



USP QUÍMICA
RIBEIRÃO PRETO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO – USP

**APOSTILA DE FUNDAMENTOS DE
QUÍMICA EXPERIMENTAL**
2º semestre de 2017

Docentes responsáveis

Profa. Dra. Daniela Gonçalves de Abreu

Profa. Dra. Glaucia Maria da Silva

Técnicos

Rodrigo Ferreira Silva

Vinícius Palaretti

Ribeirão Preto – SP

Sumário

Experimento 08 – Reações químicas.....	1
Experimento 09 – Dissociação eletrolítica e Reações redox.....	7
Experimento 10 – pH: indicadores e tampões	15
Experimento 11 - Titulação de soluções	27
Experimento 12 – Equilíbrio químico	35
Experimento 13 - Termoquímica.....	42
Experimento 14 - Cinética Química.....	49

Experimento 08 – Evidências de reações químicas

Este experimento foi adaptado a partir de trechos de livros do Grupo de Pesquisas em Educação Química (GEPEQ), artigos da Química Nova na Escola, apostila de Química Analítica Qualitativa utilizada em nossa Instituição e site: <http://www.usp.br/qambiental/>

1. INTRODUÇÃO

Desde a Pré-história o homem vem observando as transformações químicas que ocorrem no ambiente. São mudanças que, atualmente, podemos classificar como sendo químicas e físicas e, supomos que essas observações foram sustentando criações e descobertas. O homem, casualmente, descobriu o fogo e essa reação da combustão lhe trouxe muitos benefícios como proteção contra o frio, preparo de utensílios domésticos (cerâmica) e cocção de alimentos, proporcionando, dessa forma, uma vida mais saudável e com maior comodidade.

Ao longo do tempo, as reações químicas proporcionaram muitos avanços para a humanidade, como por exemplo: descoberta do vidro, metalurgia (Era dos metais, Idade do bronze, Idade do ferro, Revolução Industrial), utilização de tintas e pigmentos desde os povos egípcios, na alquimia, dentre outros.

Através de muitos estudos, constatou-se que, para saber se uma reação química ocorreu ou não, é preciso observar algumas evidências de reação. As evidências mais comuns são:

- Mudança de cor;
- Formação de gases;
- Formação de produtos com diferentes solubilidades (precipitados);
- Liberação ou absorção de energia (reação exotérmica ou endotérmica);
- Consumo de parte de reagentes.

2. OBJETIVO

Discutir as evidências de reações químicas vinculando-as a questões relacionadas ao meio ambiente baseando-se nessas evidências, além de refletir sobre as ações individuais que podem contribuir ou prejudicar o meio ambiente.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Simulando chuva ácida

Sabemos que o pH da água pura é 7,0. Porém, quando o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera se dissolve na água, ocorre a formação do ácido carbônico (H_2CO_3), e, portanto, o pH da água em equilíbrio com o CO_2 atmosférico é de 5,6. Apesar da chuva em equilíbrio com o gás carbônico já ser ácida, só dizemos que a chuva tem um excesso de acidez quando seu pH for menor que esse valor.

O dióxido de enxofre (SO_2) é o responsável pelo maior aumento na acidez da chuva. Este é produzido diretamente como subproduto da queima de combustíveis fósseis como a gasolina, carvão e óleo diesel.

3.1.1 Materiais

Vidrarias: 1 béquer, 1 vidro de relógio e uma proveta de 50 mL;

1 pipeta de Pasteur, 1 lápis, fósforo e 4 fitas de papel tornassol azul (~ 3 cm cada uma);

Reagentes: enxofre em pó (1 espátula cheia), 2 pétalas de flor colorida e 2 pedaços de fios de cobre (~ 15 cm cada um).

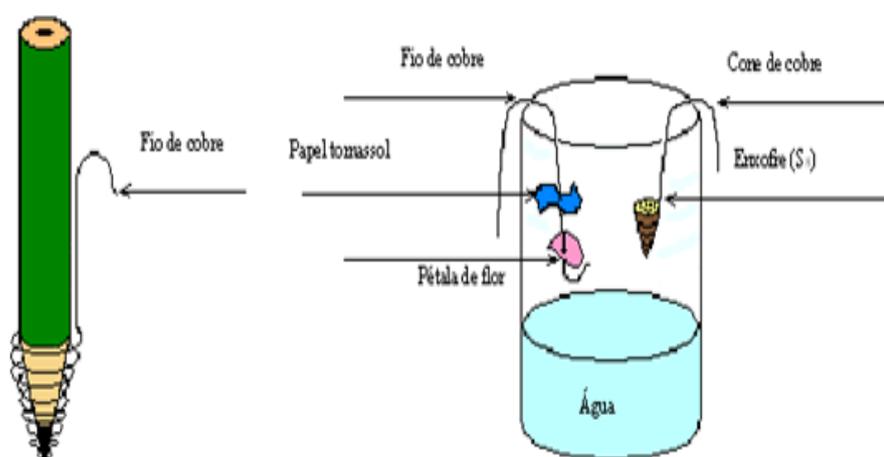
3.1.2 Procedimento

1. Coloque uma fita de papel tornassol e uma pétala de flor na parte de dentro da tampa do vidro. Utilizando a colher de plástico, polvilhe um pouco do enxofre em pó sobre a fita e sobre a pétala (não utilize todo o enxofre, apenas o suficiente para manchar parte do papel tornassol e da pétala de flor). Anote suas observações na tabela de resultados.

2. Coloque cerca de 5 cm de água da torneira no vidro, e com o auxílio da colher (limpa), retire um pouco de água e coloque sobre o enxofre que está sobre a pétala e o papel tornassol. Observe o que acontece com a água em contato com o enxofre, e se houve alteração na cor do papel tornassol e na pétala. Anote suas observações.

3. Pegue uma nova fita de papel tornassol e o umedeça com água. Anote suas observações.

4. Monte o seguinte esquema: coloque em uma das extremidades do fio de cobre uma nova pétala e um pouco separado coloque um novo papel tornassol azul. Na outra extremidade do fio, faça um pequeno gancho e pendure por dentro do béquer de 100 mL que já tem um pouco de água. Tome cuidado para que a pétala ou fita não entrem em contato com a água. Veja a ilustração.



5. Pegue o outro fio de cobre e enrole parte deste na ponta do lápis, formando um pequeno cone de cerca de 1 cm. Faça um pequeno gancho na outra ponta do fio, retire o lápis e encha o cone com enxofre em pó, com cuidado (use a colher). Pendure o fio de cobre por dentro do béquer (sem atingir a água).

6. Posicione um fósforo aceso abaixo do cone para iniciar a queimar o enxofre e rapidamente retire o fósforo e tampe o béquer com o vidro de relógio. Observe se o enxofre está realmente queimando. Aguarde 5 minutos e anote na tabela de resultados se houve mudança na coloração do papel e da pétala.

7. Retire os fios de cobre de dentro do béquer rapidamente. Feche o vidro e agite a solução cuidadosamente.

8. Umedeça nova fita de papel tornassol na água e anote suas observações.

PS. O papel tornassol azul permanece azul em meio neutro e básico e se torna rosa em meio ácido.

Tabela de resultados:

Sistema	Observações
Pétala + enxofre em pó	
Papel tornassol + enxofre em pó	
Pétala + enxofre em pó + água	
Papel tornassol + enxofre + água	

Papel tornassol + água	
Dióxido de enxofre + pétala	
Dióxido de enxofre + papel tornassol	
Dióxido de enxofre + água	

3.1.3 Questões para discussão

1. Por que não há alteração na cor da pétala ou do papel tornassol no contato com enxofre em pó e com a água?
2. Escreva a equação da reação de combustão do enxofre e a reação do gás produzido com a água.
3. Por que, após a combustão do enxofre, a pétala e o papel tornassol mudam de cor?
4. Por que a água do experimento se tornou ácida?
5. O que vem causando o excesso de acidez na chuva de grandes cidades?
6. Cite um problema ambiental e um problema de saúde humana que pode ocorrer devido a emissão de dióxido de enxofre na atmosfera.
7. Qual a equação que descreve a neutralização do excesso de acidez na chuva pela presença de calcário no solo?
8. O que pode ser feito em termos de governo federal para diminuir a acidez, ou a poluição da atmosfera como um todo? E em termos de prefeitura? E você? O que você pode fazer para contribuir para minimizar a sua emissão de contaminantes para a atmosfera?

3.2 Efeito Estufa

Gases como o gás carbônico (CO_2), o metano (CH_4) e o vapor d'água (H_2O) funcionam como uma cortina de gás que vai da superfície da Terra em direção ao espaço, impedindo que a energia do sol absorvida pela Terra durante o dia seja emitida de volta para o espaço. Sendo assim, parte do calor fica "aprisionado" próximo da Terra (onde o ar é mais denso), o que faz com que a temperatura média do nosso planeta seja em torno de 15°C . A esse fenômeno de aquecimento da Terra dá-se o nome de efeito estufa. A grande preocupação com o aumento do efeito estufa é devido ao fato da alta emissão de gases como gás carbônico, metano e óxido nitroso para a atmosfera.

3.2.1 Materiais

Comprimido efervescente que contenha bicarbonato de sódio; béquer de 100 mL; balança semi-analítica e água.

3.2.2 Procedimento

1. Coloque 50 mL de água no béquer;
2. Pese o conjunto béquer, água e comprimido (ainda dentro do envelope) e anote essa massa, que será posteriormente chamada de massa inicial (m_i);
3. Transfira o comprimido para o béquer e certifique-se de que não restou nem mesmo uma pequena parte no envelope.
4. Aguarde o final da efervescência e pese novamente o conjunto, incluindo o envelope vazio, e anote essa massa. Esta será posteriormente chamada de massa final (m_f).

3.2.3 Questões:

1. Qual a massa do conjunto (béquer + água e comprimido ainda dentro do envelope) antes do comprimido ser aberto?
2. Qual a massa do conjunto após a adição do comprimido?
3. A massa antes e depois da reação é a mesma? Por quê?

4. Qual evidência de reação química você constatou?
5. Escreva a reação química ocorrida.
6. Qual gás foi liberado? Qual a reação desse gás com o meio ambiente?
7. Em quais outros processos (naturais ou artificiais) o CO₂ pode ser gerado?
8. Você acha que existem atitudes que você faz no dia-a-dia que contribuem para o aumento da emissão de CO₂? Aponte-as.
9. Existe alguma relação entre o consumismo e a geração de CO₂? Qual?

3.3 Plástico biodegradável e lixo NÃO SERÁ REALIZADO

No diário da assembléia Legislativa n.º 124 – DOE de 05/07/2007, O projeto de lei n.º 664, *“Fica estabelecido, no âmbito do Estado de São Paulo, a proibição da comercialização e uso de sacos de lixos, sacolas plásticas, compostas por PEDB - Polietileno de Baixa Densidade, conhecido como plástico-filme, autorizando somente a comercialização e utilização de sacolas, sacos de lixo e outros, derivados de tecnologia em plástico oxi-biodegradáveis ou biodegradáveis”*.

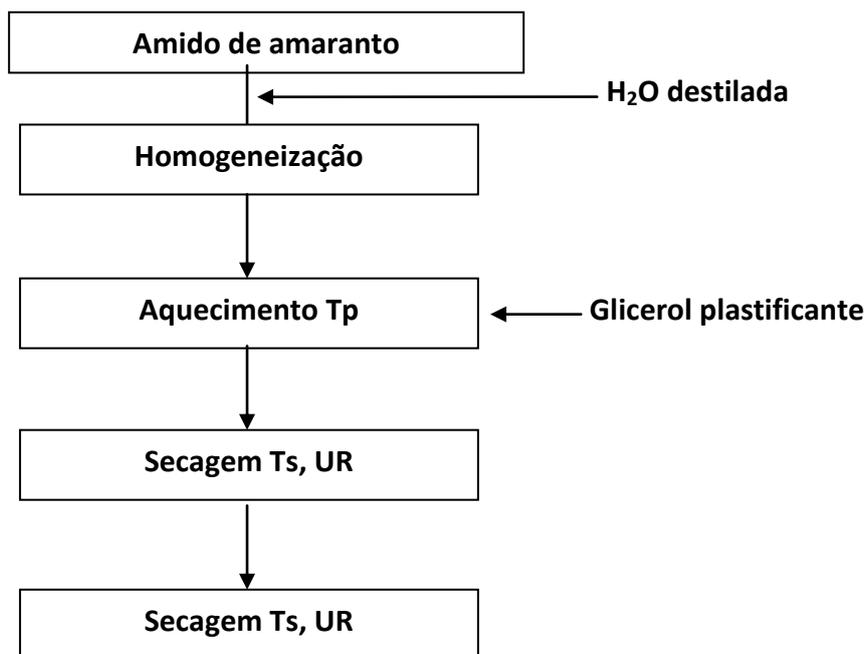
Este projeto tem o objetivo específico de substituir progressivamente, proibição escalonada em 03 anos, o plástico convencional, nos diversos produtos em que é utilizado, por plásticos oxi-biodegradáveis ou biodegradáveis. A prioridade para a substituição deve ser dada aos plásticos de maior produção e ao consumo e que são considerados os maiores poluidores, porque normalmente não são reaproveitados.

