *Biofísica Geral e Experimental*. 3.ed.rev.ampl. Curitiba : Ed. Universitária Paranaense, 1990. p.23-26.

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°C.

Uma solução que contém 80 g desse sal dissolvidos em 100 g de água a 20°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°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°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 ($\text{Cu}_{(s)}$) e o soluto é a prata ($\text{Ag}_{(s)}$).

aço: o solvente é o ferro ($\text{Fe}_{(s)}$) e o soluto é o carbono ($\text{C}_{(s)}$).

oxigênio em platina: o solvente é a platina ($\text{Pt}_{(s)}$) e o soluto é o dióxigênio 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:

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

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: $V = 5,00 \text{ mL} = 0,00500 \text{ L}$

$$m = 0,150 \text{ g}$$

$$C = 0,150 \text{ g} / 0,00500 \text{ L}$$

$$C = 30,0 \text{ g/L}$$

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.

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

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:

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

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

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

$$n = 0,10 \text{ mol}$$

Portanto, $C = 0,10 \text{ mol} / 10,0 \text{ L}$

$$C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 / \text{L}$$

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**):

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

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 ($n_{\text{componente}}$) 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:

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

Note-se que

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

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:

$$10\% \text{ (m/m)}; 10\% \text{ (m/V)} \text{ ou } 10\% \text{ (V/V)}.$$

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) contém 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 contém 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:

$$\begin{array}{r} 37 \text{ g HCl} \text{ -----} 100 \text{ g de solução concentrada} \\ x \text{ -----} 210 \text{ g de solução concentrada} \end{array}$$

$x = 78 \text{ g HCl}$

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 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 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 $0^{\circ}C$ e 1,00 atm.
 - d. Uma solução de etileno (eteno) a 10% (V/V) em argônio, a $0^{\circ}C$ 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/cm³ (20°C), muito utilizado como solvente industrial. Cinquenta litros (50,0 L) de uma solução foram preparados pela dissolução de 2,50 L de CCl₄ 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.

PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

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
$\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$	ácido oxálico oxalato de sódio
$\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$	carbonato de sódio
$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	biftalato de potássio
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$	dicromato de potássio iodato de potássio
$\text{AgNO}_3(\text{aq})$	cloreto de sódio

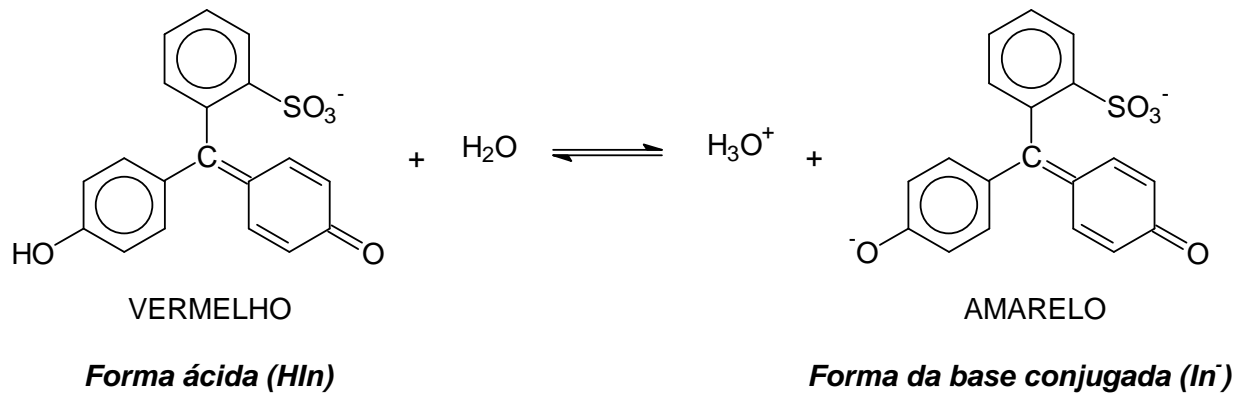
Padrões secundários

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:



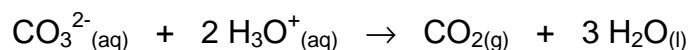
PARTE EXPERIMENTAL

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.

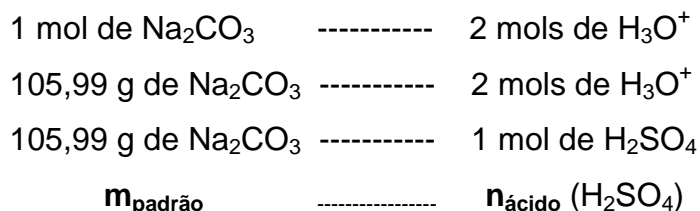
Determinação da concentração verdadeira de uma solução de H₂SO₄ ± 0,1 mol/litro, por meio de um sal de caráter básico

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

Pela estequiometria da reação que ocorre entre os cátions H₃O⁺ (produzidos pelo ácido) e o ânion carbonato, pode-se observar que dois mols de íons hidroxônio (H₃O⁺) reagem completamente com um mol do padrão:



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 H₂SO₄:



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 H₂SO₄ que reagirá quantitativamente com essa massa.

Amostras de carbonato de sódio com massa aproximadamente igual a 0,1 g deverão ser pesadas com precisão de $\pm 0,1$ mg. Cada amostra do padrão deve ser transferida para um erlenmeyer, dissolvida em água destilada e titulada com a solução de H_2SO_4 a ser padronizada, até que a reação se complete (*ponto de equivalência da titulação*). Deve-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.

Antes do início da titulação, deve-se lavar o interior da bureta com pequenas porções da solução titulante, para remover gotas de água ou qualquer resíduo de outros reativos. Em seguida, deve-se carregar (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.

O indicador ácido-base a ser utilizado neste procedimento é o *alaranjado de metila*. A visualização do ponto final da titulação é feita pela mudança de cor do indicador (de amarelo para laranja).

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 ($n_{\text{ácido}}$) e do volume da solução ácida consumido na titulação (para a reação completa com a massa de Na_2CO_3 utilizada):

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

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

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

1 mol de Na ₂ CO ₃	-----	1 mol de H ₂ SO ₄
105,99 g de Na ₂ CO ₃	-----	1000 mL de H ₂ SO _{4(aq)} 1,000 mol/L
10,599 g de Na ₂ CO ₃	-----	1000 mL de H ₂ SO _{4(aq)} 0,100 mol/L
10,599 x 10 ⁻³ g de Na ₂ CO ₃	-----	1,000 mL de solução de H ₂ SO ₄ exatamente 0,1 mol/L
m_{padrão}	-----	Volume esperado da solução ácida (V_e)

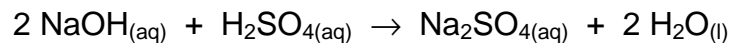
Assim, observa-se que 1,000 mL de solução de H₂SO₄ *exatamente* 0,100 mol/L neutraliza 10,599 mg de carbonato de sódio anidro. Dessa forma, obtém-se o volume de solução ácida (V_{esperado}) que seria gasto para reagir com a massa disponível do padrão. Este volume (V_{esperado}) é relacionado então com o volume efetivamente utilizado e com a concentração esperada da solução:

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

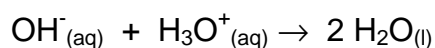
onde V_{real} corresponde à média dos volumes de solução de H₂SO₄ consumidos na titulação.

Determinação da concentração verdadeira de uma solução de H₂SO₄ ± 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 H₂SO₄. Neste caso, um volume da solução-amostra deverá reagir completamente com o padrão secundário, de acordo com as equações:



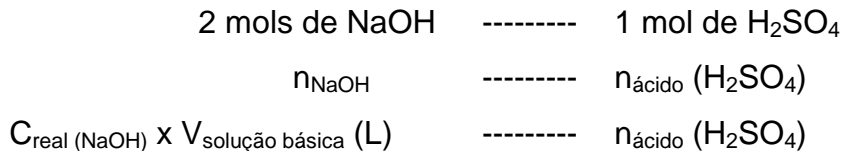
Equação iônica simplificada:



O padrão secundário será colocado na bureta (*solução titulante*, NaOH_(aq)) e será utilizado para neutralizar um volume conhecido da solução a ser padronizada

(*solução-amostra*). Este volume da solução-amostra deverá ser medido com o auxílio de uma pipeta volumétrica e transferido para o erlenmeyer.

O cálculo da *concentração verdadeira da solução ácida* levará em conta o seguinte raciocínio: de acordo com a estequiometria da reação, dois mols de NaOH reagem com um mol de H₂SO₄. 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 H₂SO₄ ($n_{\text{ácido}}$):



A concentração verdadeira da solução ácida é dada por:

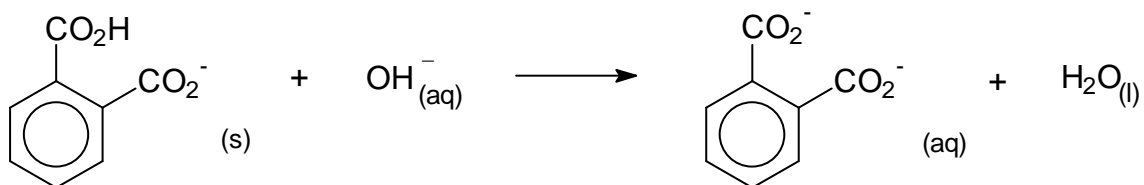
$$C_{\text{real}} (\text{solução ácida}) = n_{\text{ácido}} / \text{volume da solução ácida gasto na titulação (L)}$$

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

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, (HC₈H₄O₄)⁻

ânion ftalato, (C₈H₄O₄)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 $\text{NaOH}_{(aq)}$
204,23 g de biftalato de potássio	-----	1 mol de $\text{NaOH}_{(aq)}$
$m_{\text{padrão}}$	-----	$n_{\text{base}} (\text{NaOH})$

Assim,

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

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

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, $m_{\text{padrão}}$ 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 $\pm 0,1$ mg ($m_{\text{padrão}}$). 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
$m_{\text{padrão}}$	-----	Volume esperado da solução alcalina (V_e)

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

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

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 ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, 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 $C_{\text{real}} = 0,132$ mol/L. Que procedimento este estudante deveria adotar para corrigir a concentração desta solução, de modo a obter um erro relativo máximo de $\pm 5\%$ 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 ($C_{\text{real}} = 0,0498$ mol/L), até a neutralização completa. De posse destes dados e sabendo que o ácido capróico é monoprotico, 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

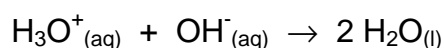
- BACCAN, Nivaldo, ANDRADE, João Carlos de, GODINHO, Oswaldo E.S. *et al.* *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 2.ed.rev.ampl. São Paulo : Edgard Blücher; Campinas: Ed. da UNICAMP, 1985. p.174 -181.
- BAPTISTA, Jusseli R. *Caderno de Química Analítica Quantitativa : teoria e prática*. Rio Grande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

TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE:
DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS E DE BASES
EM PRODUTOS COMERCIAIS

A técnica da *titulometria* permite a determinação da concentração de uma solução-amostra através de sua reação com outra solução de concentração conhecida (*padrão*). A solução-padrão é normalmente colocada em uma bureta e é denominada *titulante*; as alíquotas da solução-amostra são colocadas em frascos erlenmeyer, juntamente com substâncias indicadoras apropriadas para cada reação.

Os diversos métodos de *análise titulométrica* são classificados de acordo com a natureza das reações químicas em que se baseiam. Dessa forma, existem as titulometrias de *neutralização*, *precipitação*, *oxirredução* e de *formação de complexos*. No caso específico da titulometria de neutralização, a reação envolvida resulta na formação de água a partir do íon hidrônio ou hidroxônio (H_3O^+) da solução ácida e do íon hidróxido (OH^-) da solução alcalina:



A 25°C, uma solução ácida caracteriza-se por uma concentração de íons hidroxônio maior que $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L, enquanto uma solução alcalina é caracterizada por uma concentração de íons hidróxido superior a $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L. Numa solução neutra a 25°C, por sua vez, as concentrações de íons hidroxônio e hidróxido se igualam a $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L.

Determinação do ponto de equivalência de uma titulação ácido-base

Uma titulação deve ser interrompida quando a substância de interesse, contida na amostra, tiver sido totalmente consumida pela reação com o padrão.

De forma geral, qualquer propriedade do sistema químico que varie bruscamente quando a reação se completa pode servir para acusar o ponto de equivalência. Esta propriedade pode ser, por exemplo, o pH, a condutância ou a absorvância da mistura de reação, bem como a diferença de potencial ou a corrente elétrica gerada no decorrer da transformação química.

O método mais empregado na detecção do ponto final é baseado no uso dos *indicadores*. Um indicador pode ser um dos reagentes ou dos produtos da reação, ou

ainda uma substância estranha ao sistema, adicionada propositalmente para modificar a aparência do meio através de uma mudança de cor ou do aparecimento de uma turvação.

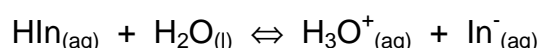
A titulometria de neutralização faz uso dos indicadores de pH, já mencionados no capítulo anterior (*Padronização de Soluções*), que são substâncias orgânicas de caráter fracamente ácido ou básico que mudam de coloração dentro de uma faixa relativamente estreita de pH. Na tabela 1 são listadas algumas destas substâncias, com suas colorações e intervalos de "viragem" característicos.

Tabela 1 - Propriedades de alguns indicadores ácido-base

Indicador	Colorações características (forma ácida - forma básica)	pK _{in}	Faixa de pH para mudança de coloração
Azul de timol (A)	vermelho - amarelo	1,7	1,2 - 2,8
Alaranjado de metila	vermelho - amarelo	3,4	3,2 - 4,4
Azul de bromofenol	amarelo - púrpura	3,9	3,0 - 4,6
Vermelho de metila	vermelho - amarelo	5,0	4,8 - 6,0
Azul de bromotimol	amarelo - azul	7,1	6,0 - 7,6
Vermelho de fenol	amarelo - vermelho	7,9	6,6 - 8,0
Azul de timol (B)	amarelo - azul	8,9	8,0 - 9,6
Fenolftaleína	incolor - vermelho	9,4	8,2 - 10,0
Amarelo de alizarina R	amarelo - vermelho	11,2	10,1 - 12,0

Fonte: ATKINS, P. & JONES, L. *Chemistry : Molecules, Matter, and Change*. 3rd ed. New York : W. H. Freeman and Co., 1997. p. 559-561.

A faixa de "viragem" (mudança de coloração) de cada indicador depende da constante de equilíbrio da sua ionização em solução aquosa. Para um indicador de caráter ácido, por exemplo, representado por **HIn**, esta reação de ionização pode ser escrita como:



Na equação acima, **HIn** e **In⁻** correspondem, respectivamente, às formas **ácida** e de **base conjugada** do indicador; cada uma delas apresenta uma cor diferente em solução aquosa. A mudança de coloração ocorre porque a perda do próton por HIn

muda a estrutura da molécula de tal forma que a absorção de luz por $\text{HIn}_{(\text{aq})}$ é diferente daquela que caracteriza $\text{In}^-_{(\text{aq})}$ (ver esquema na página 47).

A constante de equilíbrio K_{In} , correspondente à ionização de um indicador ácido, é calculada através da expressão:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Ou seja:

$$K_{\text{In}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

O quociente $[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$ é quem determina qual das colorações do indicador predominará na solução. Da expressão acima, observa-se que esta relação depende da concentração de H_3O^+ e da constante K_{In} . Em outras palavras, o que estabelece o intervalo de "viragem" de um indicador são as suas propriedades químicas (estrutura e reatividade em água). Esta "faixa de viragem" é característica de cada indicador e é inteiramente independente da natureza das soluções, amostra e padrão, usadas na titulação.

O **ponto final de uma titulação** é definido como o ponto no qual as concentrações das formas ácida e básica do indicador são iguais: $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$. Se introduzirmos esta igualdade na expressão da constante de equilíbrio acima, veremos que, *no ponto final*, $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{In}}$. Ou seja, a mudança de coloração é caracterizada por

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}$$

e não ocorre necessariamente no **ponto de equivalência** da titulação em que o indicador é empregado, o que dá origem ao chamado "erro do indicador". Naturalmente, o indicador mais apropriado para uma titulação é aquele cujo $\text{p}K_{\text{In}}$ é o mais próximo possível do pH do ponto de equivalência (ver dados na Tabela 1).

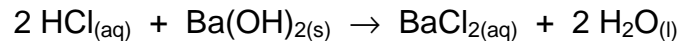
Cálculo da concentração da solução amostra

O objetivo imediato de uma titulação é determinar experimentalmente que volume da solução-padrão reage completamente com uma certa massa ou um certo

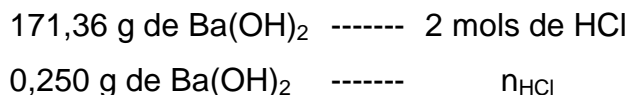
volume da amostra. Depois de obtida esta informação, os cálculos da concentração do reagente de interesse (na amostra) são uma aplicação simples da estequiometria de soluções.

Exemplo: Que volume de solução de HCl na concentração de 0,250 mol/L é necessário para neutralizar 250 mg de hidróxido de bário?

Resolução:

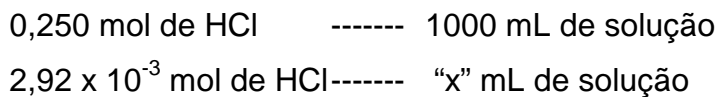


De acordo com a equação balanceada da reação, 1 mol de hidróxido de bário reage com 2 mols de ácido clorídrico. Assim:



n_{HCl} = quantidade de matéria de HCl que reage com 250 mg de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$$n_{\text{HCl}} = 2,92 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



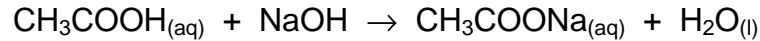
x = volume de solução de HCl 0,250 mol/L que reage completamente com 250 mg de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$x = 11,7 \text{ mL de solução de HCl}$

Exemplo: Em um experimento de determinação do teor de ácido acético (ácido etanóico, CH_3COOH) no vinagre, um aluno de Química Geral titulou uma amostra de 5,00 mL de vinagre com 23,00 mL de uma solução de NaOH 0,160 mol/L. Considerando que toda a acidez do vinagre é devida apenas ao ácido acético, calcular a concentração de ácido acético no vinagre e expressá-la em:

- a. quantidade de matéria de CH_3COOH por litro de solução (mol/L)
- b. gramas de CH_3COOH por litro de solução (g/L).

Resolução:



a.1. Quantidade de matéria de NaOH contida no volume gasto da solução padrão:

$$\begin{array}{rcl} 0,160 \text{ mol de NaOH} & \text{-----} & 1000 \text{ mL de solução} \\ n_{\text{NaOH}} & \text{-----} & 23,00 \text{ mL de solução} \\ n_{\text{NaOH}} = 3,68 \times 10^{-3} \text{ mol} & & \end{array}$$

a.2. Quantidade de matéria de ácido acético que reage com 3,68 milimols de NaOH:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de CH}_3\text{COOH} & \text{-----} & 1 \text{ mol de NaOH} \\ n_{\text{ácido}} (\text{CH}_3\text{COOH}) & \text{-----} & 3,68 \text{ milimols de NaOH} \\ n_{\text{ácido}} = 3,68 \text{ milimols de CH}_3\text{COOH} & & \end{array}$$

a.3. Concentração da amostra em quantidade de matéria de CH₃COOH por litro de solução (por litro de vinagre):

$$\begin{array}{rcl} 3,68 \times 10^{-3} \text{ mol de CH}_3\text{COOH} & \text{-----} & 5,00 \text{ mL de vinagre} \\ \text{"x"} \text{ mols de CH}_3\text{COOH} & \text{-----} & 1000 \text{ mL de vinagre} \\ x = \text{quantidade de matéria de CH}_3\text{COOH} / \text{litro de vinagre} & & \end{array}$$

$x = 0,736 \text{ mol de CH}_3\text{COOH} / \text{litro}$

b.

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de CH}_3\text{COOH} & \text{-----} & 60,06 \text{ g de CH}_3\text{COOH} \\ 0,736 \text{ mol de CH}_3\text{COOH} & \text{-----} & \text{"y"} \text{ gramas de CH}_3\text{COOH} \\ y = \text{massa de CH}_3\text{COOH contida em 1,00 L de vinagre} & & \end{array}$$

$y = 44,2 \text{ g de CH}_3\text{COOH} / \text{L}$
--

Portanto, a amostra de vinagre utilizada contém 44,2 g de ácido acético por litro.