3.3.1 Materiais

Solução 4% (p/p) de amido de amaranto;
 glicerol plastificante;
 béquer encamisado;
 Béquer de 20 mL;
 béquer de 200 mL;
 bastão de vidro;
 béquer encamisado;
 placas retangulares de acrílico;
 fita crepe agitador magnético;
 Banho térmico 80 °C;
 incubadora BOD Modelo MA-415 UR (Marconi).

3.3.2 Procedimento

1. Pese 4 g de amido e dilua em 95 g de água. Deixe esta solução agitando vigorosamente por 10 minutos.
 2. Pese 0,88 g de glicerol e dilua-o em 5 mL de água (aqueça um pouco para que a dliuição ocorra mais facilmente);
 3. Deixe a solução com amido de amaranto homogeneizado num agitador magnético por 15 minutos e, em seguida, aqueça em banho térmico numa temperatura de 80 °C mantendo agitação suave para evitar a formação de bolhas.
 4. Adicione glicerol pastificante e mantenha a temperatura constante (80 °C) por 15 minutos.
 5. Espalhe a solução formadora do filme em placas retangulares de acrílico.
- OBS:** para a placa pequena, pesar 20 g; para a média, 40 g; e a placa grande, 80 g.
6. Submeta essas soluções filmogênicas a desidratação em incubadora equipada com sistema de controle de temperatura e umidade relativa por aproximadamente 4 h.



3.3.3 Questões

1. O experimento realizado é uma forma de produzir as sacolas plásticas de supermercado. Essas sacolinhas são chamadas de oxi-biodegradáveis, ou seja, elas demoram apenas 18 meses para degradar, ao contrário das sacolinhas convencionais que demoram 500 anos. Você utiliza/utilizou sacolas descartáveis plásticas?
2. Quais as vantagens e desvantagens do uso de sacolas reutilizáveis?
3. Segundo o jornal O Estado de São Paulo, a média de geração de lixo por habitante no Brasil é de 1,152 kg por dia, padrão próximo aos dos países da União Européia, cuja média diária é de 1,2 kg por dia. O volume de lixo cresceu 7,7 % em 2009. A melhoria do poder de compra dos brasileiros faz com que a população gere cada vez mais lixo, tais como embalagens descartáveis. Quais medidas (além da suspensão do uso de sacolinhas plásticas nos supermercados) poderiam ser tomadas para que fosse gerado menos lixo pela população?
4. Faça uma lista com 5 itens utilizados na sociedade moderna e seu tempo de degradação.
5. Quais as atitudes quanto a produção de lixo?
6. Quantos quilogramas de lixo você acha que produz anualmente?

3.4 O pH das águas dos rios e o descarte de resíduos

A norma da Cetesb (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) para o descarte de resíduos estabelece que o pH de soluções aquosas esteja entre 6,0 a 8,0.

O pH da água do rio, que geralmente tende para o ácido, mantém elementos como Fe, Al, Mn e Zn na forma dissolvida. A precipitação de metais (traços) na região esturiana ocorre com o aumento do pH devido a entrada do mar, que promove a formação de oxi-hidróxidos que precipitam ao longo do estuário. Outra perda de traços de certos metais ocorre por meio da absorção em partículas de argila e de oxi-hidróxidos de Fe e Mn que precipitam e pela coprecipitação durante a floculação durante a floculação dessas partículas.

3.4.1 Materiais

Tubos de ensaio	pipeta de Pasteur	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 mol L ⁻¹
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 mol L ⁻¹	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 mol L ⁻¹	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 mol L ⁻¹

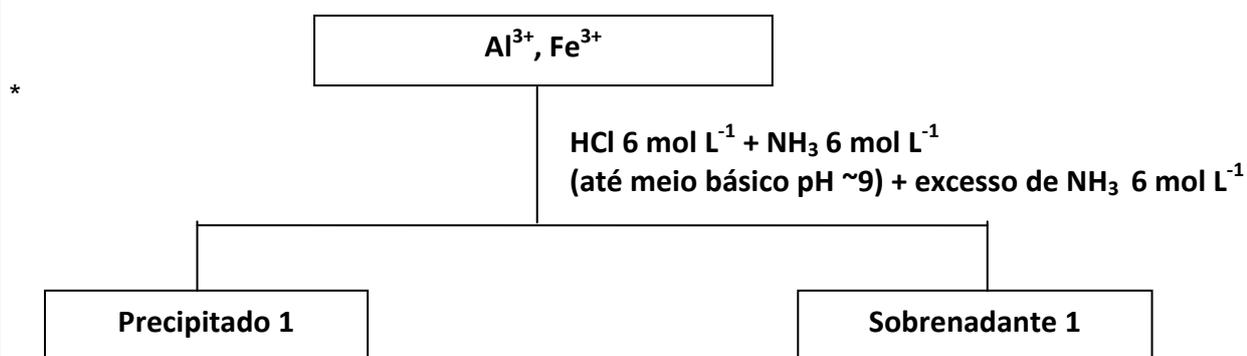
NaOH 4 mol L⁻¹
 HCl 6 mol L⁻¹
 H₂SO₄ concentrado

NH₄OH 0,5 mol L⁻¹
 HCl 1 mol L⁻¹
 papel tornassol

NH₃ 6 mol L⁻¹
 NH₄ SCN 1 mol L⁻¹

3.4.2 – Procedimento

1. Coloque em um tubo de ensaio aproximadamente 5 gotas das soluções de Fe(NO₃)₃ e Al(NO₃)₃ 0,2 mol L⁻¹; adicione 5 gotas de HCl 6 mol L⁻¹ e, em seguida, adicione NH₃ 6 mol L⁻¹, gota a gota e com agitação até o meio ficar básico (verificar com papel tornassol, pH ~9). Aqueça com cuidado durante 1 minuto em banho maria. Centrifugue e retire o sobrenadante 1, colocando-o em outro tubo de ensaio.
2. No precipitado 1, adicione 5 gotas de NaOH 4 mol L⁻¹ e agite bem. Centrifugue e retire o sobrenadante 2, colocando-o em outro tubo de ensaio.
3. Ao precipitado 2, adicione cerca de 3 gotas de HCl 6 mol L⁻¹ e junte 10 gotas de solução NH₄SCN 1 mol L⁻¹. Haverá aparecimento de coloração vermelha, característica do complexo Fe(SCN)₆³⁻, indicando a presença de ferro (produto 1).
4. Adicione cerca de 3 gotas de HCl 6 mol L⁻¹ ao sobrenadante 2. A seguir, observe pela adição gota a gota de HCl 1 mol L⁻¹ a formação do precipitado branco de Al(OH)₃ – produto 2.



3.4.3 Questões

1. Anote o que você observou em cada etapa.
2. Qual tipo de evidência de reação foi possível constatar?
3. Escreva as reações ocorridas em cada etapa do fluxograma, identificando as formulas químicas (ppt 1, 2, sobrenadante 2, produtos 1 e 2).
4. Os íons envolvidos nessas reações apresentam um grau de toxicidade. Qual a relação de suas toxicidades com suas disponibilidades no meio ambiente?
5. O fato de algumas donas de casa lavarem a calçada com ácido muriático ou reaproveitarem a gordura utilizada na cozinha para fazer sabão (adicionando uma quantidade considerável de soda cáustica) tem alguma relação com o tema estudado? Qual?

Referências Bibliográficas

CAZZARRO, F. Um experimento envolvendo estequiometria. **Química Nova na Escola**, n. 10, Nov. 1999.

Interações e transformações: Química – Ensino Médio. Livro do Aluno: Guia do Professor/GEPEQ. 5 ed., São Paulo: EDUSP, 1999.

CAMPOS, M.L.A.M. **Introdução a biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Campinas: Editora Átomo, 2010.

Projeto de LEI n.º 664. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/.../2007/iels.jul.../E_PL_664_2007.pdf+sacola+p1%C3%A1stica+proib%C3%A7%C3%A3o&cd=6&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>.

Acesso em: 17 fev 2012.

Experimento 09 – Dissociação eletrolítica e Reações redox

1. INTRODUÇÃO

Solução é um sistema homogêneo que se pode obter, por exemplo, com água e outra substância qualquer. Outros líquidos podem ser usados, mas trataremos aqui principalmente de soluções aquosas. Dizemos que a água é o solvente, e a substância dissolvida é o soluto.

A água pura é má condutora de eletricidade, mas as soluções aquosas podem ser boas ou más condutoras. Isto nos leva a dividir as substâncias em duas grandes classes, conforme o comportamento de suas soluções aquosas diante da corrente elétrica:

1. *Eletrólitos*: são substâncias que dão origem a soluções aquosas condutoras de eletricidade; a essa classe pertencem os ácidos, as bases e os sais.
2. *Não-Eletrólitos*: são substâncias cuja solução aquosa não conduz eletricidade, sendo exemplos as substâncias orgânicas em geral, como álcool, glicerina, açúcar, etc.

As soluções aquosas de eletrólitos, quando submetidas a uma corrente *contínua* (como a de uma pilha comum), não apenas conduzem eletricidade, como também se decompõem (sofrem transformação química), um fenômeno denominado eletrólise. Neste experimento, utilizaremos corrente *alternada* para reduzir a um mínimo a eletrólise.

Para explicar a condutividade das soluções de eletrólitos os químicos propuseram a teoria da dissociação eletrolítica, ou ionização: um eletrólito, quando dissolvido em água, dissocia-se em átomos ou grupos de átomos eletricamente carregados (também chamados íons). Assim um eletrólito como o NaOH, ao se dissolver em água daria origem a íons:



Ao passar uma corrente contínua pela solução, os íons Na^+ (cátions) dirigem-se para o polo negativo (cátodo), enquanto os íons OH^- (ânions) dirigem-se para o polo positivo (ânodo). Quando atingem os polos, os íons se descarregam, podendo (conforme o caso) liberarem-se ou sofrerem outras reações (chamadas reações secundárias); isto constitui a eletrólise. No exemplo dado, não há liberação de sódio metálico no cátodo porque o sódio formado reage com a água:



No ânodo, também ocorre uma reação “secundária”:



Como conseqüência, os produtos dessa eletrólise são o hidrogênio (no cátodo) e o oxigênio (no ânodo).

O uso de *corrente alternada* (que flui ora num sentido, ora no sentido oposto) faz com que as reações, que ocorreram nos eletrodos apenas em extensão muito pequena, devido ao reduzido tempo (1/120 s) de duração de um semiciclo, sejam revertidas no semiciclo contrário, resultando em transformação química global quase nula.

Os eletrólitos, porém, não são todos iguais. Alguns produzem soluções altamente condutoras, e outros, soluções de condutividade relativamente baixa. São classificados, em vista disso, em dois tipos:

Eletrólitos fortes: dão origem a soluções de alta condutividade; pertencem a esse tipo todos os sais (com apenas pouquíssimas exceções, como os haletos de cádmio), os ácidos fortes (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , etc.) e as bases fortes (NaOH, KOH, etc.).

Eletrólitos fracos: dão origem a soluções de condutividade média; são os ácidos fracos ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HF, H_2S , H_2SO_3 , etc.) e as bases fracas (NH_3 , CH_3NH_2 , entre outras).

A explicação para a diferença de condutividade é que os eletrólitos fortes dissociam-se *totalmente* quando em solução (dando origem a grande número de íons), enquanto os eletrólitos fracos estariam na forma de um equilíbrio dinâmico entre a forma não dissociada e os íons:



Dessa maneira uma parte considerável do eletrólito fraco está na forma não ionizada, incapaz de conduzir eletricidade, e há relativamente poucos íons em solução.