PARTE EXPERIMENTAL (1)

Objetivo 1: Determinar a concentração de uma solução ácida através da titulação com uma solução básica de concentração conhecida (*solução padrão*).

Nos experimentos 1 e 2 descritos a seguir, utilizaremos uma solução padronizada de hidróxido de sódio (solução **B**) para a quantificação da acidez de uma solução-amostra (solução **A**).

EXPERIMENTO 1 : Dosagem de ácido numa solução desconhecida

Procedimento

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, transferir um volume determinado da solução ácida para um frasco erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, acrescentar água destilada ao erlenmeyer até cerca de um terço da capacidade do frasco (± 75 mL) e adicionar à mistura duas ou três gotas da solução do indicador ácido-base apropriado, de acordo com a orientação do professor.

Carregar uma bureta de 50 mL, depois de enxaguá-la com pequenas porções da solução-padrão. Gotejar lentamente a solução **B** sobre a solução **A**, até observar a "viragem" do indicador. Esta mudança de coloração indica que praticamente todo o ácido contido na solução **A** foi neutralizado pelo hidróxido proveniente da solução **B**.

Anotar o volume de solução **B** consumido na titulação, indicando a incerteza associada ao uso da bureta. Repetir a operação pelo menos duas vezes e calcular o volume médio de titulante consumido na reação.

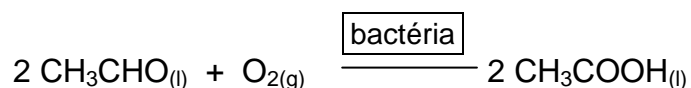
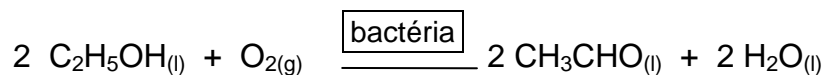
Observação: Nas aplicações comuns, as leituras de volume na bureta são feitas com uma precisão de $0,05 \text{ cm}^3$ (para buretas graduadas em $0,1 \text{ cm}^3$). Nos trabalhos de precisão, deve-se ler até $0,01\text{-}0,02 \text{ cm}^3$, usando uma lente de aumento para ajudar na estimativa das subdivisões.

Interpretação dos resultados e conclusão

Através do volume médio de titulante consumido na reação, calcular a concentração em quantidade de matéria da solução-amostra (**A**), expressando-a também em gramas de soluto/L de solução.

EXPERIMENTO 2: Determinação do teor de ácido acético no vinagre

O vinagre comercial consiste essencialmente de uma solução diluída de ácido acético (com menores quantidades de outros componentes) e é produzido pela oxidação bacteriana aeróbica (por bactérias do gênero *Acetobacter*) do álcool etílico a ácido acético diluído, de acordo com as equações:



O vinagre é obtido pela fermentação do vinho, da cidra, do malte ou do álcool diluído. Quando se usa cidra, malte ou vinho, o teor de ácido acético no vinagre raramente excede 5% (m/V), em virtude das limitações do teor de açúcar. Quando o álcool diluído é a matéria-prima, o teor de ácido acético pode atingir 12 ou 14% (m/V), quando então a acidez impede a atividade bacteriana. Quando sucos de frutas são transformados em vinagre, formam-se certos ésteres (de acordo com o suco utilizado) que conferem ao produto um paladar característico.

O ácido acético é um ácido fraco ($K_a = 1,753 \times 10^{-5}$), monoprotico, cuja concentração pode ser determinada facilmente por titulação com uma solução de base forte, com fenolftaleína como indicador.

Procedimento

Usando uma pipeta volumétrica, transferir uma amostra de 3,00 mL de vinagre para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionar aproximadamente 75 mL de água destilada e 3 a 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% (m/V). Titular a amostra com solução padronizada de NaOH 0,100 mol/L até atingir o ponto final da titulação, evidenciado pela primeira coloração rósea permanente na mistura de reação.

Repetir duas vezes o mesmo procedimento, empregando outras alíquotas de vinagre.

Interpretação dos resultados e conclusão

Calcular a concentração de ácido acético na solução-amostra (vinagre), expressando-a em (i) quantidade de matéria do soluto ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$) por litro de

solução (por litro de vinagre); (ii) em gramas de soluto por litro de solução e (iii) em percentagem (m/V).

Comparar os resultados obtidos com o valor de referência fornecido pelo fabricante do produto e sugerir explicações para as possíveis discrepâncias.

PARTE EXPERIMENTAL (2)

Objetivo 2: Determinar a concentração de uma solução alcalina através da titulação com uma solução ácida de concentração conhecida (*solução padrão*).

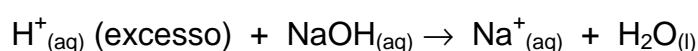
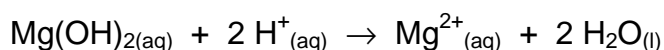
O procedimento a ser adotado e a análise dos resultados são análogos aos descritos acima para a determinação da concentração da solução ácida, devendo-se somente inverter a colocação dos reagentes.

Determinação do teor de hidróxido de magnésio no leite de magnésia

O *leite de magnésia* é vendido nas farmácias e drogarias como um antiácido, ou seja, é usado nas perturbações gástricas causadas por uma produção excessiva de ácido estomacal (ácido clorídrico).

A solubilidade do hidróxido de magnésio em água é de apenas 9 mg/L a 18°C. Por isso, o *leite de magnésia* é uma *suspensão* de hidróxido de magnésio em água, e deve ser sempre homogeneizada antes da utilização do medicamento.

Na análise volumétrica, a baixa solubilidade do hidróxido de magnésio dificulta a visualização do ponto de equivalência, o que desaconselha a titulação direta da suspensão. O procedimento adotado para superar este problema é a *titulação indireta (retrotitulação)*, onde o hidróxido de magnésio é totalmente neutralizado por um excesso (perfeitamente conhecido) de uma solução-padrão ácida. O excesso de ácido adicionado é então titulado com uma solução alcalina padronizada. As reações envolvidas no processo são:



Objetivo: Determinar a concentração de hidróxido de magnésio no *leite de magnésia*, através do método da *titulação indireta*.

Procedimento

Homogeneizar a suspensão do *leite de magnésia* e pesar 1,0 g dessa suspensão em um erlenmeyer de 250 mL. A seguir, adicionar ao erlenmeyer 50,00 mL da solução-padrão de ácido clorídrico 0,10 mol/L e duas ou três gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% (m/V). Titular o excesso de ácido adicionado com solução aquosa padronizada de NaOH 0,10 mol/L.

Interpretação dos resultados e conclusão

Calcular a concentração de hidróxido de magnésio na amostra alcalina, expressando-a em *quantidade de matéria do soluto por litro de solução* e em *gramas de soluto por litro de solução*.

Comparar os resultados obtidos com o valor de referência fornecido pelo fabricante e sugerir explicações para as possíveis discrepâncias entre as concentrações determinadas neste experimento e os valores de referência.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Calcular a percentagem (m/V) de uma solução de hidróxido de bário, sabendo que 25,00 cm³ dessa solução são neutralizados completamente por 28,42 cm³ de solução de HCl 0,0996 mol/L.
2. Uma amostra de hidróxido de sódio comercial de massa igual a 9,00 g foi dissolvida em água suficiente para 1000,00 cm³ de solução. Uma alíquota de 20,00 cm³ desta solução foi titulada com 19,70 mL de solução de H₂SO₄ 0,0750 mol/L. Calcule a pureza (ou a percentagem m/m) da amostra de hidróxido de sódio utilizada.
3. Numa titulação ácido-base, 25,00 mL de uma solução de hidróxido de sódio de concentração desconhecida neutralizam completamente 24,60 mL de solução de HCl 0,200 mol/L. Calcule a concentração da solução alcalina e expresse-a em:
 - a. quantidade de matéria de NaOH por litro de solução;
 - b. gramas de NaOH por litro de solução;
 - c. percentagem (m/V) do soluto na solução.
4. Calcular o volume de solução de H₂SO₄ na concentração de 5,0 mol/L necessário para neutralizar 200 mL de uma solução a 28,8% (m/m) de hidróxido de sódio.

Dado: densidade absoluta da solução de hidróxido de sódio = $1,32 \text{ g/cm}^3$.

5. O ácido ascórbico (vitamina C) é um ácido diprótico de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Cem miligramas (100,0 mg) de um suplemento vitamínico contendo esse ácido foram titulados com $15,20 \text{ cm}^3$ de solução de hidróxido de sódio $0,0201 \text{ mol/L}$. Calcule a percentagem em massa de ácido ascórbico na amostra analisada.
6. Num laboratório hospitalar, uma amostra de $10,00 \text{ cm}^3$ de suco gástrico foi titulada com $14,20 \text{ cm}^3$ de NaOH $0,050 \text{ mol/L}$ até a neutralização. Calcule (em g/L) a concentração de HCl presente no suco gástrico, considerando a ausência de tampões no estômago de onde a amostra foi retirada.
7. Uma amostra de 0,5000g de um comprimido contendo aspirina, um ácido monoprótico de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, foi titulada com $21,50 \text{ cm}^3$ de solução de hidróxido de sódio $0,1010 \text{ mol/L}$. Calcule a percentagem em massa de aspirina no comprimido.
8. Quantos mililitros de solução de hidróxido de sódio $0,300 \text{ mol/L}$ são necessários para reagir com 500 mL de uma solução de ácido orto-fosfórico $0,100 \text{ mol/L}$, produzindo:
 - a. orto-fosfato trissódico?
 - b. monohidrogeno-ortofosfato de sódio?
9. Vinte mililitros (20,0 mL) de uma solução de HCl foram diluídos a exatamente 100 mililitros. Se 50,00 mL desta solução diluída consumiram 40,00 mL de solução de hidróxido de sódio $0,30 \text{ mol/L}$ para neutralização completa, qual era a concentração original da solução de HCl ?

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.
- BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. (Rev). *VOGEL : Análise Inorgânica Quantitativa*. Tradução por Aida Espinola. 4.ed. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1981. p.60-61.
- SHREVE, N; BRINK Jr, J.A. *Indústrias de Processos Químicos*. Tradução de Horácio Macedo. 4. ed. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1980. p. 469-486.

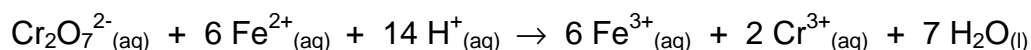
SILVA, Roberto Ribeiro da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu Cardoso.
Introdução à Química Experimental. São Paulo : McGraw-Hill, 1990. p.156-169.

TITULOMETRIA DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

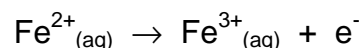
Este tipo de análise titulométrica baseia-se nas reações em que ocorre transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Assim, as espécies envolvidas devem apresentar uma variação no seu *estado de oxidação* durante a reação.

Todas as reações de oxirredução podem ser escritas na forma de duas semi-reações, uma delas a da *perda de elétrons* por uma substância (*semi-reação de oxidação*) e a outra correspondente ao *ganho de elétrons* (*semi-reação de redução*). Exemplo:

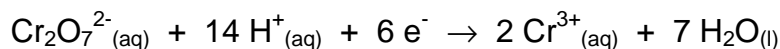
Equação global:



Semi-reação de oxidação:



Semi-reação de redução:



Na reação acima, o íon ferro(II) é o *agente redutor*, pois o ferro tem seu número de oxidação aumentado de +2 para +3. O íon dicromato, por sua vez, é o *agente oxidante*, pois o cromo tem seu número de oxidação diminuído de +6 para +3.

PERMANGANIMETRIA

Este método envolve reações com soluções aquosas do íon permanganato (MnO_4^-), que é empregado geralmente na forma de permanganato de potássio. Este sal apresenta as seguintes características:

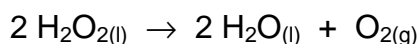
- ✓ É um agente oxidante forte e sofre reação em meio ácido, neutro ou básico;
- ✓ Não é um padrão primário, pois geralmente contém dióxido de manganês como contaminante. Em vista disso, as soluções aquosas de permanganato de potássio destinadas à titulometria de oxirredução devem ser previamente padronizadas com o auxílio de um padrão primário adequado;

Interpretação dos resultados e conclusão

Calcular a concentração da solução-amostra em quantidade de matéria de soluto e em gramas de soluto por litro de solução.

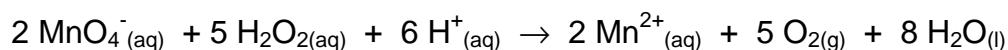
Experimento 2 - Determinação do teor de peróxido de hidrogênio na água oxigenada comercial

O peróxido de hidrogênio é encontrado comercialmente na forma de soluções aquosas a 3%, 6%, 12% ou 30% (m/V), denominadas água oxigenada a "10 volumes", "20 volumes", "40 volumes" e "100 volumes", respectivamente. Esta terminologia é baseada no volume de dióxigênio que é liberado quando a solução é decomposta por aquecimento, segundo a equação:



Assim, 1,00 cm³ de "água oxigenada a 100 volumes" produzirá 100 cm³ de dióxigênio (O_{2(g)}) medidos nas CNTP (*Condições Normais de Temperatura e Pressão*).

A concentração de peróxido de hidrogênio na água oxigenada pode ser determinada através da **permanganimetria**. Em solução ácida, o permanganato oxida o peróxido de hidrogênio de acordo com a seguinte equação:



Na titulação do peróxido de hidrogênio com a solução de permanganato, as primeiras gotas da solução-padrão são descoradas lentamente. A reação torna-se mais rápida à medida que o produto vai sendo formado. Apesar disso, a velocidade de adição da solução-padrão deve ser baixa e a concentração de ácido na mistura de reação deve ser relativamente alta, para reduzir a possibilidade de formação do dióxido de manganês, que é um catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio.

Procedimento

Transferir exatamente 3,00 mL de "água oxigenada a 10 volumes" para um erlenmeyer de 250 mL, com auxílio de uma pipeta volumétrica. Adicionar aproximadamente 50 mL de água destilada e 20 mL de ácido sulfúrico 3,0 mol/L ao

erlenmeyer. Titular a mistura com solução-padrão de permanganato de potássio 0,020 mol/L até obter uma coloração rosa pálida permanente.

Repetir o procedimento com outras duas alíquotas da água oxigenada utilizada como amostra.

Interpretação dos resultados e conclusão

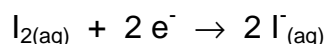
Calcular a concentração (em quantidade de matéria) de peróxido de hidrogênio na solução. Expressar esta concentração também em percentagem (m/V).

Calcular a "força em volume" da solução, ou seja, o volume de oxigênio gasoso produzido, nas CNTP, por cada litro de solução-amostra.

Comparar os resultados obtidos experimentalmente com os dados fornecidos pelo fabricante do produto comercial.

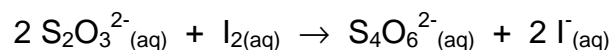
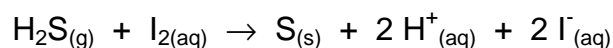
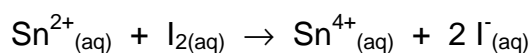
IODIMETRIA

O método baseia-se na conversão de iodo molecular em íon iodeto, de acordo com a semi-reação:

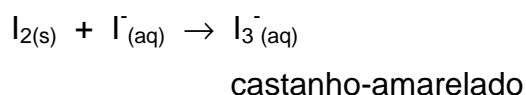


O iodo molecular é um agente oxidante muito mais fraco do que os íons permanganato ou dicromato; por isso, só reage rápida e quantitativamente com agentes redutores fortes como o cátion estanho(II), o sulfeto de hidrogênio e o ânion tiosulfato.

Equações:



Uma vez que o iodo molecular é pouco solúvel em água, as titulações iodimétricas trabalham normalmente com soluções aquosas de I_2 em iodeto, nas quais o iodo existe predominantemente sob a forma de ânion triiodeto hidratado, produzido de acordo com a equação:



Quando as soluções de triiodeto são tituladas com solução de tiosulfato de sódio (ou de outro redutor forte), o desaparecimento da coloração castanho-amarelada intensa do I_3^- (aq) pode indicar o ponto de equivalência da titulação - que seria dessa forma **auto-indicadora**. Apesar dessa característica, é comum o uso de amido em solução aquosa como indicador.

O amido é uma substância formada principalmente por dois constituintes macromoleculares, chamados *amilose* e *amilopectina*. Estas macromoléculas formam complexos de adsorção com os íons triiodeto, conferindo à mistura de reação uma coloração azul intensa. Ao final da titulação, quando ocorre o consumo total dos íons triiodeto, o desaparecimento desta coloração azul permite uma detecção mais sensível do ponto de equivalência.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Determinar a concentração (em quantidade de matéria) de soluções de iodo molecular, através da titulação com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio.

Procedimento

Medir, com uma pipeta volumétrica, 10,00 mL da solução-amostra de iodo/iodeto e transferir esse volume para um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionar água destilada ao erlenmeyer até um volume aproximado de 50 mL e titular a amostra com a solução-padrão de tiosulfato de sódio até as proximidades do ponto de equivalência.

Adicionar 1 mL de solução de amido a 1% (m/V) à amostra e dar continuidade à titulação, até o desaparecimento da coloração azul do complexo amido/triiodeto. Anotar o volume de solução-padrão gasto na titulação e repetir o procedimento pelo menos duas vezes.

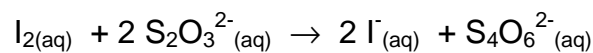
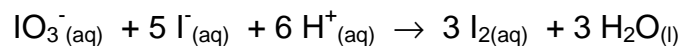
Interpretação dos resultados e conclusão

Calcular a concentração (em quantidade de matéria) de I_2 na solução de iodo/iodeto. Expressar a concentração da solução-amostra também em gramas de iodo molecular por litro de solução.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Existem diversos padrões primários para a padronização de soluções de permanganato de potássio; um dos mais utilizados é o oxalato de sódio.
 - a. Escreva a equação balanceada para a reação entre os íons permanganato e oxalato em meio ácido (Mn^{2+} e dióxido de carbono são produzidos).
 - b. Uma amostra de 0,340 g de oxalato de sódio foi dissolvida em ácido sulfúrico diluído e titulada com solução de permanganato de potássio 6,32 g/L. Que volume de solução de permanganato foi consumido até que se atingisse o ponto de equivalência da titulação?
2. Um estudante preparou uma solução de ácido oxálico a 0,54% (m/V). Dez mililitros (10,00 mL) desta solução foram titulados com 12,50 mL de solução de permanganato de potássio aproximadamente 0,020 mol/L, até o descoramento. Calcule a concentração real da solução de permanganato.
3.
 - a. Por que motivo as titulações que utilizam o ânion permanganato são *auto-indicadoras*?
 - b. No método descrito por Fowler e Bright para a padronização de soluções de permanganato de potássio, a solução-padrão de oxalato é titulada à temperatura ambiente até a proximidade do ponto de equivalência, sendo então aquecida a 55-60°C. A titulação é completada a quente. No seu entender, por que motivo se faz o aquecimento?
 - c. Soluções de permanganato recém-preparadas devem ser fervidas por cerca de uma hora e em seguida filtradas através de um funil simples contendo lã de vidro em sua haste. Pesquise a razão para tal procedimento e responda: por que não se pode filtrar soluções de permanganato de potássio através de papel de filtro?
4. Uma fábrica de produtos químicos vendeu um determinado lote de sulfato ferroso afirmando que o sal era 97% puro. Uma amostra de 1,5000 g do produto foi dissolvida em meio ácido e titulada com solução de permanganato de potássio 0,080 mol/L, tendo sido consumidos 18,50 mL do titulante. Que percentagem da amostra era constituída realmente por sulfato ferroso?
5. Uma amostra de 0,50 g de um minério de ferro contendo Fe_2O_3 foi dissolvida em ácido e todo o ferro foi convertido em Fe^{2+} . A solução foi titulada com 24,50 mL de solução 0,040 mol/L de permanganato de potássio, obtendo-se Mn^{2+} e Fe^{3+} como produtos. Que percentagem do minério é composta por Fe_2O_3 ?

6. O tiosulfato de sódio hidratado não pode ser utilizado como padrão primário em titulações, pois contém água em quantidade variável e apresenta eflorescência (dá origem a cristaltos anidros na superfície de cristais hidratados). O iodato de potássio é frequentemente usado como padrão primário na padronização de soluções de tiosulfato. Trezentos miligramas (300,0 mg) de iodato de potássio (dissolvido em meio ácido e em excesso de iodeto de potássio) foram titulados com 48,00 mL de solução de tiosulfato de sódio penta-hidratado. Calcular a concentração exata, em quantidade de matéria, da solução de tiosulfato, sendo dadas as equações:



7. Vinte e cinco mililitros (25,00 mL) de uma solução de permanganato de potássio reagiram com uma solução de iodeto de potássio, em meio ácido. O iodo molecular liberado foi titulado com 40,00 mL de solução 0,10 mol/L de tiosulfato de sódio. Calcule a concentração, em quantidade de matéria, da solução de permanganato e a concentração em gramas de KMnO_4 por litro da solução.
8. Uma amostra de 1,622 g de iodo ($\text{I}_{2(\text{s})}$) impuro foi dissolvida em água suficiente para um volume final de 250,0 mL. Vinte e cinco mililitros (25,00 mL) desta solução consumiram 19,90 mL de solução de tiosulfato de sódio penta-hidratado a 13,02 g/L. Qual é a percentagem (m/m) de iodo molecular na amostra?
9. Na padronização de uma solução de tiosulfato de sódio *penta-hidratado*, 1,1780 g de dicromato de potássio foram dissolvidos em exatamente 250,00 mL de água. Para se titular 25,00 mL desta solução (na presença de excesso de iodeto de potássio), foram gastos 23,40 mL de solução de tiosulfato. Calcular a concentração exata, em quantidade de matéria, da solução-amostra (considerar a água de hidratação nos cálculos).
10. O método de determinação do cloro ativo em soluções de alvejantes (água sanitária, por exemplo) baseia-se na reação do hipoclorito presente nestas soluções com iodeto de potássio em meio ácido. O iodo liberado equivale ao *cloro ativo ou disponível* e é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Três alíquotas de 20,00 mL de água clorada foram tratadas com iodeto de potássio e em seguida tituladas com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L ($f_c = 0,965$). Foram consumidos os seguintes volumes de solução-padrão:

<i>Alíquota</i>	<i>Volume de solução padrão (mL)</i>
1	31,20
2	30,90
3	31,20

Determinar a concentração da solução-amostra em gramas de cloro ativo por litro de solução.

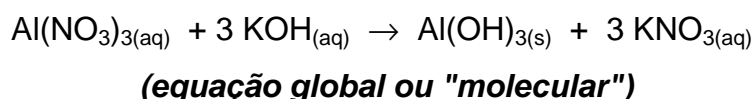
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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: UNICAMP, 1985. p.191-203.
- BAPTISTA, Jusseli R. *Caderno de Química Analítica Quantitativa : teoria e prática*. Rio Grande : FURG, 1987. p. 51-63.
- CUNHA, Alexandre A.V. (Coord.). *Manual de práticas de Química Analítica*. Pelotas : Universidade, 1984. p. 113-117, 121-133.
- OHLWEILER, Oto Alcides. *Teoria e métodos da análise quantitativa*. Rio de Janeiro : Instituto Nacional do Livro, 1957. p.689-712. (Biblioteca Científica Brasileira, Coleção do Estudante, IV).
- OHLWEILER, Oto Alcides. *Química Analítica Quantitativa*, 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. p. 180-193.
- VOGEL, Arthur I. *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4. ed. Tradução por Aida Espinola. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1981. p. 168-299.

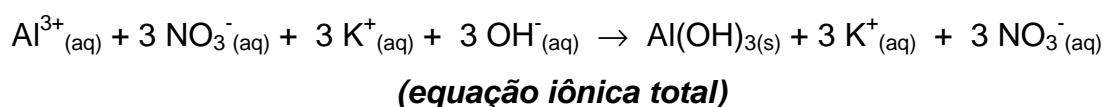
REAÇÕES ENTRE ÍONS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Colaboração: Dr. Alvaro Luiz Mathias

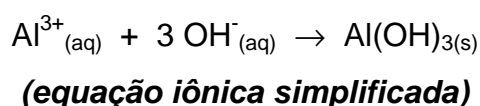
A maioria das reações que ocorrem em solução aquosa envolvem íons, gerados em processos de *dissociação* ou de *ionização*¹. Considere-se, por exemplo, a reação que se processa quando soluções aquosas de nitrato de alumínio e hidróxido de potássio são misturadas de acordo com a estequiometria abaixo:



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:



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*:



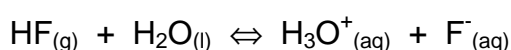
Esta equação, além de destacar apenas as espécies químicas que participam *efetivamente* da transformação, sugere que qualquer substância que forneça $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ reage com qualquer substância que forneça $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, produzindo um precipitado de hidróxido de alumínio. 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.

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 de elétrons.

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 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:

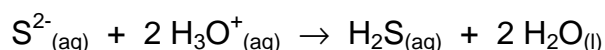


Em função da força da ligação H-F, apenas uma pequena parte das moléculas de fluoreto de hidrogênio dissolvidas dissociam-se nos íons hidroxônio e fluoreto hidratados. Em soluções de HF 1,0 mol/L, por exemplo, em média 97% das moléculas dissolvidas permanecem na forma molecular, e apenas 3% dão origem 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:



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.

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.

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

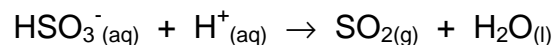
- ✓ Todos os sulfatos são solúveis, exceto os de chumbo (II), estrôncio e bário. Os sulfatos de cálcio e de prata são pouco solúveis.
- ✓ Todos os óxidos metálicos são insolúveis, exceto os de metais alcalinos e os de cálcio, estrôncio e bário.
- ✓ Todos os hidróxidos são insolúveis, exceto os de metais 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.

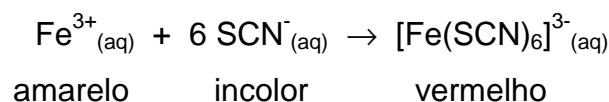
Outras evidências de transformação química

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:

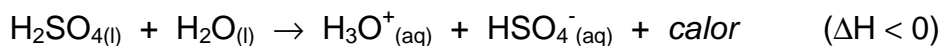
Formação de gás:



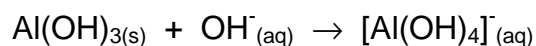
Mudança de coloração (com formação de íon complexo):



Mudança de temperatura:



Dissolução de precipitado (com formação de íon complexo):



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 cloreto de hidrogênio (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).

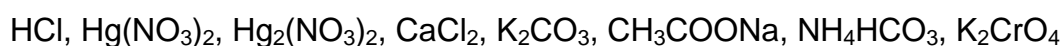
Escrever as equações químicas (global e iônica simplificada) correspondentes a cada transformação ocorrida. Analisar os resultados obtidos para os diversos sistemas químicos e associar o número do tubo de ensaio à solução correspondente.

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:

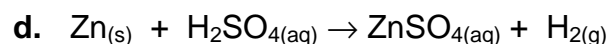
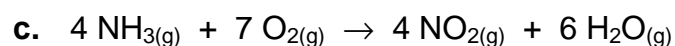
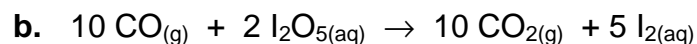
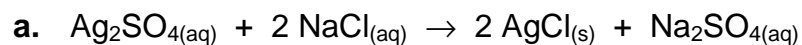


4. Explicar por que uma reação que ocorre com desprendimento de gás (exceto no caso dos gases monoatômicos) é geralmente mais lenta do que uma reação de precipitação.
5. Nomeie os seguintes compostos de acordo com as normas oficiais:



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 tetraaquerílio (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:



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.

ESTEQUIOMETRIA

A estequiometria trata de diversas *relações quantitativas* – envolvendo massas, volumes, números de partículas, quantidades de matéria, entre outras – aplicadas às reações químicas. Os cálculos estequiométricos têm importância fundamental em todos os campos da Química, especialmente na análise quantitativa e na química sintética.

Na Química Geral Experimental, o estudante precisa conhecer ou deduzir relações entre as quantidades de substâncias que participam de reações químicas. Para tanto, os conceitos de *mol*, *número de Avogadro*, *massa molecular* e *massa molar*, entre outros, devem ser revistos.

De acordo com as leis básicas das transformações químicas, os átomos dos diversos elementos reagem para formar moléculas ou íons, guardando entre si razões simples de números inteiros. Átomos de hidrogênio e de oxigênio, por exemplo, combinam-se numa proporção de 2:1 para formar moléculas de água. Átomos de enxofre, carbono e nitrogênio, por outro lado, formam o ânion tiocianato (SCN^-), quando combinam-se numa razão de 1:1:1.

Uma vez que átomos, íons ou moléculas são pequenos demais para serem vistos ou manipulados individualmente no laboratório, o químico trabalha, na prática, com *mols* destas partículas. Um mol de uma substância molecular, por exemplo, contém $6,022 \times 10^{23}$ moléculas desta substância; um mol de átomos ou de íons contém, respectivamente, $6,022 \times 10^{23}$ átomos ou $6,022 \times 10^{23}$ íons. Este *número de partículas contidas em um mol* é denominado *Constante de Avogadro* (N_A), em homenagem ao físico italiano Lorenzo Avogadro (1776-1856), que foi um dos primeiros cientistas a distinguir claramente átomos de moléculas.

A *massa molecular* de qualquer substância química corresponde à soma das massas dos átomos que constituem a substância; é expressa em unidades de massa atômica (**u**) e refere-se à *massa de uma única partícula*.

- Exemplos:*
- ✓ *substância química:* propanona (acetona, $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})$)
massa molecular da propanona: 58,09 u.
 - ✓ *substância química:* perclorato de sódio ($\text{NaClO}_4(\text{s})$)
massa molecular do perclorato de sódio: 122,44 u.

A *massa molar* de qualquer substância química, por sua vez, corresponde à *massa de um mol de partículas* daquela substância. Para um mesmo composto, a *massa molar* é numericamente igual à *massa molecular*, com a diferença de que a massa molar é expressa em gramas/mol.

Exemplos: ✓ *massa molecular* da propanona = 58,09 u.
massa molar da propanona = 58,09 g/mol.
✓ *massa molecular* do perclorato de sódio: 122,44 u.
massa molar do perclorato de sódio = 122,44 g/mol.

Os termos **massa molecular** e **massa molar** podem ser utilizados, sem distinção, para compostos moleculares e não-moleculares.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Determinar (experimentalmente) a relação ideal entre as quantidades de matéria de iodeto de potássio e de nitrato de chumbo (II), para a obtenção do iodeto de chumbo (II).

Procedimento

Preparo das soluções 0,50 mol/L de iodeto de potássio e de nitrato de chumbo (II)

Calcular as massas de iodeto de potássio (ou de sódio) e de nitrato de chumbo (II) necessárias para preparar 250 mililitros de solução 0,50 mol/L de cada sal. Preparar as soluções de acordo com as instruções contidas no capítulo sobre *Preparo de soluções aquosas* deste *Manual*.

Obtenção do precipitado de iodeto de chumbo (II):

Carregar uma bureta com a solução de nitrato de chumbo (II) recém-preparada. Fazer o mesmo, em outra bureta, com a solução de iodeto de potássio.

Numerar cinco tubos de ensaio e transferir, cuidadosamente, 4,0 mL de solução 0,50 mol/L de iodeto de potássio para cada tubo. Em seguida, adicionar quantidades variáveis da solução de nitrato de chumbo (II), de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 1 - Estequiometria da precipitação do iodeto de chumbo (II)

Tubo de ensaio	Volume de KI 0,50 mol/L (mL)	Volume de Pb(NO ₃) ₂ 0,50 mol/L (mL)	n _{KI}	n (Pb(NO ₃) ₂)
1	4,0	0,5	0,0020	0,00025
2	4,0	1,0		
3	4,0	2,0		
4	4,0	3,0		
5	4,0	4,0		

Homogeneizar a mistura contida em cada tubo de ensaio, cuidando para que o precipitado de iodeto de chumbo (II) não fique aderido às paredes do tubo. Colocar os tubos de ensaio em posição vertical e medir a altura atingida pelo sólido em cada tubo, depois de vinte minutos de decantação, no mínimo. Se possível, centrifugar as diversas misturas em baixa rotação.

Separar o precipitado da solução sobrenadante por filtração simples, utilizando papel de filtro faixa azul, previamente pesado. Secar o sólido e o papel de filtro em estufa a 100°C até massa constante e determinar, em seguida, a massa total (papel de filtro + precipitado) correspondente a cada mistura de reação. A massa de precipitado pode ser calculada, então, por diferença.

Análise dos resultados e conclusão

Completar a tabela 1 com as quantidades de matéria de iodeto de potássio e de nitrato de chumbo(II) empregadas em cada mistura de reação.

Colocar num gráfico a altura atingida pelo precipitado em cada tubo de ensaio, em centímetros ou milímetros, contra o volume empregado da solução 0,50 mol/L de nitrato de chumbo (II), em mL. Colocar também, em outro gráfico, a massa de precipitado produzida em cada mistura de reação, em gramas ou miligramas, versus o volume da solução 0,50 mol/L de nitrato de chumbo (II).

Analisar os dois gráficos e determinar a relação ideal entre as quantidades de matéria de iodeto de potássio e de nitrato de chumbo (II) para a obtenção do iodeto de chumbo(II).

Observação importante: Não descartar o filtrado na pia, pois ele corresponde a uma solução saturada de iodeto de chumbo (II). Colocar a solução numa cuba de cristalização, de acordo com as instruções do professor.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Sob condições apropriadas, acetileno (C_2H_2) e ácido clorídrico reagem para formar cloreto de vinila (C_2H_3Cl). Em uma determinada circunstância, 35,0 g de C_2H_2 são misturados com 51,0 g de ácido clorídrico.
 - a. Qual é o reagente limitante neste processo?
 - b. Quantos gramas de cloreto de vinila serão formados?
 - c. Quantos gramas do reagente em excesso restarão após o final da reação?
2. Uma substância é composta por 60,8% de sódio, 28,5% de boro e 10,5% de hidrogênio.
 - a. Qual é a fórmula empírica do composto?
 - b. Sabendo que a fórmula empírica do composto é igual à sua fórmula molecular, calcular quantos átomos de boro estão presentes em 2,84 g da substância.
3. Qual é a quantidade de matéria de cálcio metálico que reage completamente com 2,5 mols de átomos de cloro para produzir cloreto de cálcio?
4. Quantos gramas de sódio metálico devem reagir com 72 g de água para produzir hidróxido de sódio? Escreva a equação que representa a reação química envolvida.
5. Calcule a massa de ferro em uma amostra de 3 g de Fe_2O_3 (ferrugem).
6. Quantos mols de etanol são produzidos a partir de 1,40 mols de glucose ($C_6H_{12}O_6$)? Escreva a equação química que representa a reação de fermentação.
7. Quantos gramas de ortofosfato de bário podem ser obtidos quando se reage 200 g de ácido orto-fosfórico com hidróxido de bário em quantidade suficiente? Escreva a equação química que representa a reação de neutralização.
8. Uma amostra de 0,578 g de estanho puro é tratada com flúor molecular (gasoso) até que a massa do composto resultante fique constante e igual a 0,944 g. Qual é a

fórmula empírica do fluoreto de estanho formado? Escreva uma equação para esta síntese.

9. Uma amostra de um óxido de bário desconhecido forneceu, após exaustivo aquecimento, 5,00 g de BaO e 366 cm de oxigênio gasoso medidos a 273,1 K e 1,00 atm. Qual é a fórmula empírica do óxido desconhecido?

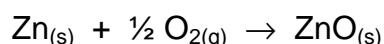
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- O'CONNOR, Rod. *Fundamentos de Química*. São Paulo : Harper & Row do Brasil, 1977. p. 69-80.
- ROCHA-FILHO, R.C.; SILVA, R.R. Sobre o uso correto de certas grandezas em Química. *Química Nova*, v.14, n. 4, p. 300-305, 1991.
- 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. 58-65.
- SILVA, Roberto R. da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu C. *Introdução à Química Experimental*. São Paulo : McGraw-Hill, 1990. p. 52-54.

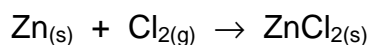
REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO ENVOLVENDO METAIS

As reações de oxidação e de redução são aquelas em que um ou mais elétrons parecem ser transferidos de um átomo para outro. A palavra "parece" é usada porque a atribuição de elétrons a átomos individuais envolve a técnica (um tanto arbitrária, embora útil) de contabilização de *números de oxidação*.

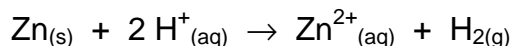
O termo oxidação significava originalmente combinação com oxigênio gasoso, como no exemplo:



Nesta reação, os átomos de zinco são oxidados pelas moléculas de oxigênio. Neste caso, o número de oxidação do zinco varia de zero (no estado elementar) a +2, no composto formado. Verificou-se posteriormente que diversas outras reações resultavam em variações semelhantes nos estados de oxidação, embora ocorressem sem a participação do oxigênio molecular. Exemplos:



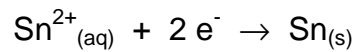
Números de oxidação: zero zero +2 -1



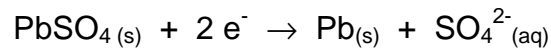
Números de oxidação: zero +1 +2 zero

Em função dessa semelhança, o termo "oxidação" passou a ser usado, de forma generalizada, para designar *todo processo em que uma espécie química* (átomo, íon ou molécula) *perde elétrons*.

O processo de redução, por sua vez, é oposto ao da oxidação. O termo talvez tenha origem na terminologia metalúrgica, onde é usado para designar a transformação do minério (utilizado como matéria-prima) nos seus metais correspondentes. *A redução envolve o ganho de elétrons por uma espécie química e não ocorre sem uma oxidação associada, ou seja: elétrons não podem ser recebidos sem que um átomo, íon ou molécula os tenha cedido*. Exemplos de semi-reações de redução:



Números de oxidação: +2 zero

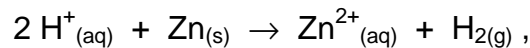


Números de oxidação: +2 zero

Força relativa dos agentes oxidantes e redutores

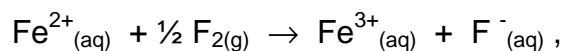
Todos os processos de oxirredução envolvem uma competição relativa das substâncias por elétrons. O resultado desta competição determina o sentido em que as transformações ocorrem espontaneamente.

Entre todas as substâncias envolvidas numa reação, o *agente oxidante* mais poderoso é a substância com a maior afinidade por elétrons. Enquanto isso, bons *agentes redutores* são espécies químicas com uma afinidade mínima por elétrons. Assim, na reação abaixo:

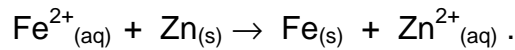


o íon hidrogênio é um *agente oxidante* mais forte do que o íon Zn^{2+} e esta reação ocorre exatamente no sentido indicado, sem que a reação inversa ocorra apreciavelmente. Em outras palavras, os íons $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ têm uma afinidade por elétrons suficientemente forte para retirá-los dos átomos de zinco. Por outro lado, o zinco metálico é *agente redutor* mais forte do que o hidrogênio gasoso, porque o zinco perde seus elétrons com maior facilidade.

É possível arranjar os *agentes oxidantes e redutores* numa série, de acordo com suas tendências relativas para ganharem ou perderem elétrons (*potenciais de redução ou de oxidação*). Consideramos, em primeiro lugar, que o flúor é um dos *agentes oxidantes* mais fortes e que o lítio é um dos *agentes redutores* mais fortes; assim, estes dois elementos constituem os extremos opostos de uma série de potenciais de oxirredução. A posição de cada espécie química neste conjunto de potenciais redox pode ser conhecida se analisarmos o seu comportamento na presença de outras substâncias. Por exemplo, na reação:



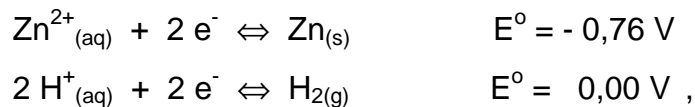
o flúor molecular é o agente oxidante mais forte e o íon Fe^{2+} é oxidado. Por outro lado, se reagirmos este cátion com zinco metálico, obteremos:



Nesta reação, o íon ferro (II) é o agente oxidante mais forte, e o ferro metálico é formado. Portanto, em termos da tendência para receber elétrons (*potencial de redução*), a sequência envolvendo estes três reagentes seria: $F_{2(\text{g})} > \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} > \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$.