Na verdade, medidas mais precisas mostram que dissociação “total” mesmo só ocorre em poucos casos (com eletrólitos muito fortes e em soluções bem diluídas); na maioria dos casos, há uma dissociação parcial que pode ser mais ou menos pronunciada. A divisão em soluções *condutoras* e *não-condutoras* (ou em eletrólitos *fortes* e *fracos*) é uma simplificação usada para facilitar a compreensão. O que existe, realmente, é uma variação contínua de condutividade das soluções; *condutora* seria um extremo e *não-condutora* seria o outro extremo, sendo que podemos ter soluções ocupando qualquer dos pontos intermediários. Da mesma forma, a divisão em eletrólitos *fortes* e *fracos* não traduz a realidade com precisão; temos eletrólitos mais fortes do que outros, e eletrólitos mais fracos do que outros, sendo então a “força” dos eletrólitos uma grandeza que pode variar continuamente entre os dois extremos.

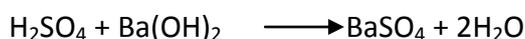
Um outro aspecto digno de nota é que muitas substâncias sólidas (como os sais em geral, e bases como o NaOH) são iônicas mesmo em forma sólida; entretanto, não conduzem eletricidade nessa forma porque os íons encontram-se presos na rede cristalina e não têm mobilidade para conduzir a corrente elétrica. Tais sólidos, quando são fundidos, fornecem líquidos que são bons condutores, pois na forma líquida os íons podem se movimentar com facilidade.

1.1 Condutividade

Em nosso experimento utilizaremos um aparelho simples (veja detalhes na parte experimental) para avaliar de forma aproximada a condutividade de várias soluções. O aparelho consiste de um transformador 110/24V, lâmpadas e eletrodos de grafite (retirados de pilhas comuns tamanho médio, ou tamanho C); os eletrodos são montados em um suporte isolante que os mantém em posição, com distância fixa um do outro. Ao mergulhar os eletrodos em uma solução qualquer, se for boa condutora a solução fechará o circuito elétrico e as lâmpadas se acenderão com brilho forte; se for não condutora as lâmpadas não se acendem, e em casos intermediários pode-se observar também um brilho de intensidade intermediária.

Com esse aparelho você verificará a condutividade da água pura e de soluções aquosas de cloreto de sódio, sacarose, álcool etílico, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, amônia e ácido acético. Está prevista também a verificação da condutividade de uma substância iônica no estado sólido e no estado fundido (sem água).

Um experimento que ilustra vários dos aspectos discutidos aqui é a titulação de uma solução de hidróxido de bário com uma solução de ácido sulfúrico. O experimento baseia-se no fato de que o produto dessa reação, o sulfato de bário, é insolúvel em água, e precipita assim que se forma:



Dessa maneira, no início você terá no béquer uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, que é uma base forte, e a solução será, portanto, boa condutora de eletricidade. Conforme você for adicionando ácido sulfúrico, o hidróxido de bário irá sendo transformado em sulfato de bário, insolúvel, que vai precipitando; a concentração de íons em solução vai, portanto, diminuindo até que, no ponto de equivalência [quantidade (adicionada) de H_2SO_4 = quantidade (inicial) de $\text{Ba}(\text{OH})_2$] a solução praticamente não contém nenhum íon, e deixa de ser condutora; as lâmpadas se apagam e, se você tiver juntado fenolftaleína (um indicador ácido-base) no início, você poderá ver que isso ocorre ao mesmo tempo que o indicador muda de cor (quando acabou a base $\text{Ba}(\text{OH})_2$ existente no meio reacional).

*O ácido acético isento de água é um líquido com ponto de fusão 17 °C, solidificando-se facilmente ao ser resfriado; por isso é chamado de ácido acético glacial. Pequenas quantidades de água fazem abaixar drasticamente o ponto de fusão do ácido acético, e ele não mais se solidificará com pequeno resfriamento, isto é, não é mais glacial. A medida dos pontos de fusão é uma maneira muito prática e eficiente de verificar o conteúdo de água em substâncias como o ácido acético ou o ácido sulfúrico.

1.2 Crioscopia

Quando se dissolve uma substância na água (ou outro solvente), a solução resultante apresenta ponto de fusão menor do que a água pura (p.f. 0,0000 °C a 1 atm). O abaixamento do ponto de fusão, Δt , é maior para soluções mais concentradas.

Há uma relação matemática simples entre o abaixamento do ponto de fusão (Δt) e a concentração da substância expressa em moles da substância por 1000 g de solvente (c), mas essa relação é válida apenas para soluções diluídas (quantidade do soluto desprezível diante da quantidade do solvente):

$$\Delta t = c \cdot K_f$$

onde K_f é uma constante, chamada constante crioscópica, tendo um valor definido para cada solvente. Para a água, $K_f = 1,86$, significando que uma solução contendo 1 mol de soluto por 1000g de água apresenta um abaixamento do ponto de fusão da água de 1,86°C. Na prática, é conveniente trabalhar com soluções contendo 0,5 a 0,01 mol por 1000 g de solvente. Isto leva a valores pequenos de Δt , exigindo um termômetro de grande precisão para obter bons resultados.

Como o abaixamento do ponto de fusão é função da quantidade do soluto que há em solução (em 1000 g de solvente), constitui-se em um método para determinar a massa molar de substâncias desconhecidas.

No entanto, ao trabalhar com soluções de eletrólitos, é preciso estar atento ao fato de que Δt é função não do número de moléculas, mas sim do número de partículas que há em solução. Para cada mol de NaCl que se dissolver, formam-se 2 mols de partículas (Na^+ e Cl^-) e Δt resulta no dobro do esperado, trazendo mais uma evidência da ocorrência da dissociação eletrolítica. Rigorosamente falando, Δt só é o dobro mesmo do esperado para soluções bem diluídas ($\sim 0,1$ mol / 1000 g H₂O); quando a solução é mais concentrada, ele dá um valor intermediário entre o Δt esperado e o seu dobro, permitindo calcular o grau de dissociação.

2. PRÉ-EXERCÍCIOS DE LABORATÓRIO (PEL)

- Dê alguns exemplos de eletrólitos fortes e fracos não citados neste roteiro.
- Indique algumas substâncias iônicas que não conduzem eletricidade (não citadas neste roteiro).
- Faça a previsão da condutividade das substâncias a seguir, justificando suas respostas: água pura; soluções aquosas de cloreto de sódio, sacarose, álcool etílico, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, amônia e ácido acético; acetato de amônio no estado sólido e no estado fundido (sem água).
- Você acha que o ácido acético anidro (sem água) conduz bem a eletricidade ou não? O que você espera que aconteça quando acrescentar água ao ácido acético?
- Por que neste experimento foi escolhido o acetato de amônio para verificação da condutividade de uma substância iônica no estado sólido e no estado fundido (sem água)?
- Na titulação de uma solução de hidróxido de bário com uma solução de ácido sulfúrico, as lâmpadas voltarão a acender se você continuar a adicionar ácido sulfúrico após o ponto de equivalência? Por quê? Neste mesmo experimento, o que você acha que aconteceria com o brilho das lâmpadas se ao invés de Ba(OH)₂ você tivesse usado NaOH?
- Por que no experimento de abaixamento do ponto de fusão o valor de Δt de soluções bem diluídas de sulfato de sódio tem aproximadamente o triplo do valor esperado?
- Ainda com relação ao experimento de abaixamento do ponto de fusão, o que você espera que ocorra com o valor de Δt de uma solução de: 1) HCl 2) CH₃COOH 3) NaOH 4) CaCl₂. Por quê?

Poste no Stoa as respostas dos Pré-Exercícios de Laboratório, os fluxogramas do experimento (procedimento e cálculos) e os principais dados das FISPQ dos reagentes. Esteja sempre atento. Antes de começar o experimento, apresente seu caderno de laboratório.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Condutividade de eletrólitos

O aparelho a ser utilizado está esquematizado na figura 1.

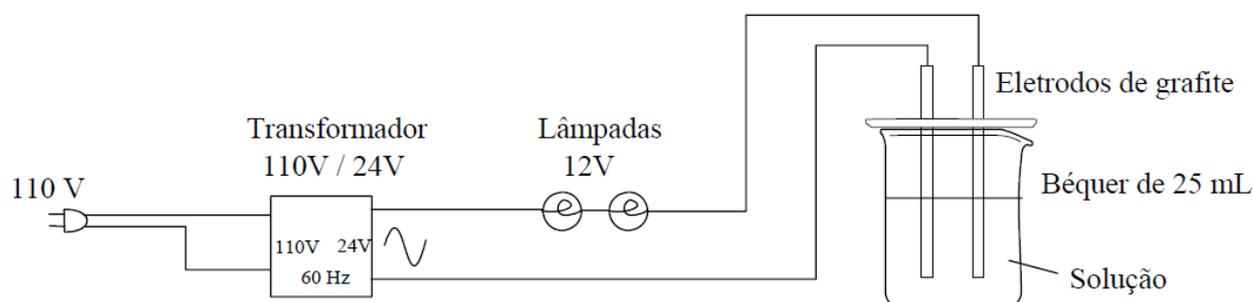


Figura 1. Aparelhagem para verificação da condutividade de soluções.

Os eletrodos são montados em um suporte isolante para mantê-los em distância constante um do outro, porque a intensidade da corrente elétrica em uma solução é tanto maior quanto menor for a distância entre os eletrodos e quanto maior for a área (submersa) dos eletrodos. Para fazer boas comparações, portanto, os diferentes líquidos devem estar na mesma altura no béquer, e o suporte isolante deve ser encostado no topo do béquer (ou os eletrodos devem ir até o fundo do béquer).

Para se convencer da importância disso você poderá fazer o seguinte experimento: quando estiver testando alguma solução condutora (com as lâmpadas acesas), vá retirando lentamente os eletrodos da solução e verifique o que acontece.

Se a solução no béquer não for condutora, as lâmpadas não se acendem. Com soluções condutoras, o brilho das lâmpadas será tanto mais intenso quanto maior a intensidade da corrente. Com eletrodos fixos e mergulhados até a mesma altura, o brilho das lâmpadas é função apenas da condutividade da solução (maior condutividade correspondendo a maior brilho).

Antes de fazer as medidas a seguir, verifique se seu aparelho está funcionando corretamente colocando em curto-circuito os dois eletrodos de grafite (use o fio apropriado para esse fim): as lâmpadas devem acender com forte brilho.

1. Água destilada: coloque 20 mL de água destilada no béquer de 25 mL, mergulhe os eletrodos e observe as lâmpadas. Anote o resultado.
2. Solução aquosa de NaCl: retire os eletrodos, dissolva 1,0 g de NaCl na água que está no béquer e verifique novamente sua condutividade. Anote.
3. Solução aquosa de sacarose: lave o béquer e os eletrodos de grafite. Prepare no béquer uma solução de 1,0 g de sacarose em 20 mL de água e verifique sua condutividade. Anote.
4. Solução aquosa de etanol: novamente lave o béquer e os eletrodos e prepare no béquer uma solução de 1,0 mL de álcool etílico em 20 mL de água, repetindo as operações anteriores.
5. Solução aquosa de NaOH: proceda da mesma forma com uma solução de 1,0 g de NaOH em 20 mL de água. CUIDADO, NaOH é muito cáustico, evite contato com a pele.
6. Solução aquosa de HCl: repita o procedimento para uma solução de 1,0 mL de HCl concentrado em 20 mL de água. CUIDADO, o HCl concentrado desprende gases tóxicos (HCl gasoso); trabalhe na capela, e utilize pró-pipeta.
7. Solução aquosa de amônia: após lavar o béquer e os eletrodos, coloque no béquer 15 mL de água. Mergulhe os eletrodos, junte 1 mL de solução concentrada de hidróxido de amônio, agite e verifique a condutividade. Junte mais 5 mL da solução concentrada de hidróxido de amônio e verifique novamente a condutividade. CUIDADO, a solução concentrada de hidróxido de amônio

(ou amônia, como é freqüentemente chamada) desprende o gás NH_3 , muito irritante e até sufocante. Trabalhe na capela e use pró-pipeta.

8. Ácido acético: seque bem o béquer e os eletrodos antes de iniciar. Coloque 10 mL de ácido acético glacial no béquer e introduza os eletrodos. Observe as lâmpadas. Vá juntando água aos poucos ao béquer, agitando e observando o que ocorre com as lâmpadas. Anote cuidadosamente suas observações.