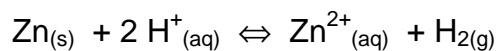
O mesmo tipo de estudo foi feito com um grande número de outras substâncias, tendo resultado nas tabelas de *potenciais de oxidação ou de redução* que estão disponíveis na literatura e que encontram inúmeras aplicações em diversos campos da Física e da Química.

A *espontaneidade* de um processo de transferência de elétrons pode ser prevista por meio dos *potenciais-padrão de oxirredução* dos reagentes. Consideremos o seguinte sistema: um pedaço de zinco metálico imerso em uma solução aquosa de ácido clorídrico. As semi-reações que podem ocorrer são:



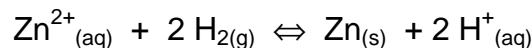
onde os E° são os potenciais-padrão de redução a 25°C. Quando a semi-reação é escrita no sentido oposto (ou seja, no sentido da oxidação) o sinal do potencial-padrão é trocado.

Desta forma, a reação:



é *espontânea* nas condições-padrão, pois $\Delta E^{\circ} = (+ 0,76 \text{ V}) + (0,00 \text{ V}) = + 0,76 \text{ V}$ (ΔE° **positivo**).

Por outro lado, a reação inversa:



não é *espontânea* nas condições-padrão, pois $\Delta E^{\circ} = (- 0,76 \text{ V}) + (0,00 \text{ V}) = - 0,76 \text{ V}$ (ΔE° **negativo**).

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: comparar as forças de diferentes agentes redutores através de reações com diversos agentes oxidantes.

Procedimento

Cada equipe irá receber placas, fitas ou barras dos metais zinco, cobre e chumbo, bem como as seguintes soluções aquosas:

solução de nitrato de zinco (II) 0,10 mol/L;

solução de nitrato de prata 0,010 mol/L;

solução de nitrato de cobre (II) 0,10 mol/L;

solução de nitrato de chumbo (II) 0,10 mol/L;

solução de cloreto de hidrogênio (HCl) 1,0 mol/L.

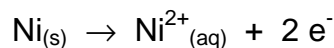
Colocar cerca de 2 mL de cada uma das soluções em tubos de ensaio identificados e mergulhar neles as barras ou plaquetas de zinco metálico. Observar se ocorre reação química entre o metal e as soluções e anotar os resultados.

Repetir o procedimento anterior com as amostras de cobre e de chumbo metálicos e anotar os resultados.

Interpretação dos resultados e conclusão

Escrever as equações globais para as reações ocorridas, bem como as equações das semi-reações de oxidação e de redução. Em seguida, ordenar as semi-reações de oxidação de acordo com a capacidade redutora de cada metal e do gás hidrogênio, em ordem decrescente.

Considerar que o níquel metálico reage com $H^+_{(aq)}$ produzindo hidrogênio gasoso, e que o zinco metálico reage facilmente com uma solução de nitrato de níquel. A partir desta informação, localizar a semi-reação:



na sequência estabelecida anteriormente.

Comparar a sequência de semi-reações obtida experimentalmente com a série de potenciais de redução fornecidos a seguir.

Tabela 1 - Potenciais-padrão de redução, a 25°C

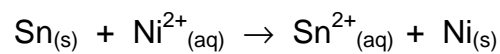
Semi-reação	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-_{(aq)}$	+ 2,87
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+ 0,80
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+ 0,77
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+ 0,34
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	- 0,13
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	- 0,25
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	- 0,44
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	- 0,76
$Li^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Li_{(s)}$	- 3,05

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

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- Escrever o número de oxidação de cada um dos elementos nos compostos abaixo.
 KNO_3 , $CaCO_3$, MnO_4^- , $K_2Cr_2O_7$, CrO_2^- , CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, N_2O_3 , CO_3^{2-} .
- Escrever as semi-reações de oxidação e redução para as transformações químicas representadas abaixo e identificar o agente redutor e o oxidante.
 - $2Na + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2$
 - $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
 - $8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
 - $2F_2 + O_2 \rightarrow 2F_2O$
 - $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$
 - $2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$
 - $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
 - $H_2 + 3Fe_2O_3 \rightarrow H_2O + 2Fe_3O_4$
- Determinar o número de oxidação mais provável de um átomo cuja configuração eletrônica é:
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

4. Um método conveniente para a preparação de monóxido de mononitrogênio gasoso utiliza a oxidação de cobre metálico a íon cobre (II) por íons nitrato (em solução ácida). Escrever a equação balanceada que representa esta reação química.
5. Consultar uma tabela de potenciais padrão de eletrodo e selecionar:
 - a. um agente oxidante capaz de transformar $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ em $\text{Cl}_{2(\text{g})}$
 - b. um agente redutor que possa converter $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ em $\text{Fe}_{(\text{s})}$Escrever as equações globais balanceadas e calcular o ΔE° de cada processo.
6. Utilizando uma tabela de potenciais, determinar se a reação:



é espontânea ou não nas condições-padrão. Justificar a resposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

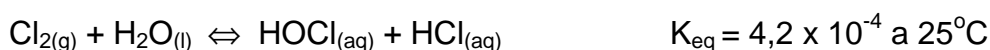
- MAHAN, Bruce H. *Química* : um curso universitário. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. p. 212.
- OHLWEILER, Otto A. *Química Analítica Quantitativa*. Rio de Janeiro: Instituto Nacional do Livro, 1974. p. 63.
- RUSSEL, John B. *Química geral*. 2. ed. Coordenação de Maria Elizabeth Brotto; tradução e revisão por Márcia Guekezian *et al.* São Paulo : Makron, 1994. p. 586-594.

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO ENVOLVENDO NÃO-METAIS

As reações de oxirredução têm grande importância na Química: são utilizadas para sintetizar compostos, solubilizar substâncias (insolúveis em outras condições) e analisar uma variedade de íons. Em muitas dessas aplicações usa-se um grupo relativamente pequeno de agentes oxidantes fortes, ou seja, espécies químicas que tendem a captar elétrons com facilidade. Em termos quantitativos, *um agente oxidante forte* é um átomo, íon ou molécula que apresenta um potencial padrão de redução ($E^{\circ}_{\text{redução}}$) elevado. Entre essas espécies oxidantes estão as moléculas dos halogênios (I_2 , Br_2 , Cl_2 e F_2), que se caracterizam por uma alta reatividade. A palavra **halogênio** vem do grego e significa "produtor de sal marinho". O termo descreve uma das propriedades dos elementos do grupo 7A (ou 17): a de se combinarem diretamente com metais para produzir sais.

O flúor é o mais reativo de todos os elementos químicos, combinando-se com todos os outros diretamente (exceto com alguns gases nobres), em temperatura ordinária ou a quente, muitas vezes de forma explosiva. Oxida muitos compostos, produzindo fluoretos. Ataca também material orgânico, que se inflama em atmosfera de flúor molecular ($F_{2(g)}$).

O cloro ocorre na forma de cloretos (de sódio, potássio e magnésio, entre outros) na água dos oceanos, nos lagos salgados e em depósitos provenientes da evaporação de mananciais pré-históricos. O cloro molecular ($Cl_{2(g)}$) é um gás esverdeado, moderadamente solúvel em água. Ao dissolver-se à temperatura ambiente, o gás reage com a água (embora em pequena extensão), de acordo com a equação:



O produto deste *desproporcionamento* pode ser descrito como uma mistura de ácido hipocloroso e ácido clorídrico, mas o valor da constante de equilíbrio é pequeno. Isso indica que só uma pequena quantidade de ambos os ácidos está presente na mistura quando o sistema atinge o equilíbrio.

O bromo ocorre na natureza como brometo, em menor quantidade do que os cloretos. O bromo molecular, por sua vez, é um líquido denso, móvel, vermelho-escuro à temperatura ambiente. É moderadamente solúvel em solventes apolares como o dissulfeto de carbono ($CS_{2(l)}$) ou o tetracloreto de carbono ($CCl_{4(l)}$). A solubilidade do

bromo em água é pouco superior à do cloro; entretanto, a reação de desproporcionamento que produz o ácido hipobromoso ocorre em menor extensão.

O iodo é encontrado como iodeto em salmouras e como iodato em minerais e no salitre do Chile (guano). O iodo molecular é um sólido violeta, com um ligeiro brilho metálico, que sublima sob pressão atmosférica. É solúvel em solventes apolares como o CS_2 e o CCl_4 , gerando soluções de cor violeta como o vapor de I_2 . Dentre os halogênios citados, o iodo é o menos solúvel em água; as moléculas dissolvidas permanecem essencialmente na forma de $\text{I}_{2(\text{aq})}$ devido a sua baixa reatividade com relação ao solvente.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: comparar três elementos não-metálicos do grupo 7A (ou 17) quanto ao seu poder de oxidação.

Procedimento

Observação: Uma vez que o experimento a ser realizado tem caráter **qualitativo**, as quantidades citadas abaixo são apenas indicativas. Não é necessário, portanto, medir volumes com extrema precisão. Por outro lado, é importante minimizar o consumo de reagentes e a produção de resíduos.

Preparar os padrões de cor colocando, em três tubos de ensaio distintos, cerca de 2 mL das soluções aquosas dos halogênios: $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ e $\text{I}_{2(\text{aq})}$. Estas soluções deverão estar disponíveis na capela. Acrescentar 1 mL de tetracloreto de carbono a cada tubo de ensaio, homogeneizando bem a mistura. Observar a cor da fase orgânica que contém o halogênio dissolvido e reservar esses padrões para comparação posterior.

Em seguida colocar, em dois tubos de ensaio distintos, aproximadamente 2 mL das soluções aquosas de brometo de sódio e de iodeto de sódio 0,10 mol/L. Acrescentar a cada tubo 1 mL de tetracloreto de carbono e 1 mL da solução aquosa de cloro ("água de cloro") recentemente preparada, homogeneizando bem a mistura. Observar e anotar as cores da fase orgânica em cada tubo.

Repetir o procedimento anterior, utilizando soluções aquosas de cloreto de sódio e de iodeto de sódio 0,10 mol/L, tetracloreto de carbono e solução aquosa de bromo ("água de bromo").

Repetir o mesmo procedimento, utilizando soluções aquosas de cloreto de sódio e de brometo de sódio, tetracloreto de carbono e solução aquosa de iodo.

Comparar a cor da fase orgânica (observada em cada mistura de reação) com as cores dos padrões e verificar em que tubos ocorreu reação química. Em seguida, escrever as equações que representam as reações de oxirredução ocorridas.

Interpretação dos resultados e conclusão

A partir dos resultados da experiência, verificar qual dos halogênios testados é o oxidante mais forte. Qual é a tendência do potencial de redução quando se caminha no grupo 7A (ou 17) do cloro ao iodo?

Verificar se os resultados obtidos concordam com a sequência dos potenciais-padrão de redução tabelados:

Tabela 1 - Potenciais padrão de redução dos halogênios

Semi-reação	E°, V
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-_{(aq)}$	2,866
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	1,358
$Br_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$	1,066
$I_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2I^-_{(aq)}$	0,536
$At_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2At^-_{(aq)}$	± 0,3

Fonte: GREENWOOD, N.N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Oxford : Pergamon Press, 1994. p. 939.

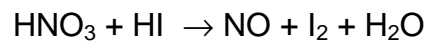
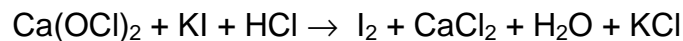
EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- Embora o flúor oxide todos os metais, ele pode ser estocado em recipiente metálico. Explique.
- Um laboratorista usa uma jóia de prata e está trabalhando em um ambiente com vapores de bromo. A jóia será danificada? Justifique a sua resposta.

3. As soluções aquosas diluídas de Br₂ e de I₂ são ambas amarelas. Como você poderia distingui-las com base na reatividade dos solutos?
4. O que acontecerá se o flúor molecular for colocado para borbulhar numa solução de brometo de sódio 1,0 mol/L? Justifique a sua resposta usando os valores dos potenciais-padrão de meia-cela (Tabela1).
5. O cloro gasoso pode ser obtido a partir de cloreto de potássio e de permanganato de potássio em meio ácido, de acordo com a equação *não-balanceada* abaixo:



- a. Quanto cloro pode ser produzido a partir de 100g de KMnO₄, considerando um rendimento de 100% para a reação?
 - b. Indique a massa de bromo molecular que seria obtida se o cloro produzido pela reação acima fosse borbulhado (sem perdas) em uma solução saturada de brometo de potássio.
6. Efetue o balanceamento das equações:



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COTTON, Albert; WILKINSON, Geoffrey. *Química Inorgânica*. Tradução por Horácio Macedo. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos, 1982. p. 337, 343.
- GREENWOOD, N.N. and EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Oxford : Pergamon Press, 1994. p. 920-928.
- O'CONNOR, Rod. *Fundamentos de Química*. Tradução por Elia Tfouni; revisão técnica por Abel de Oliveira e Gerson Unger de Oliveira. São Paulo : Harper & Row do Brasil, 1977. p. 342-344.
- RUSSEL, John B. *Química Geral*. Tradução por Divo Leonardo Sanioto *et al.* Coordenação de Geraldo Vicentini e Léa Barbieri Zinner. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1982. p. 638-647, 872.

ESTADOS DE OXIDAÇÃO E COLORAÇÕES DO MANGANÊS

Colaboração: Dr^a Shirley Nakagaki Bastos

Os processos de oxidação e redução englobam um grupo importante de transformações químicas caracterizadas por transferências de elétrons (que podem ocorrer de modo evidente ou sutil). Neste capítulo serão discutidas diversas reações de oxirredução que envolvem compostos de manganês.

O manganês (Mn) é o metal de transição que ocupa a décima sétima posição em abundância (em massa) na crosta terrestre, sendo extraído predominantemente como o mineral *pirolusita*, MnO_2 . A produção mundial do minério de manganês resume-se a cerca de 23 milhões de toneladas/ano e o Brasil é responsável por aproximadamente 8% desta produção. Cerca de 95% do minério é utilizado na indústria siderúrgica para a obtenção de ligas metálicas; a mais importante delas é a liga de Fe-Mn que contém 80% de manganês.

Além de ocorrer na forma de minerais, o manganês distribui-se amplamente na maioria dos organismos vivos. Na realidade, muitos processos biológicos dependem de variações nos estados de oxidação deste metal. Nos organismos superiores, o manganês é essencial para a boa formação da estrutura óssea e para o funcionamento do sistema nervoso central. Além disso, participa como cofator numa série de reações catalisadas por fosfatases, arginases e carboxilases. Algumas doenças, como por exemplo o mal de Parkinson, são atribuídas à deficiência de manganês. Nos cloroplastos das células vegetais, o manganês é necessário para a reação de fotodecomposição da água, que produz oxigênio molecular.

Dentre todos os elementos químicos, o manganês – cuja configuração eletrônica é $[Ar] 3d^5 4s^2$ – é o que apresenta a maior variedade de estados de oxidação. Os mais estáveis são os estados hepta, tetra e divalente, mas há compostos do metal em toda a faixa de números de oxidação desde 3- a 7+.

O estado de oxidação mais elevado (7+), que existe no conhecido ânion permanganato, é obtido quando todos os elétrons de valência do metal estão envolvidos em ligações químicas. Em solução, o permanganato (MnO_4^-) é um dos agentes oxidantes mais fortes que se conhece; é ainda mais forte que o Cr^{VI} , do grupo anterior na classificação periódica.

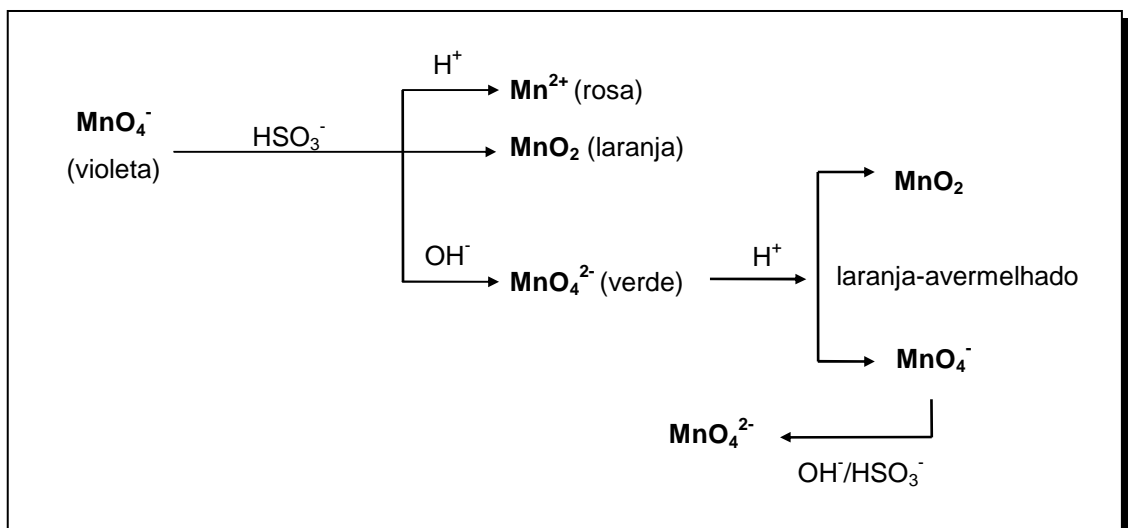
O estado 2+, representado pelo íon Mn^{2+} , é o mais estável e mais comum, exceto em soluções básicas. Em meio aquoso ácido ou neutro, este cátion é

encontrado na forma do complexo $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{2+}$, de cor rosa. Em meio básico, entretanto, o estado de oxidação 2+ é o mais instável, sendo que até mesmo o oxigênio do ar é capaz de oxidar MnO (branco) a MnO_2 (castanho escuro). Esta oxidação é relativamente lenta, porque o MnO é sólido e a sua reação com o gás O_2 é uma reação heterogênea.

O estado 4+ é encontrado na *pirolusita* (MnO_2). O dióxido não se decompõe em água pura porque é insolúvel, mas em soluções ácidas comporta-se como um oxidante forte, sendo reduzido a Mn^{2+} .

Colorações dos compostos de manganês

O íon permanganato, que tem cor violeta intensa, é um oxidante extremamente forte em misturas neutras e ácidas, sendo ainda mais poderoso em soluções básicas. Dependendo do pH do meio, o MnO_4^- (aq) sofre reações de redução que levam a diferentes estados de oxidação. O produto da redução em meio ácido é o íon Mn^{2+} (rosa claro); em soluções básicas é o MnO_4^{2-} (verde escuro) e em meio neutro é o MnO_2 (laranja). Na presença de redutores tais como o íon hidrogenossulfito (bissulfito) todas estas reações são possíveis, como exemplificado no esquema abaixo:



No seu estado de oxidação 3+, o manganês tende a desproporcionar-se em Mn^{2+} e MnO_2 . A espécie MnO_4^{2-} (íon manganato) também desproporciona-se, gerando MnO_2 e MnO_4^- em soluções ácidas e neutras, de acordo com a equação:



Nesta reação, a cor da solução muda de verde brilhante (característica do íon manganato) para uma mistura de violeta (do permanganato) e castanho (do MnO_2). Os manganatos são estáveis somente em soluções básicas. Assim, devido aos desproporcionamentos, o Mn^{III} e o Mn^{VI} são instáveis em solução aquosa, mesmo na ausência de agentes oxidantes.

A diversidade de cores características facilita o reconhecimento dos diversos estados de oxidação do manganês, além de tornar interessante o estudo dos processos redox que ocorrem frequentemente na química desse metal de transição.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Identificar, através da coloração das soluções obtidas, os prováveis produtos de reações redox envolvendo compostos de manganês.