9. NH_4OAc sólido e NH_4OAc fundido: coloque acetato de amônio sólido em um cadinho de porcelana limpo e seco, posicionado sobre um triângulo de porcelana em um tripé de ferro. Introduza os eletrodos no cadinho e observe as lâmpadas; aqueça aos poucos com um bico de Bunsen: use chama pequena e segure o bico de Bunsen com a mão, colocando a chama em contato com o cadinho por alguns segundos e retirando em seguida; vá repetindo essa operação até que o sólido se funda, sempre observando as lâmpadas. CUIDADO para evitar queimaduras. Retire os eletrodos de dentro do cadinho enquanto o sólido estiver ainda fundido (Para lavar o material depois deste experimento, espere que ele esfrie até a temperatura ambiente!!).

3.2 Crioscopia

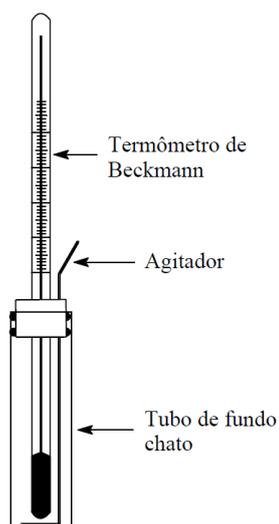


Figura 2. Aparelho para crioscopia.

O aparelho apropriado está esquematizado na figura 2. Solicite ajuda do técnico, dos professores ou dos monitores para operá-lo. O termômetro é de grande precisão, graduado em $0,01\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo a leitura estimada de milésimos de grau. Trata-se de uma versão moderna do termômetro de Beckmann, já previamente calibrado. No entanto, podem ocorrer pequenas diferenças, de forma que é necessário medir o ponto de fusão da água pura para calibrar o termômetro.

Coloque 25,00 mL de água destilada no tubo (medindo com uma pipeta volumétrica) e monte o aparelho colocando o termômetro e o agitador no lugar.

Prepare um banho refrigerante colocando álcool em um béquer e juntando pequenos pedaços de gelo seco (cuidado, não pegue gelo seco com a mão, use a pinça), aos poucos, para evitar que o álcool se derrame sobre a mesa. Verifique a temperatura do banho com o termômetro comum ou com o termômetro para baixas temperaturas. Quando a temperatura estiver entre $-4\text{ }^\circ\text{C}$ e $-6\text{ }^\circ\text{C}$, estará pronto para usar. Durante as operações subsequentes, verifique ocasionalmente a temperatura do banho; mantenha-a mais ou menos constante pela adição de pequenos pedaços de gelo seco.

Mergulhe o tubo de seu aparelho nesse banho e inicie a agitação (é preciso agitar constantemente daqui em diante). Observe a coluna de mercúrio do termômetro de Beckmann; ela descerá lentamente até atingir a escala. Se o seu banho não estiver frio demais, a descida será ainda um pouco lenta, mas continuará descendo até bem abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, geralmente descendo até sair fora da escala, devido ao fenômeno do super-resfriamento: a água continua líquida mesmo resfriada a uma temperatura abaixo de seu ponto de fusão.

Seja paciente: continue agitando e observando cuidadosamente o termômetro de Beckmann; num certo momento, sem nenhum aviso prévio, o processo de cristalização da água se iniciará e a temperatura subirá muito rapidamente, parando no valor que corresponde ao ponto de fusão da água. A temperatura deverá agora ficar estável nesse ponto por muito tempo, mas você deve fazer a leitura logo que estiver certo de que a temperatura está estável, e retirar em seguida o tubo do banho para evitar a cristalização de grandes quantidades de água (isto é particularmente importante para as soluções, pois o processo de cristalização pode alterar a concentração da solução).

A leitura da temperatura referida acima deve ser feita com auxílio da lupa, e você deve esforçar-se para ler os milésimos de grau o mais corretamente possível. Devido a erros de calibração, etc., esse ponto de fusão da água pode ser até uns 2-3 centésimos de grau acima ou abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anote esse valor cuidadosamente.

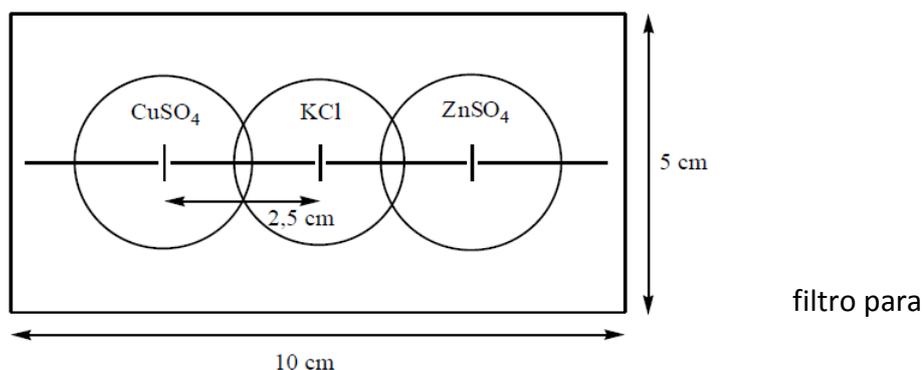
Aqueça o tubo com o calor de suas mãos para fundir o gelo que se formou. Em uma balança analítica pese, sobre papel manteiga, aproximadamente 0,15 g de cloreto de sódio (leia e anote o peso exato, com as quatro casas decimais); retire a tampa com o termômetro e o agitador evitando perder água (por quê?), transfira o cloreto de sódio para dentro do tubo (não deixe cair nas paredes), recoloque tudo no lugar e agite até que o sal se dissolva completamente.

Mergulhe o tubo no banho novamente, e repita todo o processo para determinar o ponto de fusão. Deve novamente ocorrer super-resfriamento, e depois a temperatura subirá rapidamente, estabilizando-se no ponto de fusão da solução. Leia e anote com cuidado. Após essas operações o aparelho deverá ser lavado e secado.

O mesmo procedimento deve ser seguido para medir o abaixamento do ponto de fusão para uma solução (sempre contendo 25,00 mL de água) contendo cerca de 0,9 g de glicose, e novamente para uma solução contendo cerca de 0,6 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Se houver tempo)

3.3 Construção e Determinação da F.E.M. da Pilha de Daniel

Recorte um pedaço de papel de filtro medindo 10 x 5 cm e faça marcas com lápis como mostrado na figura 3. Coloque sobre a placa de vidro.



Limpe as plaquinhas de zinco e de cobre com bombril e lave com água destilada. Pingue solução de CuSO_4 1,0 mol/L na marca da esquerda e solução de ZnSO_4 na marca da direita, colocando em seguida as plaquinhas metálicas sobre as respectivas soluções. Pingue agora

na marca central a solução 1,0 mol/L de KCl (ponte salina) de forma que sua mancha toque as duas outras soluções, como mostrado no desenho.

Meça então, com o multímetro, a diferença de potencial entre as duas placas e anote (ligue o pólo positivo do instrumento ao eletrodo de cobre).

Às vezes, mesmo com muito cuidado, as soluções secam um pouco e impedem um bom contato da placa metálica com a solução, o que pode causar medidas erradas. É aconselhável que, enquanto um dos membros do grupo segura os terminais do multímetro em posição (encostados nas plaquinhas metálicas, com uma regular pressão), outro membro pingue mais um pouco das soluções de CuSO_4 e de ZnSO_4 , bem encostado nas plaquinhas, observando o instrumento para ver se a voltagem não se eleva um pouco.

Observação: desde o momento em que você começa a pingar soluções no papel, o restante das operações deve ser feito com certa rapidez para que as soluções não sequem muito, alterando as concentrações e introduzindo erros. Planeje tudo com cuidado. Não mova o papel de filtro sobre a placa (para evitar que uma solução misture-se com a outra).

3.4 Corrosão do Ferro e Proteção Catódica

Uma das formas de proteger um metal contra a corrosão consiste na chamada proteção catódica. Nesta, o metal é ligado a um outro, menos nobre, chamado de ânodo de sacrifício, no qual as reações eletródicas ocorrerão preferencialmente, deixando o metal de interesse praticamente imune à corrosão até que o ânodo de sacrifício seja totalmente consumido.

Nesta parte do experimento, você verificará a corrosão do ferro em um meio agressivo e o efeito exercido por vários metais neste processo.

Lixe muito bem 3 pregos até que estejam sem vestígio de ferrugem (óxido de ferro). Em um dos pregos, enrole um pedaço de fita de magnésio, de cerca de 2 cm de comprimento. Enrole em outro prego um fio de cobre previamente lixado. Faça com que os contatos entre os metais sejam os melhores possíveis. Coloque os 3 pregos em 3 placas de Petri, separadamente, e cubra cada um deles com uma solução de corrosão já preparada (a partir de 150 mL de HCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, 8 mL de H_2O_2 3% e 5 mL de KSCN 1 mol.L^{-1}). Observe o que ocorre em cada caso, após algum tempo, sem agitar o sistema. Para o relatório, tente explicar suas observações em termos das reações químicas envolvidas em cada uma das três placas de Petri. Escreva claramente as equações químicas que representam estes processos, na forma iônica.

3.5 Confeção de Circuitos Impressos

Limpe, com água e sabão, uma placa de fenolite recoberta por cobre e enxugue-a.

Pinte com caneta apropriada (tinta que não se dissolve na água) as regiões onde deseja que o cobre permaneça.

Mergulhe a placa em uma solução preparada, em um béquer de 100 mL, pela mistura de 10 mL de água oxigenada a 20 volumes com 5 mL de solução 2 mol.L^{-1} de ácido clorídrico. Deixe durante 15 a 20 minutos, agitando freqüentemente. Faça observações periódicas, anotando-as em seu caderno de laboratório.

Após todo o cobre exposto ter sido removido, retire a placa e lave-a com água corrente. A tinta pode ser removida com palha de aço.

Reserve a solução resultante deste processo de descobreação para o ensaio seguinte.

3.6 Recuperação de Cobre de Soluções

Este ensaio ilustra um importante processo industrial de recuperação de cobre de soluções diluídas. Ferro metálico (na prática, sucata de ferro) é utilizado para deslocar o cobre das soluções.

Coloque um bastão de vidro na solução obtida no ensaio realizado em 3.4 e aqueça até não observar mais saída de gás. Após esfriar um pouco, coloque alguns pregos de ferro lixados na

solução. Agite esporadicamente até a solução sobrenadante não apresentar mais a coloração característica de íons de cobre(II).

Coloque o cobre recuperado e os restos de pregos nos recipientes apropriados. Não os jogue na pia.

4. DICAS PARA O TRATAMENTO DOS DADOS

Nesta seção apenas daremos um exemplo de como podemos usar o resultado de uma das medidas para tirar conclusões a respeito da dissociação eletrolítica.

Em um experimento real foram feitas as seguintes medidas:

- ponto de fusão da água: +0,02°C
 - (a 25 mL de água adicionou-se 0,1439 g de NaCl) ponto de fusão desta solução: - 0,35°C
- O que se pode concluir daí?

1. O abaixamento do ponto de fusão (Δt) foi de 0,37 °C (por quê?).

2. A concentração da solução de NaCl (MM = 58,443) era:

$$c = 0,09848 \text{ mols de NaCl} / 1000 \text{ g de H}_2\text{O}$$

3. Se o cloreto de sódio não se dissociasse, o abaixamento do ponto de fusão Δt_{nd} deveria ser de:

$$\Delta t_{nd} = c \times K_f = 0,09848 \times 1,86 = 0,183 \text{ °C}$$

4. Dividindo o abaixamento do ponto de fusão medido pelo valor calculado como se o NaCl não se dissociasse obtemos:

$$\frac{\Delta t}{\Delta t_{nd}} = \frac{0,37}{0,183} = 2,02$$

E aí temos uma evidência de que cada mol de NaCl produziu 2 mols de partículas em solução.

Fazendo um cálculo semelhante para a solução de glicose e para a solução de cloreto de bário, você pode verificar se a crioscopia confirma seu conhecimento sobre a dissociação eletrolítica dessas substâncias.

Constantes crioscópicas (K_f) para vários solventes

Solvente	K_f	p.f. (°C)
Acetona	2,40	-94,6
Ácido acético	3,90	+16,6
Água	1,86	0,00
Anilina	5,87	-5,98
Benzeno	5,12	+5,5
Benzofenona	9,8	+48,5
Benzonitrila	5,34	-12,8
Borneol	35,8	+204
D-(+)-Cânfora	39,7	+178,8
Ciclo-hexano	20,0	+6,5
Ciclo-hexanol	39,3	+25,2
Cloreto de antimônio III	17,95	+73,4
Dimetil sulfóxido	4,07	+18,5
1,4-Dioxano	4,63	+11,7
Éter etílico	1,79	-116,3
Fenol	7,40	+40,9
Formamida	3,85	+2,6
Hexametilfosforamida	6,93	+7,2
Naftaleno	6,94	+80,2
Nitrobenzeno	6,852	+5,8
Piridina	4,75	-41,6
Tetracloroeto de carbono	29,8	-23
Trifenilmetano	12,45	+93,4
p-Xileno	4,3	+13,3

Referências bibliográficas

1. CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. *Fundamentos de Química Experimental*. Capítulo 6. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 10 – pH: indicadores e soluções tampão

1. INTRODUÇÃO

Neste experimento você medirá valores de pH de várias soluções aquosas, utilizando indicadores e um instrumento denominado pHmetro.

A medida do pH de uma solução é o processo mais comum para se determinar a acidez ou basicidade de um meio aquoso, mas o conceito de pH não é tão simples como parece. O pH pode ser definido como $-\log(a_{H^+})$, ou seja, o pH é inversamente proporcional à atividade dos íons hidrogênio. A atividade é o teor de íons H^+ efetivamente dissociados. Porém, em soluções diluídas ($\approx 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ou menos) pode-se considerar a atividade aproximadamente igual à concentração de H^+ . Portanto, a definição fica, aproximadamente, como: $pH = -\log [H^+]$. Teoricamente, a escala útil de pH em solução aquosa é de 1 a 14.

pHmetro

O pHmetro é um aparelho capaz de realizar medidas elétricas, possuindo um tipo especial de *eletrodo* apropriado para mergulhar em soluções aquosas. Após *calibrar* o aparelho, mergulha-se o eletrodo em uma solução de pH desconhecido e o aparelho fará todas as conversões necessárias, fornecendo o pH da solução como leitura direta em um instrumento de ponteiro (analogico) ou em um mostrador digital.

Existem diferentes tipos de eletrodos (tanto indicadores como de referência) e você aprenderá mais tarde em seu curso de química como eles são construídos e como funcionam, assunto fora de nossos objetivos presentes. Você deve, no entanto, saber que esses eletrodos são peças de vidro complexas e muito delicadas, contendo soluções (tipo solução de KCl, de calomelano, etc.), condutores metálicos, membranas muito frágeis de vidro poroso, e devem ser mantidos sempre mergulhados em líquidos apropriados.

Na verdade, para medir o pH são necessários dois eletrodos (indicador + referência), mas os dois são geralmente combinados em uma única peça. Apenas a título de exemplo, damos na Figura 1 um esquema de um certo tipo de eletrodo (combinado).

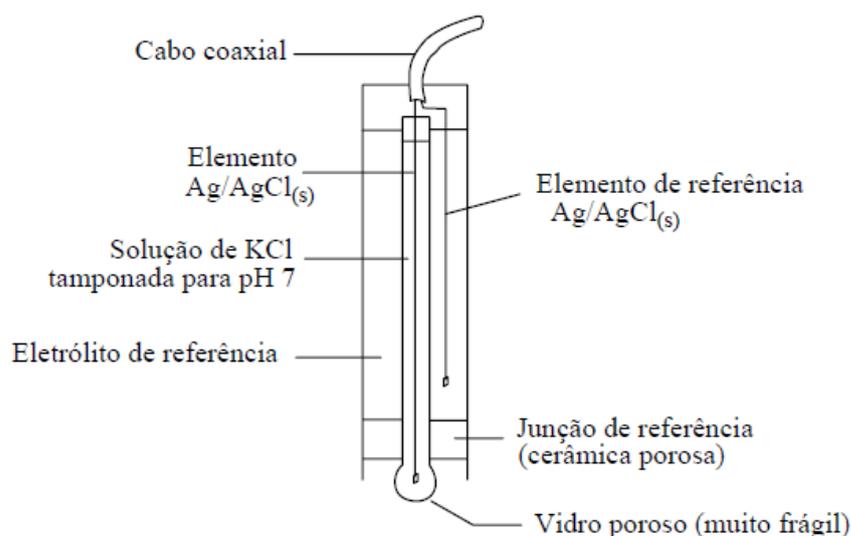


Figura 1. Exemplo de eletrodo combinado para medir pH.

A *calibração* do pHmetro é feita mergulhando seu eletrodo em uma solução de pH bem determinado e ajustando os botões apropriados (ou teclas); em geral são necessárias duas soluções, de pH diferentes, para calibrar o aparelho (alguns pHmetros calibram-se com apenas

uma solução, e outros requerem três soluções diferentes). Uma discussão detalhada desses procedimentos (que, por sinal, variam de um aparelho para outro) está também além de nossos objetivos.

As soluções usadas para calibrar os pHmetros precisam ter o seu pH bem determinado e constante. Mais adiante você vai ver que isso se consegue com soluções reguladoras, usualmente chamadas de tampões (“buffer”, em inglês).

Você deve também considerar que a temperatura afeta as medidas de pH. Por isso os pHmetros costumam ter compensação para a temperatura; em aparelhos mais sofisticados, a compensação é automática (o próprio aparelho mede a temperatura e corrige a leitura de acordo com o valor medido), mas em aparelhos mais simples, você tem que ajustar manualmente o botão correspondente para o valor apropriado.

Cuidados com o manejo do pHmetro

Inicialmente vamos repetir que os pHmetros e seus eletrodos são construídos em grande variedade de tipos, cada um com características próprias. Nenhum pHmetro dará leituras corretas de pH se as instruções correspondentes para calibração e uso não forem seguidas ao pé da letra.

Se você tiver que operar um pHmetro que ainda não conhece, e não há ninguém que possa instruí-lo, é imperativo ler as instruções no manual do instrumento antes de utilizá-lo. Atitudes tipo “este aparelho é parecido com aquele que já conheço, então deve poder ser operado do mesmo jeito” têm alta probabilidade de resultar em becos sem saída, com resultados experimentais de má qualidade.

Os cuidados que mencionaremos aqui são apenas aqueles de caráter geral, que servirão para praticamente qualquer instrumento.

1. Os eletrodos são muito sensíveis e devem ser manejados com extremo cuidado. Eles não suportam choques. A membrana de vidro poroso quebra-se ou sofre arranhaduras com facilidade, o que danifica o eletrodo.

2. Sempre mantenha o eletrodo preso em seu suporte.

3. Não deixe o eletrodo exposto ao ar por longos períodos. Ele deve ser sempre mantido mergulhado em alguma solução para manter sua membrana sensora hidratada.

4. Para transferir o eletrodo de uma solução para outra, é necessário lavá-lo. Proceda da seguinte forma: levante o suporte do eletrodo para retirá-lo da solução em que está; remova o recipiente da solução e coloque em baixo do eletrodo um béquer vazio (cuidado para não bater no eletrodo); lave o eletrodo jogando água destilada (ou, melhor, água desionizada) com uma pisseta (a água que escorre é recolhida no béquer); enxugue o eletrodo delicadamente com papel higiênico macio; coloque a outra solução sob o eletrodo; abaixe o eletrodo pelo suporte (cuidado para não bater na borda ou no fundo do recipiente), mergulhando-o na nova solução.

5. Se estiver utilizando agitação magnética, cuide para evitar que o agitador se choque com o eletrodo.

6. Eletrodos combinados devem estar com os dois pontos de contato mergulhados, isto é, o bulbo da extremidade (sensível ao pH) e a cerâmica porosa (contato com o eletrodo de referência) devem estar ambos mergulhados na solução (*qualquer* solução, de calibração, de teste, de armazenamento).

7. Após utilizar, não deixe o eletrodo mergulhado na solução que você testou; remova, lave como já explicado e volte a colocá-lo na solução de armazenamento ou em água destilada.

*Todos os eletrodos precisam ser conservados em soluções de armazenamento, que podem ser soluções 2 mol/L de KCl, ou 10 % KNO₃, etc. Alguns tipos, porém, não podem passar diretamente da solução de armazenamento para as soluções de calibração ou de teste, mas devem antes ficar mergulhados em água pura por um longo tempo (até 1 hora); entre medidas, estes devem ser mergulhados em água, por razões óbvias.

8. Não molhe a parte superior do eletrodo.
9. Ao ligar o instrumento, dê-lhe alguns minutos para estabilizar antes de iniciar qualquer operação.
10. Não se esqueça da necessidade de calibração.
11. Ao ler um instrumento de ponteiro, tome cuidado com o erro de paralaxe. A maioria dos instrumentos analógicos tem um espelho por trás do ponteiro. Você deve olhar de uma posição tal que o ponteiro coincida com sua imagem no espelho (fica mais fácil se você usar apenas um olho para ler).

Indicadores

Indicadores são geralmente ácidos ou bases orgânicos fracos que possuem a propriedade de ter uma cor na sua forma não ionizada e *outra* cor na sua forma ionizada. Corantes orgânicos (indicadores ou não) têm estrutura geralmente complexa, porque é necessário haver muitas duplas ligações (C = C, C = O, N = N, etc.) *conjugadas* para que uma molécula possa absorver luz visível (e assim apresentar-se colorida). Como exemplo, considere a fenolftaleína:

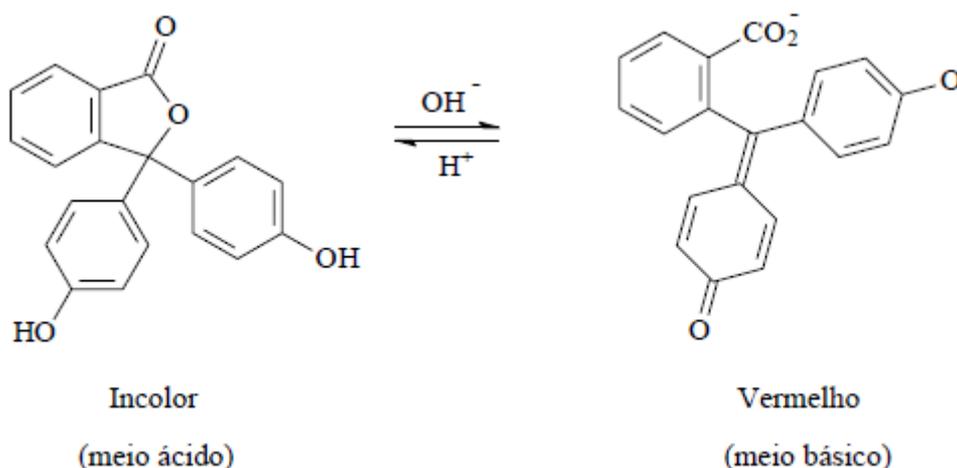


Figura 2. Fenolftaleína.

Observe como, na forma incolor, as ligações duplas de cada anel **não** estão *conjugadas* com as duplas dos outros anéis, mas na forma vermelha há conjugação entre todas as duplas (se você não sabe, informe-se em um livro de Química Orgânica o que são duplas conjugadas).

O indicador alaranjado de metila (também chamado de heliantina) tem as seguintes estruturas:

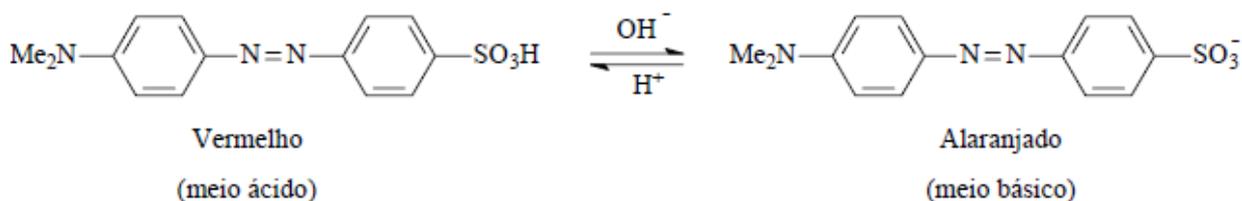
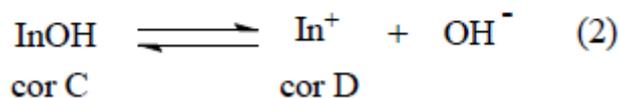
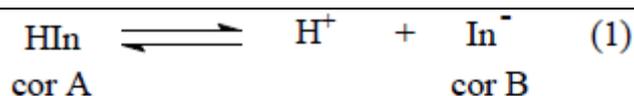


Figura 3. Alaranjado de metila

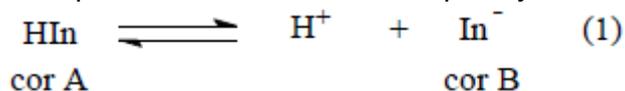
Note que, confirmando o que foi dito acima, neste caso ambas as estruturas têm muitas duplas conjugadas, e ambas as formas são coloridas.