Procedimento

Numerar nove tubos de ensaio grandes e adicionar 10,0 mL de solução de permanganato de potássio $4,0 \times 10^{-4}$ mol/L a cada um deles, com auxílio de uma bureta. Proceder então da forma descrita abaixo, utilizando o tubo 1 como *padrão de cor* e **homogeneizando as misturas de reação** após cada adição. Observar, em todos os casos, a cores resultantes:

Ao tubo 2: Adicionar 10 gotas de solução de HCl 2,40 mol/L, agitar e acrescentar 10 gotas de solução de NaHSO_3 0,040 mol/L (o agente redutor).

Ao tubo 3: Adicionar 5 gotas de solução de NaHSO_3 0,040 mol/L.

Ao tubo 4: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L e, após homogeneização, acrescentar duas gotas de solução de NaHSO_3 0,040 mol/L.

Ao tubo 5: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L, agitar e acrescentar uma gota de solução de NaHSO_3 0,040 mol/L.

Ao tubo 6: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L e *meia gota* de solução de NaHSO_3 0,040 mol/L, com homogeneização.

Ao tubo 7: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L, agitar e acrescentar duas gotas de solução de NaHSO_3 0,040 mol/L. Adicionar então 15 gotas de solução de HCl 2,40 mol/L, homogeneizando a solução.

Ao tubo 8: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L e duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L. Em seguida, acrescentar 25 gotas de solução de HCl 2,40 mol/L.

Ao tubo 9: Adicionar 10 gotas de solução de NaOH 3,20 mol/L, agitar e acrescentar duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L. Observar a cor formada. Continuar o experimento adicionando 15 gotas de HCl 2,40 mol/L e observar. Acrescentar 10 gotas de NaOH 3,20 mol/L e, após homogeneização, mais duas gotas de solução de NaHSO₃ 0,040 mol/L.

Interpretação dos resultados e conclusão

Escrever equações balanceadas para as reações que ocorreram em cada tubo. Fazer o balanço de massa de cada reagente adicionado, identificando aqueles que foram consumidos e os que foram adicionados em excesso. Neste último caso, determinar *de quanto foi o excesso* (em mol) de cada substância na mistura de reação (para tanto, considerar que 1,0 mL corresponde a aproximadamente 20 gotas).

Com base nos resultados dos cálculos descritos acima, explicar as cores observadas em cada tubo de ensaio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão concisa*. Tradução da 4. ed. São Paulo : Edgard Blücher, 1991.
- MAHAN, B.M. & MYERS, R.J. *Química* : um curso universitário. Tradução da 4.ed. americana por Koiti Araki *et al.*; coordenação de Henrique Eisi Toma. São Paulo : Edgard Blücher, 1993. p.168-173, 443-444.
- MASTERTON, W.L. & HURLEY, C.N. *Chemistry: principles and reactions*. Philadelphia : Saunders College, 1989. p. 777-783, 798-799.
- MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C. 6. ed. *Princípios de Química*. Rio de Janeiro : Guanabara, 1985.
- PEARSON, R.S. & GEORGE, A. Manganese Colour Reactions. *J. Chem. Ed.*, v. 65, n. 5, p. 451-452, 1988.

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).

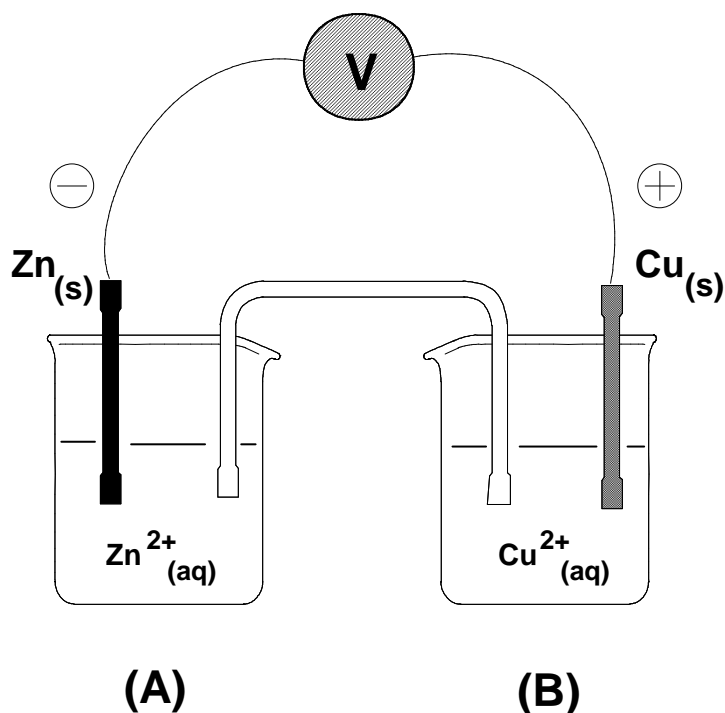
Sob ambos esses aspectos, a Eletroquímica apresenta interesse prático. Através da eletrólise, por exemplo, podem ser obtidos vários produtos de importância industrial. Já o emprego de reações geradoras de corrente elétrica permite a construção de diversos tipos de pilhas, largamente utilizadas em equipamentos 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.

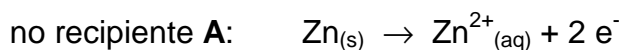
Pilhas Galvânicas

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*):



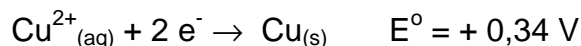
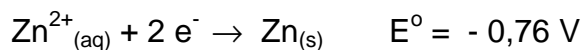
As duas semi-reações que ocorrem são:



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:



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

$$\Delta E^{\circ} = +1,10 \text{ V}$$

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:

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.

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.

Medidas de diversos potenciais de pilha:

Observação: Para a obtenção de resultados satisfatórios neste experimento, é preciso dispor de *placas finas* dos metais mencionados abaixo.

Cortar uma folha de papel de filtro em seções, como indica a figura a seguir:

Colocar a folha recortada sobre uma placa de vidro plana.

Limpar as placas dos metais zinco, estanho, cobre, chumbo e cádmio e escrever o símbolo do metal correspondente em cada uma das seções do papel de filtro.

Umedecer cada seção com duas gotas de solução do sal do metal correspondente, na concentração de 1,0 mol/L ou 0,10 mol/L. Colocar a placa metálica sobre esta solução.

Colocar algumas gotas de solução 1,0 mol/L de nitrato de sódio na área central do papel de filtro, de tal modo que todas as soluções entrem em contato.

Medir *imediatamente* os potenciais gerados entre cada par de eletrodos, com auxílio de um voltímetro. Anotar, para cada um dos pares de eletrodos, as diferenças de potencial medidas.

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° 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.

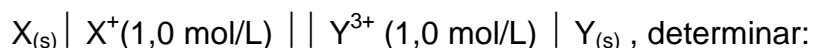
Tabela 1 - Diferenças de potencial geradas por diversas combinações de eletrodos

Pólo positivo (agente oxidante)	Pólo negativo (agente redutor)	ΔE° (V) (calculado)	ΔE (V) (medido)
$\text{MnO}_4^-/\text{H}^+$	Zn	2,273	

Comparar as voltagens medidas com os valores de ΔE° 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:

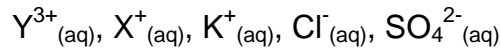


- a equação da reação química que ocorre espontaneamente na célula;
- a força eletromotriz envolvida, em condições-padrão (ΔE°);
- o agente redutor e o agente oxidante.

Dados: potenciais-padrão de eletrodo:

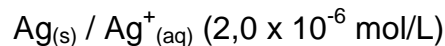
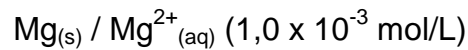


2. a. Esquematizar (desenhar) a pilha do exercício anterior, indicando a composição e a polaridade de cada eletrodo.
- b. Imaginar que tenha sido utilizada uma ponte salina contendo solução saturada de cloreto de potássio na construção dessa pilha, e que os cátions $Y^{3+}_{(aq)}$ e $X^{+}_{(aq)}$ tenham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

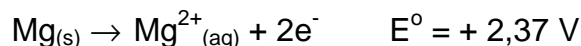


Responda: durante o funcionamento da pilha, para qual eletrodo metálico migrarão os cátions e para qual eletrodo migrarão os ânions, a fim de manter a neutralidade de cargas nas soluções das duas semi-células?

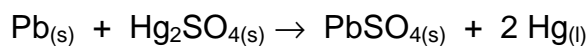
3. a. Calcular o potencial de uma pilha galvânica construída a partir das duas semi-células abaixo:



- 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:



- b. Escrever a equação da reação espontânea que ocorre neste sistema e calcular o potencial da pilha nas condições-padrão (ΔE°).
5. Desenhe a célula cuja reação total é:



ANEXO: Potenciais padrão de redução

Semi-reação	E° (V)
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+ 1,51
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$	+ 0,80
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+ 0,337
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s})$	- 0,126
$\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn} (\text{s})$	- 0,136
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd} (\text{s})$	- 0,40
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$	- 0,763
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{s})$	- 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.

LEI DE FARADAY

Michael Faraday (1791-1867) foi o primeiro cientista a explorar os aspectos quantitativos da eletricidade. Ele realizou experimentos que permitiram relacionar a quantidade de produto obtido (em processos de transferência de elétrons) com a carga elétrica fornecida para que as transformações ocorressem. Em sua honra foi definida a *Constante de Faraday* como igual à carga elétrica correspondente a um mol de elétrons. Esta constante é frequentemente utilizada em experimentos de *eletrólise*, que utilizam fontes externas de corrente elétrica para favorecer reações redox não-espontâneas.

Os métodos eletrolíticos são amplamente utilizados em todo o mundo para a obtenção comercial de produtos básicos como: metais puros (alumínio, cobre, prata e sódio); gases (cloro, flúor, oxigênio e hidrogênio); hidróxido e hipoclorito de sódio, entre muitos outros. As aplicações industriais das técnicas eletrolíticas tornam-se mais numerosas a cada dia, e os bens produzidos com o auxílio desses métodos incorporam-se rapidamente à nossa rotina.

Consideremos o processo de eletrodeposição de um cátion metálico monovalente (em solução aquosa) sobre um substrato qualquer:



Pela Lei de Faraday, a quantidade de matéria de produto formado (n) é proporcional à carga Q fornecida pela fonte de corrente elétrica:

$$Q = F \cdot n \quad [2]$$

onde F é a constante de proporcionalidade (*Constante de Faraday*), cujo valor é $9,64867 \times 10^4$ Coulombs / mol.

A análise da expressão [2] mostra que F é a carga necessária para a formação de um mol do produto $M_{(s)}$, ou seja, a carga correspondente a um mol de elétrons.

Consideremos agora a eletrodeposição de um cátion de carga igual a Z :



Neste caso, o número de elétrons necessários para a formação de um mol de produto será Z vezes o número de elétrons utilizados na transformação [2]. Assim chega-se à expressão matemática da *Lei de Faraday*, que permite o cálculo da carga elétrica necessária para produzir n mols do produto $M'_{(s)}$:

$$Q = Z F n \quad [4]$$

Como F é a carga de um mol de elétrons e a carga de um elétron é igual a $1,602 \times 10^{-19}$ Coulomb, a medida da carga elétrica total que passa pela cela eletrolítica durante um experimento de eletrodeposição possibilita o cálculo de N_A , a Constante de Avogadro:

$$\text{Carga elétrica total (Q)} = \text{Corrente elétrica (i)} \times \text{tempo (t)} \quad [5]$$

Combinando [4] e [5],

$$i \cdot t = Z [(1,602 \times 10^{-19} \text{ C}) N_A] n \quad [6]$$

onde N_A é o número de partículas contidas em um mol de qualquer espécie química (ver capítulo sobre *Estequiometria*, neste *Manual*). Na equação [6], a corrente elétrica é expressa em Ampères (Coulombs/segundo), o tempo é expresso em segundos e a quantidade de matéria (n) é expressa em mols.

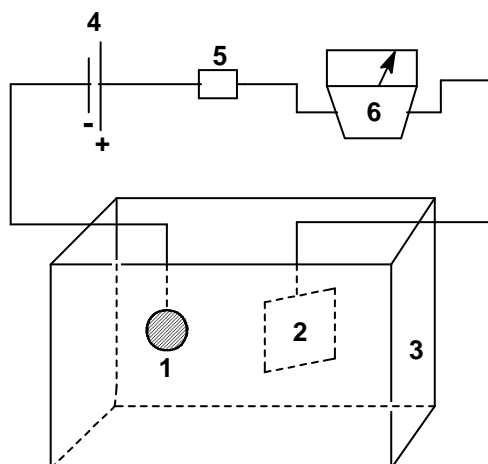
PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Determinação experimental da *Constante de Avogadro* (N_A) através da Lei de Faraday.

Procedimento:

Medir a massa de uma peça de cobre metálico (já polida e seca) em uma balança analítica. Esta peça servirá de substrato para a eletrodeposição de cobre puro. Montar o esquema abaixo:

1. Substrato
2. Eletrodo auxiliar de cobre
3. Cuba eletrolítica (béquer de 400 ou 500 mL)
4. Fonte de corrente contínua (6V)
5. Dissipador de calor (resistor de cerca de 4 W, com uma resistência que suporte a passagem de 100 mA)
6. Amperímetro



Preencher a cuba eletrolítica com uma solução de sulfato de cobre 0,50 mol/L. Ligar a fonte de corrente contínua e anotar o valor da corrente (lida no amperímetro), em intervalos de 30 segundos. Deixar que a eletrodeposição ocorra por 30 minutos.

Findo o tempo, retirar o eletrodo onde a eletrodeposição ocorreu, sem que o circuito seja desligado (*eletrodo polarizado*). Lavá-lo com água e em seguida com etanol, para facilitar a secagem da peça metálica. Pesar o eletrodo (seco) na balança analítica.

Interpretação dos resultados e conclusão

Determinar, por diferença, a massa de cobre eletrodepositado sobre o substrato e calcular a quantidade de matéria (n) de produto obtido. A partir destes dados e das equações [1] a [6], calcular o valor experimental de N_A (*Constante de Avogadro*). Comparar o valor obtido com o valor de N_A calculado por outras técnicas ($6,0223 \times 10^{23}$ partículas/mol) e calcular o erro relativo percentual da determinação realizada neste experimento.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Exatamente 0,20 mol de elétrons são passados por três cubas eletrolíticas em série. A primeira contém íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, a segunda íons $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e a terceira $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$. Admita que, em cada cuba, a única reação catódica possível seja a redução do íon ao metal. Quantos gramas de cada metal serão depositados?
2. Uma certa corrente elétrica libera 0,504 g de hidrogênio gasoso em duas horas. Quantos gramas de oxigênio gasoso e de cobre metálico (em uma solução de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$) podem ser obtidos pela mesma corrente fluindo pelo mesmo tempo?

3. A mesma carga que liberou 2,158 g de prata foi passada por uma solução de um sal de ouro. Como resultado, 1,314 g de $\text{Au}_{(s)}$ foram depositados. Calcular, a partir destes dados e das massas molares de prata e ouro, a carga do cátion Au^{Z+} na solução.
4. Por quanto tempo uma corrente de 125 A deve passar por uma cuba eletrolítica contendo Al_2O_3 fundido para depositar 100 g de $\text{Al}_{(s)}$? Admita que a formação de alumínio metálico seja a única reação catódica possível.
5. Uma corrente de 15,0 A é empregada numa niquelação com banho de $\text{NiSO}_4(\text{aq})$. Formam-se $\text{Ni}_{(s)}$ e $\text{H}_{2(g)}$ no cátodo. A eficiência da corrente, com relação à formação de $\text{Ni}_{(s)}$, é de 60%. Pergunta-se:
 - a. Quantos gramas de níquel serão depositados por hora?
 - b. Qual a espessura deste depósito, sabendo-se que o cátodo é constituído por uma chapa metálica quadrada de 4,0 cm de lado e que o depósito se forma em ambas as faces? A densidade do níquel é igual a $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$.
 - c. Qual o volume de $\text{H}_{2(g)}$ (CNTP) produzido?
6. Quantos Coulombs são consumidos numa cuba onde são produzidos 245 g de NaClO_4 a partir de NaClO_3 ? Devido a reações secundárias, a eficiência anódica para a reação desejada é de apenas 60%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 4.ed. Oxford : Oxford University Press, 1990. p. 260.
- BARROW, G.M. *Química Física*. 2.ed.. Barcelona : Editorial Reverté, 1968. p. 64-65.
- KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity*. New York : Saunders College, 1991. p. 876-888.
- MAHAN, B.H. *Química : um Curso Universitário*. São Paulo : Edgard Blucher, 1970. p. 218-219.
- PIMENTEL, G.C. *Química : uma Ciência Experimental*. 4.ed. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1963. p. 349-352.

REAÇÕES QUÍMICAS E TROCAS DE ENERGIA

Quando realizamos um experimento, selecionamos a parte do universo que nos interessa e analisamos as suas propriedades; a isto chamamos caracterizar o nosso *sistema*. A todas as demais partes do universo denominamos *vizinhanças*. A vizinhança pode influenciar as propriedades do sistema (por exemplo, determinar sua temperatura e pressão); entretanto, num experimento cuidadosamente conduzido, tais influências deverão ser controladas, ou pelo menos mensuráveis.

O *calor* é uma das maneiras pelas quais os sistemas trocam energia; outra forma é a realização de *trabalho*. É possível obter a mesma *mudança de estado* de um sistema (por exemplo, um certo aumento de temperatura) através do seu aquecimento ou da realização de trabalho sobre ele. Neste sentido, JOULE (James P., 1818-1889) demonstrou que a mudança de estado provocada por uma caloria é equivalente àquela causada por 4,184 J de trabalho realizado sobre o sistema.

O calor é a forma de energia frequentemente associada à mudança na *temperatura* de um objeto. Tal mudança de temperatura ocorre porque a energia, na forma de calor, é transferida *do* ou *para* o objeto. A transferência de energia ocorre quando dois objetos de temperaturas diferentes são postos em contato; após um intervalo de tempo suas temperaturas se igualam, ou seja, o *equilíbrio térmico* é estabelecido entre eles.

O termo *energia térmica* é frequentemente utilizado como um sinônimo de calor. Essa energia é normalmente associada ao movimento de átomos ou moléculas num sólido, líquido ou gás. Uma medida desta “quantidade de energia térmica” pode ser feita com o termômetro: quanto mais alta a temperatura, mais rápido o movimento dos átomos ou moléculas no material. Apesar desta associação estreita, é conveniente ter em mente que os conceitos de *energia térmica* e *temperatura* devem ser claramente diferenciados.

Este experimento trata de transferências de calor e sua conexão com transformações químicas. Nos organismos de plantas ou animais, assim como no laboratório, as reações químicas usualmente ocorrem sob pressão constante. Ao calor transferido *para* (ou *de*) um sistema sob pressão constante denomina-se *mudança de entalpia*, representada por ΔH . A variação de entalpia de uma transformação química é determinada pelo balanço entre a entalpia associada à quebra e à formação de ligações químicas (nos reagentes e nos produtos, respectivamente). A quantidade de

energia consumida ou liberada nestes processos depende da força das ligações químicas envolvidas.

O que dizer da qualidade do seu alvejante?

O alvejante líquido doméstico, $\text{NaOCl}_{(\text{aq})}$, disponível em qualquer armazém ou supermercado, é um reagente químico versátil e econômico, embora um pouco corrosivo. Por exemplo, ele produzirá gás cloro em reação com ácido clorídrico, e liberará oxigênio molecular quando tratado com solução aquosa de cloreto de cobalto(II).

Uma transformação química fortemente exotérmica ocorre quando acetona e hipoclorito de sódio são misturados em meio aquoso. A mudança na temperatura do meio de reação pode ser usada para comparar as concentrações de NaOCl em várias marcas de alvejante. Este experimento mostra que um simples termômetro pode ser usado como um instrumento quantitativo, quando utilizado na medida cuidadosa de variações de temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo geral: Demonstrar a proporcionalidade entre a variação de entalpia (ΔH) de uma transformação química e a quantidade de matéria dos reagentes na mistura de reação.