Devido à complexidade dessas fórmulas, é comum que se evite escrevê-las inteiras quando se estudam os indicadores, preferindo-se representar de maneira abreviada (HI para indicadores que são ácidos e IOH para indicadores que são bases).

As equações ficam então com o seguinte aspecto:



A cor apresentada pelo indicador depende da concentração de íons H^+ presentes na solução. Tomemos como exemplo o caso de um indicador que seja um ácido orgânico fraco:



Em solução ácida (grande concentração de H^+) o equilíbrio está deslocado para a esquerda: a concentração de HIn é alta e a concentração de In^- é baixa, resultando na cor A. Se formos adicionando base a essa solução, a concentração de H^+ vai sendo reduzida e o equilíbrio vai sendo deslocado para a direita, fazendo com que finalmente comece a predominar a cor B. Este assunto, que parece muito simples, costuma trazer mais confusão do que o estudante espera.

É recomendável que você tente escrever a equação (1) sem olhar para o texto, colocando as cores e tentando concluir qual cor predominará em solução ácida e em solução básica, conferindo depois suas conclusões com o texto acima.

Observe agora um aspecto de importância fundamental: para mudar de cor, o indicador *precisa reagir com íons H^+* , ou então alguma base *tem que retirar íons H^+ do indicador*. Ora, isso significa que, para indicar qual o pH da solução, o *indicador introduz uma pequena variação desse mesmo pH*. Por isso é importante que a quantidade de indicador utilizada seja bem pequena (isto é, precisamos de indicadores que sejam fortemente coloridos) para que a modificação introduzida pelo indicador possa ser considerada desprezível.

*Isto é muito comum em medidas experimentais: para medir alguma coisa, o instrumento tem que interferir com o sistema, introduzindo modificações que prejudicam a própria medida que ele faz. Ao medir o diâmetro de um cilindro com o paquímetro, por exemplo, o aperto do paquímetro contra o cilindro altera seu diâmetro; ao medir uma voltagem com um galvanômetro, o galvanômetro consome uma pequena corrente elétrica, alterando o valor da voltagem que está sendo medida. A solução para esse problema é manter o erro introduzido pelo instrumento *abaixo* da precisão que se pretende.

A variação da cor de um indicador que corresponde a um meio ácido para a cor que corresponde a um meio básico não é brusca, mas ocorre num certo intervalo de pH (geralmente 1 a 2 unidades) denominado *zona de viragem* ou *zona de transição*. A tabela 1 mostra alguns indicadores que você vai usar neste experimento e suas correspondentes zonas de viragem.

Tabela 1. Indicadores.

Nome do indicador	intervalo de pH (zona de transição)	Mudança de cor
Violeta de metila	0,1 - 1,5	amarelo a azul
Violeta de metila	1,5 - 3,2	azul a violeta
Alaranjado de metila	3,1 - 4,4	vermelho a alaranjado
Vermelho de metila	4,2 - 6,3	vermelho a amarelo
Azul de bromotimol	6,0 - 7,6	amarelo a azul
Vermelho de cresol	6,8 - 8,4	amarelo a vermelho
Fenolftaleína	8,2 - 10,0	incolor a vermelho
Amarelo de alizarina	10.1 - 12.1	amarelo a lilás

No experimento que você vai realizar você poderá observar ainda que alguns indicadores, como a fenolftaleína e o violeta de metila, quando em solução *fortemente* alcalina, podem perder sua cor após algum tempo.

Tomemos como exemplo a fenolftaleína; ao ser adicionada a uma solução de NaOH 1 mol/L ela fica vermelha no momento da adição, mas rapidamente torna-se incolor, porque sofre a seguinte transformação:

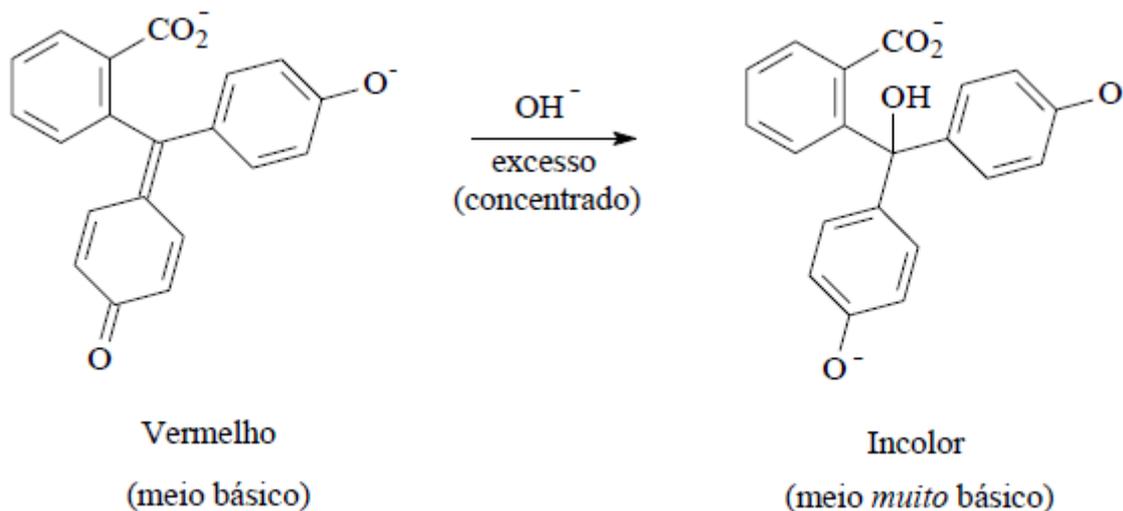


Figura 4. Fenolftaleína em meio fortemente básico

Essa transformação é reversível; basta adicionar um pouco de ácido (em quantidade apenas suficiente para deixar a solução *menos* alcalina, mas sem deixá-la ácida) para que a fenolftaleína volte a ficar vermelha.

Em solução de NaOH 0,1 mol/L essa transformação já é bem mais lenta, ou pode até não ocorrer durante o tempo de seu experimento; o violeta de metila, porém, é mais sensível e descolorará bem rápido, mesmo com a solução a 0,1 mol/L de NaOH. Além disso, essa descoloração do violeta de metila não é tão facilmente reversível como a descoloração da fenolftaleína. A fórmula do violeta de metila* está representada a seguir; você pode imaginar o que ocorre na reação deste indicador com NaOH concentrado para deixá-lo incolor?

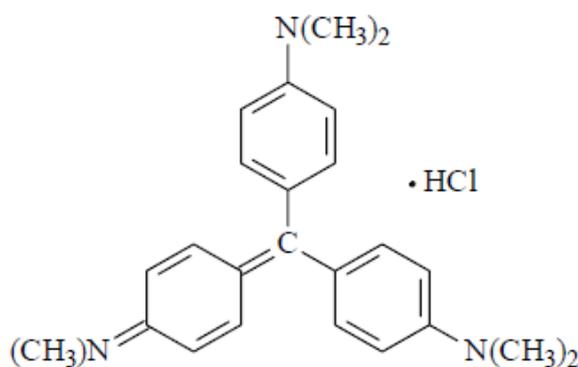


Figura 5. Violeta de metila

*Existem três substâncias de estrutura muito semelhante, chamadas, em inglês, de “*tetramethyl pararosanilin*”, “*pentamethyl pararosanilin*”, e “*hexamethyl pararosanilin*”, cujas fórmulas empíricas correspondentes são $C_{23}H_{26}N_3Cl$, $C_{24}H_{28}N_3Cl$ e $C_{25}H_{30}N_3Cl$. Você pode sugerir quais as estruturas correspondentes? A estrutura apresentada no texto corresponde à segunda fórmula e é aquela normalmente associada com o nome de *violeta de metila*, indicador. A terceira fórmula (C_{25}) é mais comumente chamada de *crystal violet* ou *violeta de genciana*. No entanto esses nomes às vezes são também aplicados a misturas, não sendo muito recomendável tirar conclusões sobre as estruturas baseando-se apenas nesses nomes comuns.

Como já mencionado, os indicadores podem ser usados tanto em solução como impregnados em papel. Quando estão em papel, para verificar a “acidez” de uma solução podemos mergulhar a tira de papel na solução (retirando outra vez em seguida) ou podemos pingar uma gota da solução no papel (este método não é muito apropriado para trabalhos quantitativos, principalmente os de maior precisão, que não permitem que a gente saia por aí perdendo gotas das soluções).

O papel indicador mais comum é o papel de tornassol, que contém somente um indicador e permite apenas verificar se uma solução é ácida ou básica, sem nenhuma indicação quantitativa de acidez ou basicidade.

Tanto em solução como em papel, os indicadores podem ser usados na forma de *misturas* de vários indicadores, que adquirem várias colorações diferentes conforme o pH, permitindo uma avaliação bastante razoável do pH de uma solução.

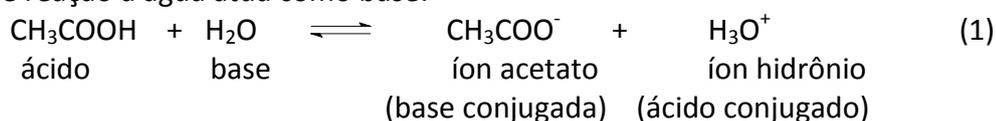
Os papéis com vários indicadores são chamados de papéis indicadores universais. Os mais eficientes são compostos de vários (geralmente 4, às vezes 6) quadradinhos de papel presos na ponta de uma tira plástica; cada quadradinho é impregnado com uma mistura diferente de indicadores. Ao mergulhar a tira numa solução, cada quadradinho adquire uma cor diferente e, comparando a combinação de cores com uma referência impressa, podemos avaliar o pH da solução com precisão de 1 unidade (este é o tipo mais comum), ou 0,5 ou até 0,2 unidades de pH.

Equilíbrio ácido-base e sistema tampão

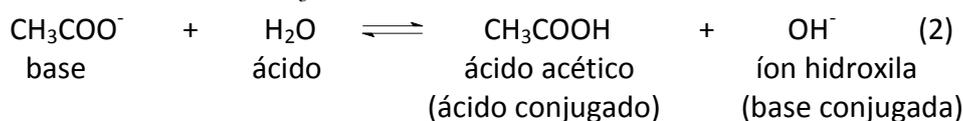
Teoria ácido-base de Bronsted e Lowry

Dentre as diversas teorias sobre os aspectos químicos de ácidos e bases, a que é mais adequada para o estudo de sistema tampão é a **teoria de Brønsted e Lowry** (B&L). Esta teoria estabelece que um ácido é um doador de próton, e uma base é um receptor de próton. *Exemplos:*

- 1) O ácido acético pode doar prótons à água e a outros compostos, portanto é um ácido. Na seguinte reação a água atua como base:



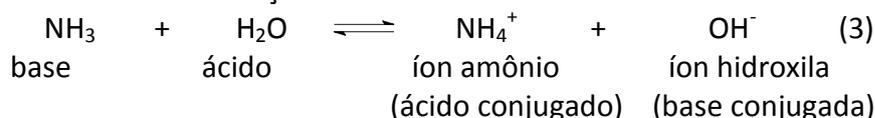
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (1a)$$



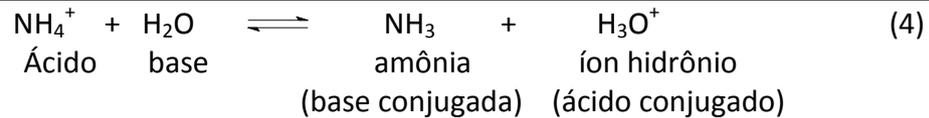
$$K_{b \text{ íon acetato}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a \text{ ácido acético}}} = 5,5 \times 10^{-10} \quad (2a) \quad K_{b \text{ íon acetato}}$$

$$= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,5 \times 10^{-10} \quad (2b)$$

- 2) A amônia pode aceitar prótons da água ou de outros compostos, portanto é uma base. A água atua como ácido nesta reação:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (3a)$$



$$K_{a \text{ íon amônio}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{b \text{ amônia}}} = 5,5 \times 10^{-10} \quad (4a)$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (4b)$$

Sistema Tampão

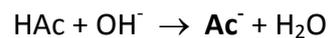
Em geral, um sistema tampão consiste de um ácido fraco e sua base conjugada ou de uma base fraca e seu ácido conjugado, por exemplo, ácido acético (ácido fraco) e íon acetato (base conjugada) ou amônia (base fraca) e íon amônio (ácido fraco). Isto é o mesmo que dizer que o tampão é constituído de: ácido acético e o sal acetato de sódio ou amônia e seu sal cloreto de amônio.