Etapas para realização do experimento

- ✓ Obter várias diluições de uma solução aquosa concentrada de NaOCl ;
- ✓ Utilizar as soluções diluídas na construção de uma curva-padrão da variação de temperatura (na reação com acetona, ΔT) *versus* concentração da solução (% NaOCl , m/V);
- ✓ Empregar a curva-padrão para determinar a concentração aproximada de hipoclorito de sódio em alvejantes líquidos comerciais.

Conceitos envolvidos

Entalpia de reação, processo exotérmico, reações de oxirredução, diluição, curva-padrão.

Procedimento

Cada equipe deverá preparar uma diluição da solução concentrada de hipoclorito de sódio (15% m/V) disponível no laboratório, de acordo com a orientação do professor. As concentrações das soluções a serem preparadas são 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10% (m/V). Em seguida, as soluções diluídas deverão ser colocadas à disposição de todas as equipes.

Executar o seguinte procedimento com cada uma das soluções diluídas: colocar 30,0 mL de $\text{NaOCl}_{(aq)}$ no calorímetro pequeno (ou 50,0 mL no calorímetro maior) e medir a temperatura inicial do sistema (T_1). Adicionar então 1,2 mL de acetona (ou 2,0 mL no calorímetro maior) e homogeneizar gentilmente com o termômetro. A temperatura subirá imediatamente e deverá ser observada até que um valor máximo (T_2) seja atingido. Anotar este valor e calcular $\Delta T_{(padr\tilde{a}o)} = T_{2 (padr\tilde{a}o)} - T_{1 (padr\tilde{a}o)}$.

Depois que todas as soluções-padrão tiverem sido utilizadas na reação com acetona, repetir o procedimento utilizando a solução de alvejante comercial fornecida pelo professor. Da mesma forma, medir $\Delta T_{(amostra)} = T_{2 (amostra)} - T_{1 (amostra)}$.

Análise dos resultados

Construir o gráfico de ΔT versus concentração de NaOCl (% m/V), utilizando os dados obtidos para os padrões (soluções com concentração conhecida de NaOCl).

Com base no gráfico, verificar se há proporcionalidade entre a quantidade de calor liberado na reação e a concentração dos reagentes.

A partir do raciocínio do item anterior, determinar na curva a concentração da solução-amostra de alvejante e comparar o resultado obtido com a informação fornecida pelo fabricante.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

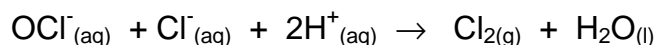
1. Escrever a equação balanceada da reação entre a solução aquosa de hipoclorito de sódio e a acetona. Desconsiderar os íons "expectadores". Por que esta é uma reação redox? (Responda com base nos estados de oxidação dos átomos dos diversos elementos).
2. Estimar a variação de entalpia da reação a partir das energias médias das ligações químicas envolvidas, de acordo com os dados abaixo:

Energias médias de dissociação de ligação, D , em kJ/mol (correspondem ao ΔH° de dissociação das ligações):

C-H	414	C-O	351	O-Cl	205
C-C	347	C-Cl	330	O-H	464

Obs: os valores acima foram definidos para átomos ou fragmentos moleculares no estado gasoso e são apenas médios (a energia de uma ligação C-H, por exemplo, pode variar em até 30 ou 40 kJ/mol de molécula para molécula). Por este motivo o cálculo acima é apenas uma aproximação.

3. Converter as concentrações (% m/V) de hipoclorito de sódio da curva-padrão em:
- concentrações em quantidade de matéria
 - percentagens (m/V) de cloro ativo (Cl_2), levando em consideração a seguinte equação:



(O “cloro disponível ou cloro ativo” corresponde ao cloro que seria liberado a partir do alvejante pela ação de ácidos diluídos)

4. O composto difluoreto de oxigênio é instável, produzindo oxigênio molecular e ácido fluorídrico quando reage com vapor de água. A variação de entalpia desta reação (em fase gasosa e a 298K) é igual a -318 kJ mol^{-1} .
- Escreva a equação balanceada para esta transformação química
 - Usando as energias de dissociação de ligação abaixo, calcular D para a ligação O-F.

Ligação	D , kJ mol^{-1}
O-H	464
O=O	498
H-F	569

5. Sugira um outro método para a determinação do teor de cloro ativo no produto comercial.
6. Um estudante fez o seguinte comentário a respeito de reações endotérmicas: “Se calor é absorvido durante uma reação, a temperatura da mistura de reação deveria aumentar, e não diminuir”. Você pode ajudá-lo a entender o que está ocorrendo?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity*. 2nd. ed. New York: Saunders College, 1991. p. 198-200, 378-82.
- MAHAN, B.H. & MYERS, R.J. *Química: um curso universitário*. Tradução da 4^a ed. americana. São Paulo: Edgard Blücher, 1993. p. 197-9.
- MATTHEWS, P. *Advanced chemistry 1: physical and industrial*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. p. 243-6.
- McCULLOUGH, T. & TYMINSKI, H. How good is your bleach? *J. Chem. Ed.*, v. 66, n. 11, p. 973, Nov. 1989.

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:

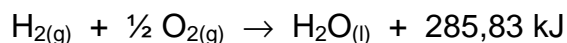
$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum H_{\text{produtos}} - \sum H_{\text{reagentes}},$$

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

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

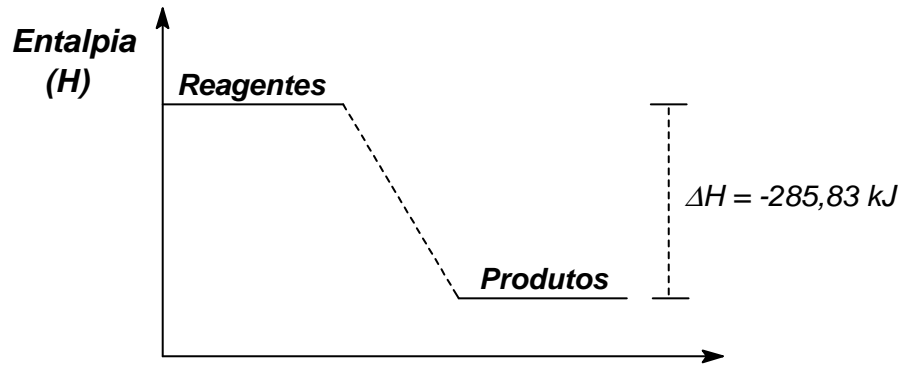
Classificação das reações químicas de acordo com a variação de entalpia

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



↓
quantidade de calor liberado

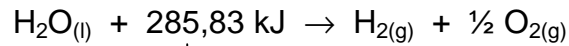
Graficamente, teremos:



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

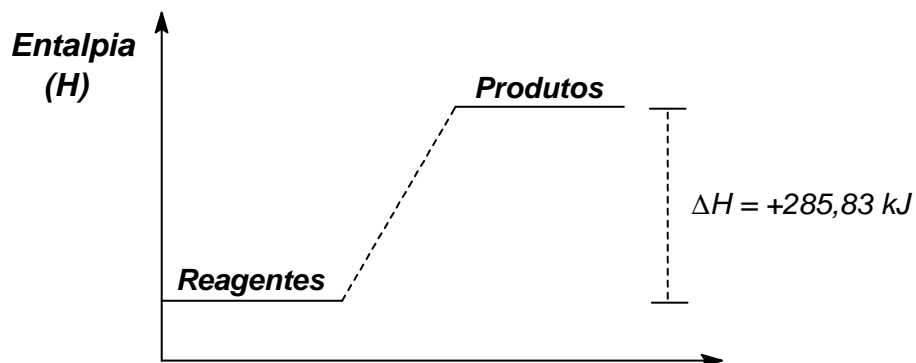
$$\sum H_{\text{reagentes}} > \sum H_{\text{produtos}} \Rightarrow \Delta H_{\text{reação}} < \text{zero}$$

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



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):

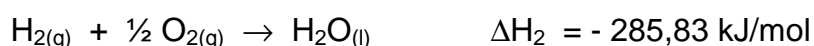
$$\sum H_{\text{reagentes}} < \sum H_{\text{produtos}} \Rightarrow \Delta H_{\text{reação}} > \text{zero}$$

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:



Exemplo: a formação de água, a 25°C e 1 atm:



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

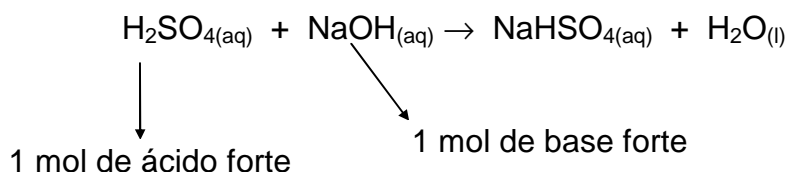
Uma vez que o valor do ΔH de uma reação depende de variáveis como a temperatura, a pressão e o estado físico dos reagentes e produtos, tornou-se necessário escolher um conjunto de condições padronizadas (usualmente 25°C e 1 atm), para a expressão da variação de entalpia de diferentes transformações químicas. 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_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*.

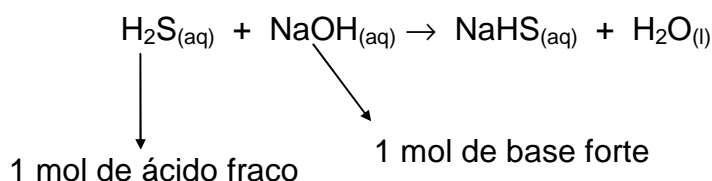
Exemplo: a 25°C e 1 atm,

Para o **ácido sulfúrico**:



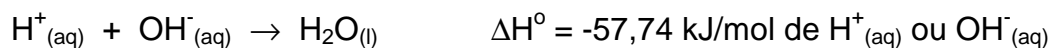
$$\Delta H^{\circ}_{\text{neutralização}} = - 57,74 \text{ kJ/mol}$$

ΔH° de neutralização do **ácido sulfídrico**:



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

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:



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.°C))

Δt = variação de temperatura

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivos:

- ✓ Determinar a capacidade calorífica do calorímetro ($C_{\text{calorímetro}}$);
- ✓ 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 outra porção de água destilada até uma temperatura aproximadamente igual a 50°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:

$$\Sigma Q = 0$$

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

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

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 $J/^\circ C$ ou em $cal/^\circ C$.

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:

$$\sum Q = 0$$

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

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

onde considera-se 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:

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

Discutir as fontes de erro que podem ter influenciado 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 $\Delta H = 92 \text{ kJ}$ e $\Delta S = 85 \text{ J/K}$. 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: $\Delta H_{\text{vaporização}} (\text{H}_2\text{O}) = + 10,5 \text{ kcal/mol}$

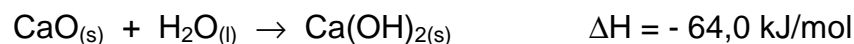
6. Sabendo que a temperatura de ebulição do etanol (à pressão de 1,0 atm) é 78,3°C e que a sua entalpia de vaporização é 39,4 kJ/mol, calcular q , w e ΔE (em Joules) envolvidos na vaporização de 2,0 mols de etanol a 1,0 atm, no seu ponto de ebulição. Considerar o etanol gasoso como um gás ideal.

Dados: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101,3 \text{ J}$

Densidade absoluta do etanol = $0,785 \text{ g/cm}^3$

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



- 8.a. Quando 120,0 mg de naftaleno ($\text{C}_{10}\text{H}_8_{(s)}$) 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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(s)}$) fossem queimados sob as mesmas condições?

Dados: $\Delta H_{\text{combustão}} (\text{naftaleno}) = - 5153 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_{\text{combustão}} (\text{fenol}) = - 3054 \text{ kJ/mol}$

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.

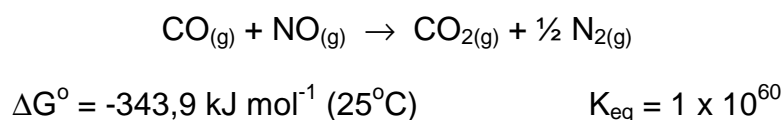
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.

CINÉTICA QUÍMICA

Quando fazemos o estudo cinético de uma transformação química, preocupamo-nos não só com a rapidez com que os reagentes são transformados em produtos, mas também com as etapas através das quais esta conversão ocorre.

Das experiências de laboratório ou do cotidiano, sabemos que existem reações rápidas (como aquelas que envolvem pequenas moléculas gasosas ou íons em solução) e reações lentas (como a oxidação de metais expostos ao ar e a combustão de compostos orgânicos em geral). Não é raro encontrarmos uma transformação química que a Termodinâmica prevê ocorrer espontaneamente mas que, na realidade, não forma produtos em quantidades perceptíveis. Consideremos, por exemplo, a seguinte reação:



O sinal negativo da *variação de energia livre padrão* indica que o processo é *espontâneo* nas condições especificadas. O valor da *constante de equilíbrio* da reação (K_{eq}) é extremamente alto, sugerindo que esses dois gases tóxicos combinam-se quase completamente, mesmo em baixas concentrações. Apesar desses dados, no entanto, a reação ocorre tão lentamente (nas condições mencionadas), que não contribui efetivamente para a remoção dos monóxidos de carbono e de nitrogênio da atmosfera.

Através da observação experimental, verificou-se que as velocidades das reações químicas são influenciadas por fatores como a *natureza* e a *concentração dos reagentes*, a *temperatura* e a *presença de catalisadores*. O estudo de tais fatores tem aplicações práticas importantes, como por exemplo a determinação das condições favoráveis à obtenção rápida de um produto desejado ou à diminuição da velocidade de reações paralelas, que conduzem a produtos secundários.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivo: Determinar de que forma a concentração dos reagentes e a temperatura da mistura de reação afetam a velocidade da "reação-relógio".

Descrição da experiência

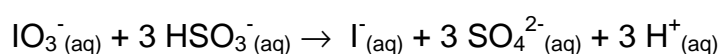
Nesta aula prática, cada equipe receberá duas soluções aquosas denominadas **A** e **B**, constituídas respectivamente por:

Solução **A**: iodato de potássio 0,020 mol/L

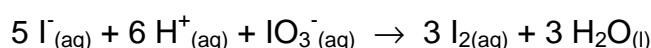
Solução **B**: hidrogenossulfito de sódio 0,0020 mol/L; ácido sulfúrico 0,090 mol/L; amido 0,40% (m/V).

Estas soluções, uma vez misturadas adequadamente, reagirão segundo um mecanismo de quatro etapas, como indicado pelas equações:

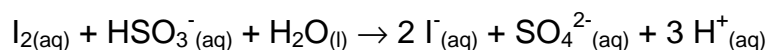
Primeira etapa:



Segunda etapa:



Terceira etapa:



Quarta etapa:



As etapas (1) e (2) são lentas, em relação ao passo (3). Por isso, enquanto os íons hidrogenossulfito estiverem presentes na mistura de reação, a rapidez da terceira etapa evitará a acumulação de iodo molecular. Como consequência, o complexo azul (etapa 4) não será formado.

Depois que os ânions hidrogenossulfito forem totalmente consumidos, o iodo molecular não será mais reduzido na etapa (3), e a coloração característica do complexo amido-iodo aparecerá repentinamente, indicando o término da "reação-relógio".

Procedimento

Efeito da concentração de íons iodato sobre a velocidade da reação

Observação: Neste caso, a concentração de íons hidrogenossulfito e a temperatura de reação serão mantidas constantes.

Numerar cinco tubos de ensaio de 20 x 180 mm e adicionar 5,0 mL de solução **B** a cada um deles. Em outros tubos de ensaio, numerados de 1' a 5', adicionar a solução **A** e água destilada, de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 1 - Diluição da solução **A** para obtenção de diferentes concentrações de íons iodato

Tubo	KIO ₃ 0,020 mol/L (mL)	H ₂ O destilada (mL)
1'	4,5	0,5
2'	3,5	1,5
3'	2,5	2,5
4'	1,5	3,5
5'	0,5	4,5

Misturar o conteúdo dos tubos 1 (solução **B**) e 1' (solução **A** diluída). Em seguida homogeneizar a mistura, transferindo-a de um tubo de ensaio para outro. Verificar (e anotar) o tempo decorrido entre o instante em que as soluções entram em contato e o aparecimento da coloração azul.

Repetir o procedimento descrito no item anterior para os tubos 2 e 2', 3 e 3', e assim sucessivamente.

Completar a tabela 2 com os resultados obtidos.

Tabela 2 - Efeito da concentração do íon iodato sobre a velocidade da "reação-relógio"

Tubos	n (HSO ₃ ⁻) (1)	n (IO ₃ ⁻) (2)	[HSO ₃ ⁻] (3)	[IO ₃ ⁻] (4)	Tempo de reação (s)
1/1'					
2/2'					
3/3'					
4/4'					
5/5'					

(1) Quantidade de matéria de HSO₃⁻ logo após a mistura das soluções **A** (diluída) e **B**.

(2) Quantidade de matéria de IO₃⁻ logo após a mistura das soluções **A** (diluída) e **B**.

- (3) Concentração de HSO_3^- logo após a mistura, expressa em mol/L.
- (4) Concentração de IO_3^- logo após a mistura, expressa em mol/L.

Efeito da temperatura sobre a velocidade da reação

Da mesma forma que no procedimento anterior, numerar cinco tubos de ensaio e adicionar 5,0 mL de solução **B** a cada um deles.

Diluir de duas a cinco vezes a solução **A** com água destilada, de acordo com a orientação do professor. Em seguida, numerar outros cinco tubos de ensaio (1' a 5') e adicionar 5,0 mL de *solução A diluída* a cada um deles.

Colocar os dois conjuntos de tubos em banho de gelo e esperar que as soluções atinjam as temperatura desejadas, de acordo com a Tabela 3. Quando isto ocorrer, misturar os conteúdos dos tubos, aos pares: 1 e 1', 2 e 2', etc, anotando o tempo transcorrido desde a mistura até o aparecimento da coloração azul em cada mistura de reação.

Completar a tabela 4 com os resultados obtidos.

Tabela 3 - Temperaturas de incubação das diferentes misturas de reação

Tubos	Temperatura (°C)
1 e 1'	20
2 e 2'	15
3 e 3'	10
4 e 4'	05
5 e 5'	zero

Observação: seguir as orientações do professor para a obtenção das diversas temperaturas de incubação.

Tabela 4 - Efeito da temperatura sobre a velocidade da "reação- relógio"

Tubos	Tempo de reação (s)
1/1'	
2/2'	
3/3'	
4/4'	
5/5'	

Interpretação dos resultados e conclusão

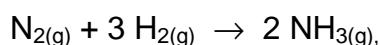
Colocar os dados registrados na tabela 2 num gráfico de tempo de reação *versus* concentração de íons iodato. Analisar a curva obtida.

Colocar os dados registrados na tabela 4 num gráfico de tempo de reação *versus* temperatura de reação. Da mesma forma que no item anterior, analisar a curva obtida.

Observação: Para a construção dos gráficos, observar as orientações que constam no Apêndice 1 deste *Manual (Elaboração de Relatórios)*.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Num experimento típico de produção de amônia pelo processo Haber:



a velocidade da reação foi medida como $\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$. Se não ocorrerem reações secundárias, qual será a velocidade da reação expressa em termos das variações nas concentrações de $\text{N}_{2(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$?

2. Quais são as unidades da constante de velocidade **k** para uma reação:
- de ordem zero;
 - de primeira ordem;
 - de segunda ordem;
 - de terceira ordem;
 - de ordem meio?

Considere que as velocidades são dadas em mol/(L.s).

3. O processo de inativação de um preparado viral por um banho químico mostrou ser de primeira ordem com relação à concentração do vírus. No início da

experiência, 2,0% da quantidade total de vírus foram inativados por minuto. Calcular a constante **k** para o processo de inativação.

4. Em reações com cinética de primeira ordem, a variação na concentração do reagente **A** em função do tempo é dada por:

$$[A] = [A_0] e^{-kt}$$

Aplicar esta informação ao problema anterior e determinar o tempo necessário para que (a) 50% e (b) 75% do preparado viral sejam inativados.

5. A meia-vida de um isótopo radioativo é o tempo necessário para que a metade do reagente transforme-se em produto. A meia-vida do ^{14}C no processo de decaimento (primeira ordem) é de 5730 anos. Com base nesta informação e sabendo que uma amostra arqueológica de madeira contém 72% da quantidade de ^{14}C encontrada nas árvores vivas, calcular a idade da amostra.
6. A cinética do processo de desintegração radioativa de ^{18}F é de primeira ordem. Verificou-se que, em 366 minutos, 90% de ^{18}F sofre desintegração. Qual é a meia-vida deste isótopo?
7. Um dos efeitos maléficos das explosões nucleares é a geração de ^{90}Sr e sua subsequente incorporação no lugar do cálcio nos ossos. Este nuclídeo (^{90}Sr) emite radiação β (beta) e tem meia-vida de 28,1 anos. Suponha que 1,00 μg foram absorvidos por uma criança recém-nascida. Quanto deste material deve permanecer nesta pessoa após (a) 18 anos e (b) 70 anos? Considere que este material não pode ser descartado pelo organismo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COTTON, F. Albert; LYNCH, Lawrence D. *Manual do curso de química*. Adaptação e coordenação por Horácio Macedo. Rio de Janeiro : Fórum, 1968. p. 247-253.
- KOTZ, John C & PURCELL, Keith F. *Chemistry and chemical reactivity*. 2nd. ed. Philadelphia : Saunders College, 1991. p. 607-611, 641-646.
- LAMBERT, Jack L.; FINA, Gary T. Iodine clock reaction mechanisms. *J.Chem.Educ.*, Easton, PA, v. 61, n. 12, p.1037-1038, Dec. 1984.
- MASTERTON, William L.; SLOWINSKI, Emil J. *Química geral superior*. Tradução por Domingos Cachineiro Dias Neto e Antonio Fernando Rodrigues. 4.ed. Rio de Janeiro : Interamericana, 1984. p. 306-326.
- MOSS, Arthur. The Landolt, "Old Nassau", and variant reactions. *J.Chem.Educ.*, Easton, PA, v. 55, n. 4, p. 244-245, Apr. 1978.

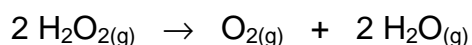
RUSSEL, John B. *Química geral*. Tradução por Márcia Guekezian *et al.*, coordenação de Maria Elizabeth Brotto. 2. ed. São Paulo : Makron Books, 1994. p. 624-634.

VELOCIDADES E MECANISMOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

Transformações químicas ocorrem em todo lugar, a cada segundo, em grande número. Elas estão intimamente associadas à manutenção e melhoria da qualidade de vida, a modificações naturais da crosta terrestre, a incontáveis processos industriais, à geração de energia. Têm também papel central em processos como a poluição do planeta, a deterioração da camada de ozônio, a fabricação de drogas, de explosivos e de armas nucleares. Em resumo, reações químicas estão associadas tanto a processos naturais quanto a diversos ramos da atividade humana.

O interesse em cinética química vem da necessidade de controlar quão rapidamente uma transformação se completa e quais os produtos a serem formados. Se compreendermos o mecanismo pelo qual a reação se processa, quais as suas etapas críticas, que fatores podem mudar a sua velocidade, haverá alguma chance de controlarmos o processo e explorarmos a sua potencialidade.

O primeiro passo num estudo cinético é a obtenção de informação experimental sobre a velocidade da reação sob uma variedade de condições. Estamos habituados ao termo “*velocidade*” no que se refere ao movimento de corpos e objetos; no seu sentido geral, o conceito sugere que uma *quantidade mensurável* esteja mudando com o *tempo*. Na descrição de reações químicas, a *velocidade de reação* é uma *quantidade positiva que informa como a concentração de um reagente ou produto é alterada no decorrer do tempo*. Por exemplo, na decomposição do peróxido de hidrogênio (água oxigenada),



a velocidade da reação pode ser dada por:

$$v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t},$$

pois a velocidade de mudança na concentração de um dado composto numa reação não é sempre igual às velocidades para outros reagentes ou produtos no mesmo processo.

Para encontrar a **relação exata** entre velocidade e concentrações dos reagentes é preciso realizar experimentos cinéticos quantitativos e expressar os resultados na *lei de velocidade da reação*. Por exemplo, para uma reação geral do tipo:



a lei de velocidade terá sempre a forma:

$$\text{velocidade inicial da reação} = k [A]^n [B]^m ,$$

onde:

k = constante de velocidade (uma constante de proporcionalidade)

[A] = concentração do reagente A

[B] = concentração do reagente B

n = ordem da reação para a concentração do reagente A

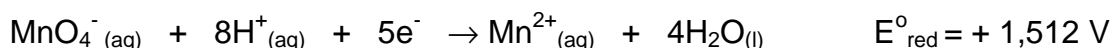
m = ordem da reação para a concentração do reagente B.

Os expoentes **n** e **m** não são necessariamente os coeficientes estequiométricos da equação química balanceada. Eles podem ser zero, números inteiros ou frações e devem ter seus valores determinados *experimentalmente*.

PARTE EXPERIMENTAL:

Cinética da redução do permanganato

O íon permanganato, MnO_4^- , confere uma coloração púrpura intensa a suas soluções aquosas, que é visível mesmo em diluição alta. Estas soluções são conhecidas por seu poder germicida, pois o MnO_4^- é um poderoso agente oxidante (ver capítulo sobre *Estados de Oxidação e Colorações do Manganês*, neste *Manual*). Em meio ácido, o ânion pode ser reduzido a Mn^{2+} (observar o valor alto do potencial de redução):



Na presença de agentes redutores apropriados, a transformação ocorre rapidamente e é caracterizada pelo descoloramento da mistura de reação.

Objetivo geral: Analisar quatro dos fatores que controlam a velocidade de reações químicas em solução: a natureza das ligações químicas nos

reagentes, as concentrações dos reagentes, a temperatura e a presença de um catalisador.

Conceitos envolvidos

Reações redox, potenciais de oxidação e redução, velocidade de reação, ligação química, diluição, catalisador, mecanismo de reação, intermediários de reação.

Procedimento

Efeito da natureza dos reagentes

Neste experimento, dois *agentes redutores* diferentes que reagem com o permanganato de potássio são contrastados: o cátion ferro(II) e o ácido oxálico. Para verificar quão diferentes são as velocidades das duas reações, numerar dois tubos de ensaio e adicionar a cada um deles 5,0 mL de solução aquosa de permanganato de potássio 0,0050 mol/L.

Ao tubo 1 adicionar, em seguida, 5,0 mL de solução de sulfato de ferro(II) 0,50 mol/L (preparada em H_2SO_4 1,0 mol/L). Medir o tempo necessário para o descoramento da mistura de reação. Qual é a coloração final obtida? Esta coloração corresponde à cor esperada? Por que? (Responda com base na equação balanceada da reação).

Ao tubo 2 adicionar 5,0 mL de solução aquosa de ácido oxálico 0,50 mol/L (preparada também em H_2SO_4 1,0 mol/L). O que ocorre? Observar as mudanças de coloração, identificar as cores observadas e anotar o tempo necessário para o aparecimento de cada cor (repetir a experiência, se necessário). Como a velocidade desta reação se compara à da reação do tubo 1? Escrever a equação balanceada da reação.

Construir uma tabela dos tempos de reação em que constem os resultados deste teste (tubo 2) e dos subsequentes:

Tabela 1 - Mudanças de coloração observadas durante a redução do permanganato pelo ácido oxálico em solução aquosa

Tempo de reação (min)				
Tubo / Cor	Vermelho-cereja	Salmão	Laranja	Amarelo
2				
3				
4				
5				
6				

Efeito da concentração dos reagentes

Diluir uma pequena quantidade das soluções de permanganato de potássio e de ácido oxálico; cada diluição deve ser feita em proporção **1** (solução) : **1** (água destilada). Colocar 5,0 mL da *solução diluída* de ácido oxálico em outro tubo de ensaio (3) e adicionar a esta 5,0 mL da *solução diluída* de KMnO_4 . Anotar o tempo de aparecimento de cada coloração no tubo 3, registrando os dados na Tabela 1.

Efeito da temperatura

Numerar os tubos de ensaio 4 e 5 e adicionar a cada um deles 5,0 mL da solução de ácido oxálico. Em outros dois tubos, aquecer 5,0 mL da solução de KMnO_4 até 50 e 65°C (Não é necessário atingir *exatamente* estas temperaturas). Realizar as seguintes adições:

Ao tubo 4: 5,0 mL da solução de KMnO_4 aquecida a 50°C.

Ao tubo 5: 5,0 mL da solução de KMnO_4 aquecida a 65°C.

Anotar os tempos de reação nos tubos 4 e 5.

Efeito do catalisador

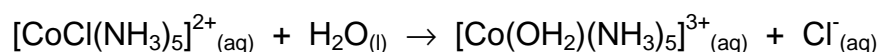
No tubo 6, colocar 5,0 mL da solução de ácido oxálico e 2 a 3 gotas de uma solução saturada de cloreto de manganês(II). Adicionar 5,0 mL da solução de KMnO_4 ao tubo; observar as mudanças de coloração e completar a Tabela 1.

Interpretação dos resultados e conclusão

Discutir os resultados registrados na tabela e tirar conclusões sobre cada um dos testes realizados. Discutir a *autocatálise* da reação por $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$. Apontar as evidências para a formação de intermediários na redução do permanganato pelo ácido oxálico.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. Escrever as equações balanceadas das reações entre o ânion permanganato e os redutores utilizados neste experimento (cátion ferro(II) e ácido oxálico). A que características dos dois redutores deve-se a diferença entre as velocidades das duas reações?
2. Explicar por que a mudança de temperatura afeta tão drasticamente a velocidade de decoloramento do permanganato pelo ácido oxálico.
3. Na reação abaixo, uma ligação Co-Cl é substituída por uma ligação Co-(OH₂):



$$\text{velocidade inicial} = k \{[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}\}^n$$

Usando os dados abaixo, encontrar o valor de **n** na equação de velocidade e calcular o valor de **k**, expressando-o com as unidades adequadas.

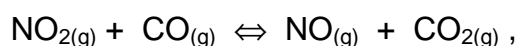
Experimento	Concentração inicial de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}_{(\text{aq})}$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
1	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-7}$
2	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-7}$
3	$3,0 \times 10^{-3}$	$11,7 \times 10^{-7}$
4	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-5}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity*. 2nd. ed. New York: Saunders College, 1991. p. 607-13.
- MASTERTON, William L. & HURLEY, Cecile N. *Chemistry: principles and reactions*. Philadelphia: Saunders College, 1989. p. 614-9, 798-9.
- STEFFEL, Margaret J. *Reduction of permanganate: a kinetics demonstration for general chemistry*. *J. Chem. Educ.*, Easton, PA, v. 67, n. 7, p. 598-9, Jul. 1990.

EQUILÍBRIO QUÍMICO: ALTERAÇÕES NO ESTADO DE EQUILÍBRIO

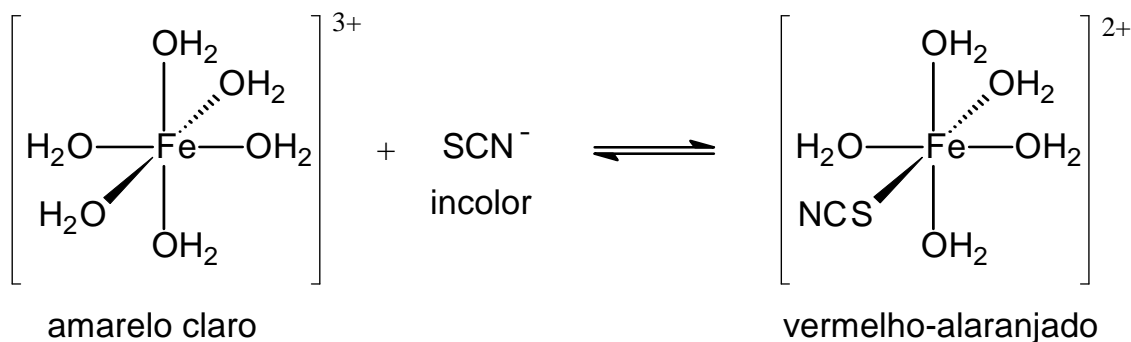
Todos os processos que ocorrem em um sistema isolado (onde não ocorre troca de matéria ou de energia com as vizinhanças) atingem um *estado de equilíbrio*. No estado de equilíbrio, as *propriedades macroscópicas* do sistema (pressão, temperatura, volume, coloração, entre outras) permanecem inalteradas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



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 ($\text{CH}_{4(g)}$) 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:



Quando as soluções aquosas dos dois íons são misturadas, o íon tiocianato rapidamente substitui a água na esfera de coordenação do $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ para produzir um novo complexo no qual SCN^- está ligado ao ferro(III). Este produto pode ser representado como $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}_{(\text{aq})}$ 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 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}_{(\text{aq})}$ 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 $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ 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 as 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 $1,0 \times 10^{-3}$ 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 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 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.

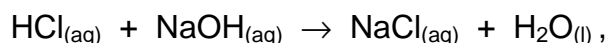
KOTZ, J.C. & PURCELL, K.F. *Chemistry and chemical reactivity*. New York : Saunders College, 1991. p. 659-689.

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.

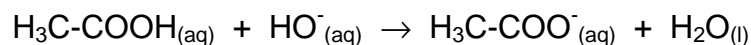
CURVAS DE TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE E SOLUÇÕES-TAMPÃO

A titulação ácido-base é uma das técnicas mais utilizadas na Química Analítica clássica. O processo geral consiste na determinação da quantidade de um ácido (contido numa *amostra*) através da reação com uma quantidade equivalente de uma base, ou vice-versa. Se o ácido e a base forem fortes, como por exemplo na seguinte reação:

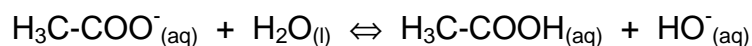


o sal produzido não sofrerá *hidrólise* em extensão mensurável. Em consequência disso, o ponto de equivalência da titulação envolvendo esses dois reagentes deverá ocorrer em pH igual a sete, se a reação for conduzida a 25°C.

Por outro lado, quando o ácido ou a base (ou ambos) forem fracos, o sal formado na reação de neutralização deverá sofrer *hidrólise*. Tomemos como exemplo a reação entre uma solução de ácido etanóico (ácido acético) e uma solução de hidróxido de sódio, que pode ser representada por:



O ânion acetato, formado neste processo, comporta-se como uma *base moderadamente forte* em solução aquosa, recebendo prótons do solvente segundo a equação:



Este processo de *hidrólise* dá origem a um pequeno excesso de íons hidróxido na mistura de reação e, conseqüentemente, eleva o pH do *ponto de equivalência* da titulação.

A detecção do ponto de equivalência numa titulação ácido-base pode ser feita por diversas técnicas, entre elas a *potenciometria* ou o emprego de *substâncias indicadoras*. Os indicadores são ácidos ou bases orgânicas capazes de apresentar colorações diferentes em função do pH da solução em que são utilizados. Eles permitem uma determinação aproximada do *ponto final* da titulação, que se torna mais exata quando a *“faixa de viragem”* do indicador (intervalo de pH em que ocorre a

mudança de coloração) está centrada no pH do ponto de equivalência. Este último, por sua vez, é determinado pela estequiometria da reação.

Os potenciômetros ou pH-metros, por sua vez, medem a diferença de potencial que se estabelece entre duas soluções com concentrações de H_3O^+ diferentes, sendo uma delas a *solução-amostra* e a outra a *solução de referência* contida no interior do eletrodo de vidro do aparelho. Este método tem as vantagens da precisão e da aplicação a um grande número de titulações.

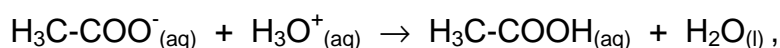
Curvas de titulação e efeito tampão

É possível determinar o pH de uma solução-amostra ácida ou básica em cada ponto da titulação e, como os dados obtidos, construir um gráfico que expresse a variação do pH da solução titulada em função do volume do titulante. Este gráfico é denominado **curva de titulação** ou **curva de neutralização**.

Tomando novamente como exemplo a curva de neutralização do ácido etanóico pelo hidróxido de sódio, observa-se que, quando a concentração do sal formado torna-se significativa, o sistema ácido etanóico/etanoato mantém aproximadamente constante o pH da solução titulada, mesmo após pequenas adições da solução da base forte. Este fenômeno é denominado “*tamponamento*”.

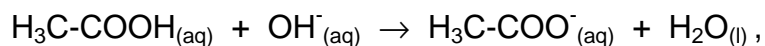
Uma **solução-tampão** é uma solução que, dentro de um certo limite, sofre apenas ligeiras variações de pH quando recebe a adição de pequenas quantidades de íons hidroxônio ou hidróxido. É constituída por um *ácido fraco e sua base conjugada* ou por *uma base fraca e seu ácido conjugado*, em concentrações aproximadamente iguais.

Todas as considerações feitas a seguir referem-se ao sistema-modelo ácido etanóico/etanoato. Se for adicionada uma pequena quantidade de íons H_3O^+ (provenientes de um ácido forte) a esta solução-tampão, ocorrerá a seguinte reação:



formando ácido etanóico não-dissociado. Uma vez que o íon etanoato presente na solução é uma base relativamente forte, ele reage quantitativamente com o íon hidroxônio adicionado, *diminuindo o efeito dessa adição sobre o pH da solução*.

Do mesmo modo, se uma pequena quantidade de íons hidróxido (proveniente de uma base forte) for adicionada ao sistema-tampão, ocorrerá a seguinte reação:



na qual os íons hidróxido são consumidos pela reação com o ácido fraco, não alterando significativamente o pH da solução.

O pH do tampão formado pelo ácido etanóico e pelo ânion etanoato pode ser calculado através da **equação de Henderson-Hasselbach**:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{sal}]_{\text{eq}}}{[\text{ácido}]_{\text{eq}}} \right),$$

onde:

pK_a = $-\log K_a$ (para o ácido etanóico, $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$)

$[\text{sal}]_{\text{eq}}$ = concentração de equilíbrio da base conjugada do ácido etanóico (etanoato), expressa em mol/L.

$[\text{ácido}]_{\text{eq}}$ = concentração de equilíbrio do ácido etanóico, expressa em mol/L.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivos

- ✓ Construir a curva de titulação de uma solução aquosa de ácido fraco com uma solução aquosa de base forte;
- ✓ Determinar o pH do ponto final da titulação com auxílio de um indicador ácido-base e do pH-metro;
- ✓ Comparar os dados obtidos experimentalmente com o pH calculado a partir de considerações teóricas (equação de Henderson-Hasselbach);
- ✓ Determinar a faixa de pH em que o sistema-tampão formado pelo ácido fraco e sua base conjugada mantém constante a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ da mistura de reação.

Procedimento

Preparar a bureta para a titulação e calibrar o pH-metro com as soluções de pH 4,0 e 7,0. Em seguida medir 100,0 mL da solução de ácido fraco e transferir este volume para um béquer de 400 mL.

Fazer a leitura do pH da solução ácida e adicionar a esta amostra duas ou três gotas da solução do indicador ácido-base escolhido.

Iniciar a titulação potenciométrica, adicionando porções de 5,0 mL do titulante à solução ácida e homogeneizando sempre a mistura (com agitação magnética).

Construir uma tabela relacionando o volume adicionado e os valores de pH obtidos após cada leitura.

Observar cuidadosamente a velocidade com que o pH da solução-amostra varia no decorrer da titulação. Nas proximidades do ponto de equivalência, quando o pH varia rapidamente, fazer adições de 1,0 ou 0,50 mL do titulante. Observar o pH em que ocorre a “viragem” do indicador e o surgimento da região de inflexão da curva de neutralização.

Completar a experiência com outras adições de 5,0 mL da solução titulante à amostra. O volume total de solução alcalina adicionada deve ser de aproximadamente 120 mL.

Após o término da experiência, desligar o pH-metro, enxaguar o eletrodo de vidro com água destilada e mergulhá-lo na solução de cloreto de potássio (3,0 mol/L) disponível no laboratório.

Interpretação dos resultados e conclusão

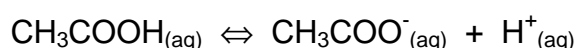
Organizar os dados obtidos numa tabela em que constem os volumes adicionados da solução titulante e os valores de pH obtidos após cada adição.

Graficar esses dados em papel milimetrado e localizar, na curva de titulação construída, o intervalo de pH em que ocorre o tamponamento eficiente. Para a construção da tabela e do gráfico, observar as orientações do Apêndice 1 deste *Manual (Elaboração de Relatórios)*.