Tampão $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (HAc/Ac⁻)

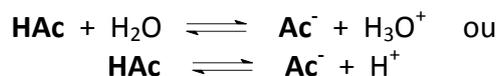
Como normalmente se obtém o tampão HAc/Ac⁻?

Para simplificar utilizaremos $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{HAc}$ e $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{Ac}^-$

Inicialmente, ocorre a reação do ácido acético, HAc, com a base OH⁻ produzindo íon acetato Ac⁻, uma base fraca.



E então acrescenta-se um excesso de **HAc** para obter o par base fraca (**Ac⁻**) e ácido fraco (HAc), pH ~5.



Ao se adicionar um ácido H⁺, este é consumido pela alta concentração da base fraca (**Ac⁻**), formando **HAc** um ácido fraco, desta forma [H⁺] varia muito pouco e o pH não abaixa significativamente.

Por outro lado, ao se adicionar uma base OH⁻, este é consumido pela alta concentração do ácido fraco (**HAc**), formando **Ac⁻**, uma base fraca, desta forma [OH⁻] varia muito pouco e o pH não aumenta significativamente.

Cálculo de pH do tampão HAc/Ac⁻

A ionização do ácido acético é dada pela equação: $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$

$$\text{E a constante de ionização: } K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Uma solução tampão é formada pelo ácido fraco HAc e pela base fraca Ac⁻

$$\text{Portanto } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

Obtemos assim a equação conhecida como Henderson Hasselbach:

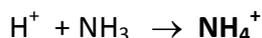
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

O sistema é considerado tampão se $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$

Tampão NH₃/NH₄⁺

Como se forma o tampão NH₃/NH₄⁺? Vimos no experimento anterior um exemplo de formação deste tampão.

Inicialmente, ocorre a reação do íon H⁺ do HCl com a base NH₃ produzindo íon amônio.



E então acrescenta-se um excesso de amônia para obter o par base fraca (NH₃) e ácido fraco (NH₄⁺), pH 9.



Ao se adicionar um ácido H⁺, este é consumido pela alta concentração da base fraca (NH₃), formando NH₄⁺ um ácido fraco, desta forma [H⁺] varia muito pouco e o pH não abaixa significativamente.

Por outro lado, ao se adicionar uma base OH⁻, este é consumido pela alta concentração do ácido fraco (NH₄⁺), formando NH₃, uma base fraca, desta forma [OH⁻] varia muito pouco e o pH não aumenta significativamente.

Cálculo de pH do tampão NH₃/NH₄⁺

A ionização da amônia é dada pela equação: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

E a constante de ionização: $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$

Uma solução tampão é formada pela base fraca NH₃ e pelo ácido fraco NH₄⁺

Portanto $[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ $-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

É a equação conhecida como Henderson Hasselbach: $p\text{OH} = pK_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$

O sistema é considerado tampão se $p\text{OH} = pK_b \pm 1$

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ $-\log K_w = -\log [\text{H}^+] + -\log [\text{OH}^-]$

$pK_w = \text{pH} + \text{pOH}$

$pK_w = 14$

$\text{pH} = pK_w - \text{pOH}$

2. PRÉ-EXERCÍCIOS DE LABORATÓRIO (PEL)

a. Calcule, usando regra de três, os volumes necessários para preparar, por diluição, 50,0 mL de soluções 0,0100 mol/L; 0,00100 mol/L e 0,000100 mol/L partindo de uma solução de HCl 0,100 mol/L.

b. Calcule, usando regra de três, os volumes necessários para preparar, por diluição, 50,0 mL de soluções 0,0100 mol/L; 0,00100 mol/L e 0,000100 mol/L partindo de uma solução de NaOH 0,100 mol/L.

c. Calcule o pH de todas as soluções propostas nos itens a e b, inclusive das soluções de partida.

d. Calcule, usando regra de três, o volume necessário para preparar 100 mL de uma solução 0,100 mol/L de ácido acético por diluição de uma solução 1,00 mol/L.

e. Consulte as faixas de pH de viragem e as respectivas cores dos indicadores usados neste experimento e descreva brevemente para que servem os indicadores em solução.

f. Calcule em que razão devem estar presentes ácido acético e acetato de sódio em uma solução para que seu pH seja 5, sabendo que o valor de K_a do CH₃COOH é $1,8 \times 10^{-5}$.

Poste no Stoa as respostas dos Pré-Exercícios de Laboratório, os fluxogramas do experimento (procedimento e cálculos) e os principais dados das FISPO dos reagentes. Esteja sempre atento. Antes de começar o experimento, apresente seu caderno de laboratório.

3. OBJETIVOS

Ao final do experimento, o aluno deverá ser capaz de:

- Medir o pH de soluções utilizando indicadores visuais ácido-base, papel indicador universal e pHmetro;
- Comparar os processos de medida de pH;
- Comparar a acidez ou a alcalinidade de diferentes soluções cotidianas;
- Compreender os fatores que afetam sistema tampão, capacidade tampão e pH de tampão.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo de soluções

a) Partindo de uma solução de HCl 0,100 mol/L prepare, por diluição, 50 mL de soluções: 0,0100 mol/L; 0,00100 mol/L e 0,000100 mol/L.

b) Partindo de uma solução de NaOH 0,100 mol/L prepare, por diluição, 50 mL de soluções: 0,0100 mol/L; 0,00100 mol/L e 0,000100 mol/L.

4.2 Preparo do indicador de repolho roxo

a) Pique cerca de cinco folhas de repolho roxo e coloque-as em um almofariz com pistilo;

b) Adicione etanol comercial sobre os pedaços de repolho roxo e macere bem;

c) Coe a amostra utilizando um funil de vidro e papel de filtro, recolhendo o filtrado em um béquer;

d) Transfira o extrato obtido para um frasco com conta-gotas e rotule.

4.3 Soluções de pH conhecido e indicadores

a) Violeta de metila

Prepare uma bateria com 8 tubos de ensaio e coloque 5 mL de cada uma das 8 soluções preparadas anteriormente (inclusive das soluções de HCl e de NaOH 0,100 mol/L). Adicione em todos eles uma gota do indicador violeta de metila. Numere os tubos de ensaio de acordo com o valor de pH da solução e o indicador utilizado. Exemplo: tubo **1v** = solução de HCl 0,100 mol/L + indicador violeta de metila. Observe as cores, anote na tabela e guarde essa bateria de tubos pois a mesma será usada como padrão para medida aproximada do pH de soluções.

b) Alaranjado de metila

Prepare uma bateria com 8 tubos de ensaio e coloque 5 mL de cada uma das 8 soluções preparadas anteriormente (inclusive das soluções de HCl e de NaOH 0,100 mol/L). Adicione em todos eles uma gota do indicador alaranjado de metila. Numere os tubos de ensaio de acordo com o valor de pH da solução e o indicador utilizado. Exemplo: tubo **1a** = solução de HCl 0,100 mol/L + indicador alaranjado de metila. Observe as cores, anote na tabela e guarde essa bateria de tubos pois a mesma será usada como padrão para medida aproximada do pH de soluções.

c) Azul de bromotimol

Prepare uma bateria com 8 tubos de ensaio e coloque 5 mL de cada uma das 8 soluções preparadas anteriormente (inclusive das soluções de HCl e de NaOH 0,100 mol/L). Adicione em todos eles uma gota do indicador azul de bromotimol. Numere os tubos de ensaio de acordo com o valor de pH da solução e o indicador utilizado. Exemplo: tubo **1ab** = solução de HCl 0,100 mol/L + indicador azul de bromotimol. Observe as cores, anote na tabela e guarde essa bateria de tubos pois a mesma será usada como padrão para medida aproximada do pH de soluções.

d) Fenolftaleína

Prepare uma bateria com 8 tubos de ensaio e coloque 5 mL de cada uma das 8 soluções preparadas anteriormente (inclusive das soluções de HCl e de NaOH 0,100 mol/L). Adicione em todos eles uma gota do indicador fenolftaleína. Numere os tubos de ensaio de acordo com o valor de pH da solução e o indicador utilizado. Exemplo: tubo **1f** = solução de HCl 0,100 mol/L + indicador fenolftaleína. Observe as cores, anote na tabela e guarde essa bateria de tubos pois a mesma será usada como padrão para medida aproximada do pH de soluções.

e) Extrato de repolho roxo

Prepare uma bateria com 8 tubos de ensaio e coloque 5 mL de cada uma das 8 soluções preparadas anteriormente (inclusive das soluções de HCl e de NaOH 0,100 mol/L). Adicione em todos eles uma gota do extrato de repolho roxo (se as cores ficarem muito fracas, adicione mais algumas gotas do extrato). Numere os tubos de ensaio de acordo com o valor de pH da solução e o indicador utilizado. Exemplo: tubo **1r** = solução de HCl 0,100 mol/L + extrato de repolho roxo. Observe as cores, anote na tabela e guarde essa bateria de tubos pois a mesma será usada como padrão para medida aproximada do pH de soluções.

Observação: Se houver tempo no final do experimento, repita os procedimentos com os indicadores: vermelho de metila (tubos de ensaio identificados com números de 1vm a 13vm), vermelho de cresol (tubos de ensaio identificados com números de 1vc a 13vc) e amarelo de alizarina R (tubos de ensaio identificados com números de 1al até 13al).

4.4 Medida do pH de soluções

4.4.2 Solução de ácido acético

a) Determine o pH das soluções ácidas e básicas preparadas nos itens 4.1 e 4.2 utilizando papel indicador universal. Para isto, introduza um bastão de vidro limpo na solução colocando a seguir a extremidade do bastão em contato com uma pequena tira de papel indicador. Verifique a cor produzida e o pH correspondente, comparando com a tabela de cores da embalagem do papel.

b) Meça o pH dessas mesmas soluções utilizando um pHmetro.

4.4.2 Solução de ácido acético

a) Prepare 100 mL de uma solução 0,100 mol/L de ácido acético por diluição de uma solução 1,00 mol/L.

b) Determine o pH da solução de ácido acético utilizando papel indicador universal. Para isto, introduza um bastão de vidro limpo na solução, colocando a seguir a extremidade do bastão em contato com uma pequena tira de papel indicador. Verifique a cor produzida e o pH correspondente, comparando com a tabela de cores da embalagem do papel.

c) Pegue alíquotas de 5 mL da solução de ácido acético e coloque em oito tubos de ensaio. Adicione em cada tubo uma gota de cada um dos indicadores usados anteriormente. Estime o pH por comparação com as cores das baterias das soluções de referência.

d) Meça o pH dessa mesma solução utilizando um pHmetro.

Se houver tempo, repita o mesmo procedimento com a base hidróxido de amônio 0,1 mol/L.

4.5. Sistemas tampão

a. Prepare 250 mL desta solução empregando como materiais de partida solução 1,0 mol/L de CH_3COONa e solução 1,0 mol/L de CH_3COOH . Verifique o pH da solução utilizando um pHmetro (*solicite auxílio do professor, do monitor ou do técnico*).

b. Pegue 2 béqueres colocando no primeiro 100 mL da solução tampão e no segundo 100 mL de água destilada.