Determinar graficamente o pH do ponto final da titulação e compará-lo com o pH da mudança na coloração do indicador empregado. Finalmente comparar os dados obtidos experimentalmente com os valores de pH calculados através da *equação de Henderson-Hasselbach*.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

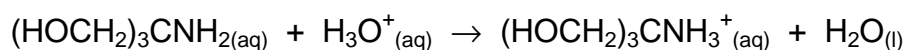
1. Considere a seguinte equação:



O que ocorre com a concentração de íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ quando se adiciona acetato de sódio sólido a uma solução de ácido acético?

2. A afirmação "a capacidade tamponante de uma solução depende apenas do pK de uma das espécies presentes em solução" é correta? Justifique a sua resposta.

3. Considere um sistema-tampão formado por volumes iguais de duas soluções de mesma concentração, uma contendo íons HPO_4^{2-} e a outra contendo H_2PO_4^- . Que reações ocorrem neste sistema quando pequenos volumes de soluções de ácido ou base fortes são adicionados?
4. A 200 mL de solução aquosa 0,10 mol/L de hidróxido de amônio ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) foi adicionada uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,20 mol/L. Quais são as quantidades de matéria das espécies presentes e o pH da mistura após a adição de 25,00 mL ou 50,00 mL de solução ácida à solução alcalina?
5. A amina primária tris(hidroximetil)aminometano, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, tem sido largamente utilizada em sistemas tamponantes. Esta amina reage com ácidos para formar o sal correspondente, de acordo com a seguinte reação:



O pK do ácido formado é igual a 8,0. Que relação [base conjugada] / [ácido] deverá ser utilizada no preparo de 500 mL de tampão tris(hidroximetil)-aminometano 0,500 mol/L, com pH = 7,4?

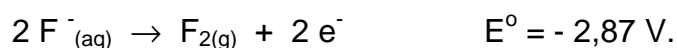
6. O carbonato ácido de sódio (NaHCO_3) é um ingrediente comum de antiácidos. Justifique o seu uso na correção de problemas estomacais causados por excesso de HCl.
7. Calcular a razão em que NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 devem ser misturados para que se obtenha uma solução tampão de pH = 7,1. O pK do NaH_2PO_4 é igual a 7,21. Que massa de cada sal deve ser utilizada no preparo de 1,00 L desta solução?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1990. p. 225-237.
- BUENO, Willie A.; BOODTS, Julien F.C.; DEGRÈVE, Leo *et al.* *Química Geral*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978. p. 378-409.
- CONN, E.E.; STUMPF, P.K. *Introdução à Bioquímica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. p. 1-17.
- O'CONNOR, R. *Fundamentos de Química*. São Paulo: 1977. p. 302-311.
- RUSSEL, J.B. *Química Geral*. 2. ed. Coordenação de Maria Elizabeth Brotto; Tradução e revisão por Márcia Guekezian *et al.* São Paulo : Makron Books, 1994. p. 768-774.

ELETROQUÍMICA: ELETRÓLISE

As transformações redox que apresentam um potencial padrão de reação negativo ($E^{\circ}_{\text{pilha}} < 0$) *não são espontâneas* (nas condições-padrão), mas podem ser levadas a ocorrer eletroquimicamente. O processo utilizado para este fim, chamado **eletrólise**, é capaz de *dirigir uma reação no sentido não-espontâneo* pelo uso de uma corrente elétrica suprida por uma fonte externa. Um exemplo da utilidade da eletrólise vem da produção comercial de flúor: este elemento é um oxidante tão forte que não pode ser preparado, em larga escala, a partir de nenhum reagente químico barato e facilmente disponível no mercado. O potencial padrão estimado (fortemente negativo) da oxidação do fluoreto pode dar uma idéia desta dificuldade:



O flúor molecular pode ser obtido, entretanto, *na ausência de água*, pela passagem de uma corrente elétrica através de uma mistura fundida de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio. Neste processo, o ânodo da célula eletrolítica é transformado em um agente oxidante extremamente poderoso, capaz de produzir F_2 e superar a tendência da reação inversa de ocorrer espontaneamente.

Algumas características das células eletrolíticas

A construção das *células eletrolíticas* é geralmente diferente da empregada para as *células galvânicas*. Especificamente, os dois eletrodos muitas vezes compartilham o mesmo compartimento e o mesmo eletrólito, e as concentrações e pressões de trabalho são normalmente bem diversas das adotadas em condições-padrão.

A *nomenclatura* adotada para os eletrodos na célula eletrolítica é a mesma da pilha galvânica. O *eletrodo onde ocorre a redução* é o **cátodo** e o *eletrodo onde ocorre a oxidação* é o **ânodo**. Entretanto, a *polaridade* dos eletrodos é diferente nas duas células: **na célula galvânica** o cátodo tem carga positiva, pois o eletrodo descarrega elétrons na solução para provocar a redução, ficando deficiente em elétrons. O ânodo tem carga negativa pelo excesso de elétrons liberados, no eletrodo, pela espécie oxidada. Na **célula eletrolítica**, por outro lado, para que a redução ocorra, o cátodo deve ser carregado negativamente, assim como para que a oxidação ocorra - no

ânodo - este deve ter deficiência de elétrons, ou seja, deve estar carregado positivamente.

Na Figura 1 abaixo está esquematizada uma **célula eletrolítica**, na qual a passagem de corrente elétrica produz a decomposição do cloreto de sódio fundido, com formação de sódio metálico (no cátodo) e gás cloro (no ânodo):

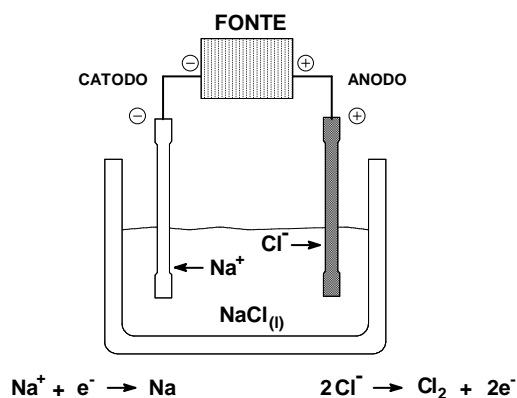
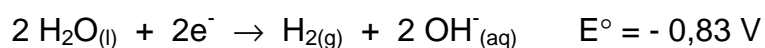
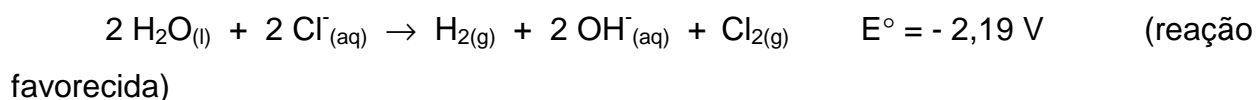


Figura 1 - Esquema da célula eletrolítica usada na produção de sódio metálico e cloro gasoso pelo *processo de Downs*

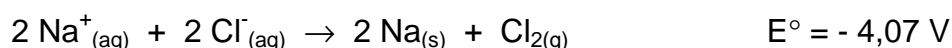
Se o mesmo processo for conduzido em uma solução aquosa de cloreto de sódio, observa-se a formação de gás hidrogênio no cátodo e gás cloro no ânodo (Figura 2). O potencial de redução da água com produção de $\text{H}_{2(\text{g})}$ é maior do que o potencial de redução do íon $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$; isto faz com que a diferença de potencial da célula eletrolítica (Figura 2) seja menos negativa, ou seja, correspondente a uma reação global termodinamicamente mais favorável:



Reação global da célula com produção de $\text{H}_{2(\text{g})}$:



Reação global da célula com produção de $\text{Na}_{(\text{s})}$:



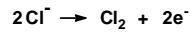
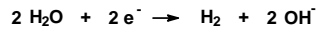
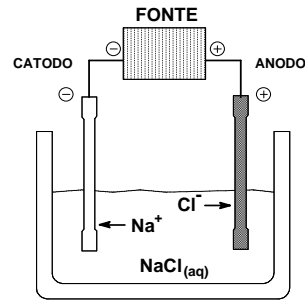
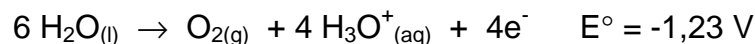
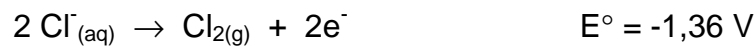


Figura 2 - Modificação do processo de Downs: o eletrólito é $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$; H_2 e Cl_2 são os produtos.

No ânodo continua sendo formado o gás cloro, apesar do potencial de oxidação do cloreto ser mais negativo do que o potencial de oxidação da água (ver abaixo). Isto ocorre porque o **sobrepotencial** para a produção de oxigênio molecular a partir da água pode ser muito alto e, na prática, o gás cloro também é produzido.



A diferença de potencial requerida para a eletrólise

Para produzir uma reação não-espontânea através de eletrólise, a fonte externa de corrente deve gerar uma diferença de potencial maior do que a produzida pela reação inversa espontânea. Por exemplo, para provocar a reação



é necessário aplicar **pelo menos** 1,23 V, com auxílio da fonte externa, para superar a tendência natural da reação ocorrer no sentido oposto. Na prática, o potencial aplicado é maior do que o potencial da célula: a d.d.p. adicional, que varia com o tipo de eletrodo, é denominada **sobrepotencial**. Para eletrodos de platina, por exemplo, o sobrepotencial para a produção de hidrogênio e oxigênio moleculares a partir da água é de aproximadamente 0,6 V, de forma que cerca de 1,8 V (1,23 + 0,6 V) são usualmente requeridos para a eletrólise da água quando eletrodos de platina são utilizados (em pH 7,0).

O valor do **sobrepotencial** a ser aplicado determina muitas vezes a viabilidade econômica de um processo eletrolítico, ou mesmo os produtos a serem obtidos na transformação (se várias espécies presentes na solução podem ser oxidadas ou reduzidas pela corrente elétrica). Muita pesquisa realizada atualmente em células eletroquímicas envolve tentativas de reduzir o sobrepotencial e aumentar a eficiência das reações.

PARTE EXPERIMENTAL

Objetivos:

- ✓ Efetuar a eletrólise de soluções iônicas pela aplicação de potencial na célula eletroquímica;
- ✓ Verificar as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, bem como a reação global da célula eletrolítica.

Procedimento:

1. Eletrólise da água:

Preencher o voltâmetro de Hoffmann com uma solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Remover as bolhas de ar que eventualmente se formarem dentro do voltâmetro. Ligar os eletrodos a uma fonte de corrente elétrica contínua e observar o que ocorre.

Interpretação dos resultados e conclusão:

Identificar o ânodo e o cátodo, bem como as reações que ocorrem em cada um dos eletrodos.

Observar o volume relativo (mL/mL) dos gases produzidos em cada um dos compartimentos do voltâmetro. Identificar qual é o gás obtido em maior quantidade e o gás produzido em menor quantidade.

Verificar o pH das soluções em cada um dos compartimentos do voltâmetro. Explicar o resultado a partir das semi-reações que ocorrem nos eletrodos.

Coletar o gás H_2 em um tubo de ensaio e aproximar uma chama de palito de fósforo da abertura do tubo. Observar o que ocorre.

Misturar as soluções contidas nos dois compartimentos do voltâmetro e medir o pH. Explicar o resultado.

2. Eletrólise de uma solução aquosa de iodeto de potássio:

Preencher o voltâmetro de Hoffmann com uma solução de iodeto de potássio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo fenolftaleína. Remover as bolhas de ar que eventualmente se formarem dentro do voltâmetro. Ligar os eletrodos a uma fonte de corrente elétrica contínua e observar o que ocorre.

Interpretação dos resultados e conclusão:

Observar as cores das soluções em cada um dos compartimentos do voltâmetro. Identificar o ânodo e o cátodo, bem como as semi-reações que ocorrem em cada um dos eletrodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, Peter W. *Physical Chemistry*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1990. p. 244-279.
- ATKINS, P. & JONES, L. *Chemistry: molecules, matter and change*. 3rd ed. New York: W.E. Freeman, 1997. p. 654-660.
- BRADY, James E. & HOLUM, John R. *Chemistry: the study of matter and its changes*. New York: John Wiley & Sons, 1993. p.769-813.
- 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.

APÊNDICE

ELABORAÇÃO DE RELATÓRIOS

Um dos objetivos das disciplinas de Química Geral é desenvolver no estudante o hábito de relatar por escrito, de forma circunstanciada, as experiências desenvolvidas no laboratório. Isso porque o bom desempenho técnico e a habilidade de elaborar relatórios concisos são valorizados amplamente no meio acadêmico e no âmbito profissional.

A clareza do texto é um requisito fundamental para a compreensão do assunto abordado. Assim, o relatório deve ser redigido com frases curtas e objetivas, que evitem interpretações dúbias e tornem a leitura menos cansativa. O tempo verbal deve ser o *passado*, na *voz passiva* e de *forma impessoal*.

É conveniente lembrar que todo profissional deve zelar pela boa qualidade da sua linguagem oral e escrita, sem tornar-se obrigatoriamente um literato. Este procedimento facilita a troca de informações e demonstra o nível intelectual atingido pelo indivíduo.

Um relatório é composto (geralmente) pelas seguintes partes:

- ✓ folha de rosto;
- ✓ introdução;
- ✓ objetivos (podem ser descritos no final da introdução);
- ✓ descrição dos métodos e do material utilizado;
- ✓ descrição e discussão dos resultados;
- ✓ conclusão;
- ✓ referências bibliográficas.

O conteúdo de cada uma destas seções será descrito brevemente a seguir.

Folha de rosto

Contém os elementos essenciais à identificação do relatório e do estudante:

- ✓ nome do(s) autor(es);
- ✓ título;

- ✓ finalidade do trabalho e identificação da instituição, do departamento e da disciplina a que ele se destina (no caso de relatórios acadêmicos);
- ✓ local (cidade);
- ✓ ano, em algarismos arábicos.

Introdução

Sempre que possível, a introdução deve incluir os resultados de um levantamento bibliográfico sobre o tema do relatório e sobre os métodos empregados. Nesse caso, as referências bibliográficas devem ser citadas no texto, e listadas no final do relatório.

Na introdução, o trabalho experimental realizado é colocado no contexto apropriado e relacionado com o conhecimento científico em geral, conduzindo o leitor gradativamente aos objetivos do experimento.

Objetivos

Na formulação dos objetivos, o autor deve deixar claro o que pretende obter ou realizar em cada etapa da experiência.

Material e métodos

O material utilizado (especialmente os reagentes e os equipamentos) deve ser relacionado. No caso dos reagentes especifica-se o fabricante, o grau de pureza e a concentração (ou a densidade). Se os resultados de um experimento forem dependentes de um equipamento ou peça de vidraria específicos, eles devem ser descritos de forma detalhada, incluindo especificações como tipo, dimensões, marca e modelo.

É essencial que o procedimento adotado na execução da experiência seja descrito minuciosamente, incluindo quantidade de reagentes, tempo, temperatura de reação e métodos utilizados. A descrição deve ser de fácil entendimento, para que a experiência possa ser reproduzida pelo leitor, se necessário.

Nesse item do relatório não devem ser incluídos os resultados obtidos, nem os cálculos realizados com os dados experimentais.

Resultados e discussão

Esta seção deve conter os dados coletados e/ou calculados no decorrer da experiência, registrados sempre que possível em tabelas ou gráficos, *com o número correto de algarismos significativos*. No caso de cálculos repetitivos, é suficiente a indicação de apenas um deles.

Apresentação tabular e gráfica de resultados

Tabelas

Num relatório, as tabelas têm por função agrupar os resultados de forma simples, clara e organizada. Existem normas técnicas para a apresentação tabular de dados; algumas delas serão discutidas a seguir.

As tabelas são constituídas geralmente por *título*, *cabeçalho* e *corpo* e devem ser numeradas (com algarismos arábicos colocados antes do título) para facilitar a sua localização no corpo do relatório.

O *título* deve preceder a tabela e informar brevemente sobre o seu conteúdo, indicando as condições experimentais em que os resultados foram obtidos.

O *cabeçalho* especifica o conteúdo das colunas que compõem o *corpo da tabela*; ele deve ser separado dos dados por um traço horizontal. Na identificação de cada coluna devem ser mencionadas as unidades (g, mol, mL, °C, J, etc) das grandezas medidas (massa, quantidade de matéria, volume, temperatura, energia, respectivamente, entre outras).

O *corpo da tabela* é formado por um conjunto de linhas e de colunas onde os *dados* são colocados. As colunas podem ser separadas, para maior clareza, por traços verticais. Finalmente, a tabela completa deve ser delimitada, no alto (acima do cabeçalho) e na parte inferior (logo após a última fileira de dados) por traços horizontais. Informações adicionais, como a fonte dos dados tabulados (quando extraídos da literatura) e referências complementares ao procedimento experimental (adotado na obtenção dos resultados) podem ser colocadas abaixo da tabela ("rodapé"). Há vários exemplos de tabelas distribuídas pelos capítulos deste manual; o estudante é convidado a examiná-los e identificar os componentes mencionados acima.

Gráficos

A representação gráfica é uma das formas mais eficientes de que os cientistas dispõem para reunir e avaliar dados experimentais. Partindo de tabelas adequadamente construídas, pode-se transpor os resultados para um sistema apropriado de eixos, geralmente na forma de *pontos* ou *barras*. Estes, uma vez reunidos, permitem observar a *tendência geral* com que os valores medidos das variáveis se modificam (nas condições da experiência). Além disso, uma curva experimental é um poderoso recurso para *interpolação* e *extrapolação*, que são procedimentos que possibilitam a previsão de resultados que seriam obtidos em condições diferentes das utilizadas.

A maioria das determinações realizadas no laboratório envolve apenas duas grandezas (**variáveis**) cujos valores numéricos modificam-se no decorrer do experimento. Uma destas variáveis é frequentemente controlada pelo observador (tempo, temperatura de reação, volume de amostra, por exemplo) e é denominada *variável independente*; a outra quantidade tem seus valores medidos experimentalmente (pH, absorvância, altura de picos cromatográficos, corrente gerada por um sistema eletroquímico, entre outras) e constitui a *variável dependente*. Os valores medidos para a variável dependente são determinados pelos valores fixados para a variável independente.

Num sistema de eixos cartesianos, é de praxe representar-se a variável independente no eixo horizontal (eixo X ou das abscissas); no eixo vertical (eixo Y ou das ordenadas) é representada a variável dependente. As escalas dos eixos X e Y devem ser escolhidas para que os gráficos ocupem a maior porção possível do papel utilizado, sem que os pontos fiquem muito próximos ou muito afastados uns dos outros. Recomenda-se ainda que o gráfico seja aproximadamente simétrico, ou seja, que contenha eixos de comprimentos semelhantes.

Em geral, o ponto com coordenadas (0,0) corresponde à origem do gráfico. No entanto, esta origem não precisa ser necessariamente representada, dependendo do intervalo determinado pelos valores numéricos das variáveis dependente e independente.

Todo gráfico deve ser numerado e apresentar um *título* colocado abaixo da figura. No caso de existirem *legendas* explicativas, estas devem ser colocadas à direita do gráfico. Após o lançamento dos pontos, a curva deve ser traçada de modo a representar a *tendência média* dos dados experimentais, ou seja, não se deve unir

simplesmente os pontos através de segmentos de reta. É importante realçar que os resultados experimentais geralmente não permitem o traçado de uma curva ou reta perfeitas, em função dos erros normalmente associados às medidas.

Após o registro dos resultados, passa-se à discussão do seu significado e dos fatores teóricos/experimentais que afetam a precisão das determinações realizadas. Nesta parte do relatório, os dados obtidos devem ser comparados com os valores encontrados na literatura (quando apropriado).

Conclusão

Deve ser breve e fazer referência aos objetivos da experiência e ao significado dos resultados para o conhecimento científico em geral.

Referências bibliográficas

Ao final do relatório, as fontes bibliográficas consultadas devem ser relacionadas segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), observando a ordem de citação das referências no texto do relatório, ou observando a ordem alfabética do sobrenome do primeiro autor. Há uma lista de referências bibliográficas no final de cada capítulo deste manual; o estudante é convidado a observar como os elementos de identificação das fontes bibliográficas são descritos nessas seções.