- c. Escolha um indicador que possa mostrar se sua solução tampão (pH 5) (ou a água pura) está ou não se tornando mais *ácida* (o alaranjado de metila seria uma boa escolha?); adicionar a cada béquer 1 ou 2 gotas do indicador.
- d. Coloque 1 gota de HCl 0,100 mol/L no béquer contendo água; coloque outra gota de HCl 0,100 mol/L no béquer contendo solução tampão.
- e. Continue a adição de HCl, gota a gota, a cada béquer, até que um total de 20 gotas tenham sido adicionadas.
- f. Repita a operação com outros 2 béqueres, carregando novamente um com água e outro com solução tampão, e usando NaOH 0,100 mol/L ao invés de HCl 0,100 mol/L. Naturalmente, deve-se usar agora indicadores que possam mostrar se sua solução tampão (ou a água pura) está se tornando mais *alcalina* ou não (vermelho de cresol seria uma boa escolha?).
- g. Dilua uma amostra da solução tampão original com um volume igual de água e meça seu pH utilizando o pHmetro (*solicite auxílio do professor, do monitor ou do técnico*).

	Cor Indicador 1	Cor Indicador 2	pH
Tampão			
Água pura			
Tampão + HCl			
Água pura + HCl			
Tampão + NaOH			
Água pura + NaOH			

5. SUGESTÕES PARA ELABORAÇÃO DO RELATÓRIO

- a. Escreva as reações que ocorreram na formação do tampão. Calcule as concentrações de todas as espécies presentes na solução tampão preparada.
- b. Discuta os fatores que influenciam o pH e a capacidade tamponante de uma solução tampão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. *Fundamentos de Química Experimental*. Capítulo 6. São Paulo: EDUSP, 2004.
2. MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química: um curso universitário*, trad. 4ª Ed. americana. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

Fórmulas para cálculo do valor aproximado do pH de soluções

Ácido forte	$pH = -\log[\text{ácido}]$
Base forte	$pH = 14,00 + \log[\text{base}]$
Ácido fraco	$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log[\text{ácido}]$
Base fraca	$pH = 14,00 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log[\text{base}]$
Sal formado por ácido fraco e base forte	$pH = 7,00 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log[\text{sal}]$
Sais ácidos de um ácido dibásico	$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2 - \frac{1}{2} \log[\text{sal}] + \frac{1}{2} \log(K_1 + [\text{sal}])$
Solução tampão de ácido fraco com seu sal	$pH = pK_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$
Solução tampão de base fraca com seu sal	$pH = 14,00 - pK_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$
Para uma determinada substância	$pK_a + pK_b = 14,00$

Valores de pK_a a 25°C para algumas substâncias

Substância	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Ácido acético	4,76		
Ácido antranílico	2,09	4,79	
Ácido benzóico	4,20		
Ácido bórico	9,14	12,74	13,80
Ácido butírico	4,82		
Ácido carbônico	6,35	10,33	
Ácido cítrico	3,13	4,76	6,40
Ácido cloroacético	2,87		
Ácido 2-clorobenzóico	2,88		
Ácido 3-clorobenzóico	3,83		
Ácido dicloroacético	1,26		
Ácido fenilacético	4,31		
Ácido fluorídrico	3,25		
Ácido fórmico	3,75		
Ácido fosfórico	2,12	7,21	12,36
Ácido <i>o</i> -ftálico	2,95	5,41	
Ácido hipocloroso	7,51		
Ácido láctico	3,86		
Ácido maleico	1,91	6,33	
Ácido malônico	2,83	5,70	
Ácido nicotínico	4,85		
Ácido nitroacético	1,68		
Ácido 2-nitrobenzóico	2,18		
Ácido 3-nitrobenzóico	3,46		
Ácido 4-nitrobenzóico	3,44		
Ácido nitroso	3,35		
Ácido oxálico	1,23	4,19	
Ácido picrico	0,42 (18°C)		
Ácido propiônico	4,85		
Ácido salicílico	2,98	12,38	
Ácido succínico	4,16	5,61	
Ácido sulfídrico	7,05	12,92	
Ácido sulfúrico		1,92	
Ácido sulfuroso	1,90	7,21	
Ácido tartárico	3,04	4,37	
Ácido tereftálico	3,54	4,46	
Ácido tricloroacético	0,52		
Amônia	9,25		
Anilina	4,63		
Dietilamina	10,99		
Dimetilamina	10,73		
Etilamina	10,81		
Hidrazina	8,23		
Hidroxilamina	5,95		
Metilamina	10,66		
Piridina	5,17		
Trietilamina	10,76		
Trimetilamina	9,81		

Experimento 11 – Titulação de soluções

1. INTRODUÇÃO

No trabalho experimental em laboratórios de Química, seja na indústria ou na Universidade, frequentemente é necessário conhecer com precisão o valor da concentração de soluções aquosas de ácidos e/ou de bases. Uma opção importante nesses casos é a análise volumétrica.

A análise volumétrica, também conhecida como volumetria, corresponde a um conjunto de metodologias analíticas nas quais a quantidade de um constituinte de interesse (amostra) é determinada através da reação dessa espécie química com uma outra presente em uma solução (chamada solução padrão) cuja concentração é exatamente conhecida. Nesse processo, a amostra contendo a espécie de interesse recebe o nome de titulado, o reagente de concentração conhecida é denominado titulante e a operação de adição do titulante corresponde à titulação.

Pode-se determinar *quantidades de substâncias* desconhecidas, ou *concentrações* desconhecidas através de medida de *volumes*, fazendo reagir uma solução de concentração conhecida (padrão) com a amostra cuja concentração ou quantidade é desconhecida. Para que o desconhecido possa ser determinado é preciso ser possível reconhecer em que ponto a reação termina, e saber exatamente o volume da solução padrão que foi utilizado. Se conhecemos a concentração molar (mol/L) da solução padrão, sabemos que um volume (V) dessa solução contém uma quantidade do reagente em questão igual ao produto da concentração pelo volume; pela equação química podemos então determinar a **quantidade da amostra cuja concentração ou quantidade era desconhecida**, e nosso objetivo terá sido assim atingido (no caso da amostra analisada ser uma solução, sabendo o *volume* dessa solução que reagiu, podemos agora calcular sua *concentração*, pois já sabemos a quantidade que esse volume contém).

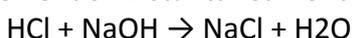
É possível também medir o volume de uma solução de concentração *desconhecida* que reage com uma certa quantidade de outro reagente; pela equação química saberemos a **quantidade contida na solução de concentração desconhecida**, o que, considerado em conjunto com o *volume* medido nos dará o valor dessa concentração desconhecida.

E como é que poderemos saber *em que ponto a reação termina*?

Este ponto, denominado **ponto de equivalência**, ponto final teórico, ponto de viragem ou ponto estequiométrico, deve corresponder a uma modificação física na solução que possa ser visualizada pelo analista. Algumas reações (por exemplo, uma reação de solução de permanganato de potássio com alguma solução redutora) ocorrem com mudanças de cor bem visíveis, e podemos assim saber quando a reação terminou. Várias reações, porém, não envolvem nenhuma mudança perceptível; nesses casos, temos que adicionar um reagente auxiliar, chamado *indicador*, que muda de cor no momento em que a reação termina.

A análise volumétrica pode ser feita de várias maneiras diferentes, e fica mais fácil estudar exemplos do que discutir generalizadamente. Em todos os casos, porém, é necessário que as substâncias que vão reagir entre si reajam *quantitativamente e rapidamente*.

Exemplo 1: solução de ácido forte com solução de base forte: digamos que você tem uma solução de hidróxido de sódio de concentração *desconhecida*, mas que você sabe que é aproximadamente 0,1 mol/L, e dispõe de uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida com precisão, por exemplo 0,1037 mol/L. Você pode medir exatamente 20,00 mL da solução de NaOH com uma pipeta volumétrica e colocar em um erlenmeyer; em seguida, pode carregar uma bureta (ajustando no zero da escala) com a solução de HCl, e depois pode deixar a solução da bureta escoar lentamente para dentro do erlenmeyer que contém a solução de NaOH; conforme as soluções entram em contato, vai ocorrendo “instantaneamente” a reação:



Como determinar o ponto em que a reação termina? Ora, o erlenmeyer continha inicialmente uma solução fortemente básica; conforme se adiciona ácido, a solução vai se tornando menos básica e, no momento em que toda a base reage, essa solução torna-se subitamente neutra; a adição de mais uma gota da solução ácida fará com que a solução do erlenmeyer fique ácida. Se juntarmos à solução do erlenmeyer, antes de começar a acrescentar ácido, uma pequena quantidade do *indicador* fenolftaleína, por exemplo, a solução se tornará avermelhada, e quando ocorrer a neutralização ficará incolor. Sabemos, assim, pela mudança de cor, quando a reação terminou; basta fechar a torneira da bureta nesse momento, e ler o volume de solução de HCl que foi usado. Pela equação química, sabemos que 1 mol de HCl reage com 1 mol de NaOH; conhecendo o volume e a concentração da solução de HCl, sabemos a quantidade de HCl que reagiu, e esta tem que ser a mesma quantidade de NaOH que havia na solução básica; como sabemos seu volume (20,00 mL), podemos calcular sua concentração.

Como você pode perceber facilmente, a primeira coisa determinada no cálculo foi a *quantidade* (em mols) de base; a concentração veio depois. Naturalmente, é possível usar o mesmo processo para determinar quanto hidróxido de sódio está contido em uma mistura sólida (“homogênea”) de NaOH e NaBr, pois o NaBr não interferirá na reação.

Exemplo 2: solução de ácido forte com solução de base fraca: nos casos em que o ácido é forte e a base é fraca, ou o ácido é fraco e a base é forte, o processo é similar, mas é necessário tomar cuidado com a escolha dos indicadores. Devido ao fenômeno da *hidrólise*, uma solução de cloreto de amônio apresenta pH ácido, e uma solução de acetato de sódio apresenta pH básico, então temos que escolher o indicador correto (para cada caso) para que o ponto de *viragem* seja determinado com precisão.

Digamos que você queira titular uma solução de amônia com sua solução de HCl 0,1037 mol/L. A titulação pode ser feita normalmente, mas é preciso escolher um indicador que vire em meio ácido, porque a solução estará levemente ácida no momento em que ocorrer a neutralização. Nesses casos usa-se, mais comumente, alaranjado de metila (fenolftaleína não serve, porque ela vira em meio básico).

Titulação reversa

Em certos casos, temos que adotar procedimentos um pouco mais complicados para realizar uma titulação. Suponha, por exemplo, que você tem uma amostra de um mineral que você sabe que contém apenas CaCO_3 e sílica; seu problema é determinar a porcentagem de CaCO_3 . Você naturalmente sabe que CaCO_3 pode reagir com ácidos, enquanto que a sílica não reage com os ácidos comuns (HCl, H_2SO_4). Parece então que a solução é bem simples: basta pegar uma quantidade bem determinada da amostra e titular com o HCl 0,1037 mol/L, não? Pois é, isso não dá certo, não. A razão principal é que o carbonato de cálcio *não é solúvel em água*. Sendo ele insolúvel, sua reação com o HCl seria muito lenta. Imagine que você estivesse fazendo essa titulação e já tivesse adicionado um certo tanto de ácido, que já tivesse reagido; você teria no erlenmeyer um sólido insolúvel misturado com uma solução de CaCl_2 . Ao adicionar mais uma gota da solução de HCl, o ácido se diluiria na solução já existente, formando uma solução muito diluída que reagiria com o sólido insolúvel em velocidade muito baixa, tornando a titulação impraticável.

Tudo fica muito mais simples se você pegar a tal quantidade bem determinada da amostra e tratá-la com uma quantidade *bem conhecida* de HCl 0,1037 mol/L, mas que seja em *excesso* (digamos, você adiciona o dobro da quantidade que você acha que precisa de HCl). A reação já não será tão lenta agora, pois como você colocou excesso, sempre haverá uma concentração razoável de HCl, não deixando a velocidade cair muito. Mas, mesmo que a velocidade fosse baixa, não teria importância, pois você *não está titulando*; pode-se adicionar o ácido num dia e deixar até o dia seguinte, se for preciso. Quando a reação terminar, você pode então titular o HCl *que sobrou sem*

reagir (pois havia excesso) com uma solução de NaOH 0,1103 mol/L, por exemplo. Sabendo exatamente quanto HCl sobrou e exatamente quanto você tinha colocado, fica fácil determinar quanto reagiu.

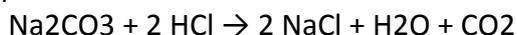
Padrões Primários:

Como é que se consegue preparar soluções de concentração bem conhecida? Substâncias como o HCl e o NaOH são relativamente “instáveis”: o HCl é um gás e soluções aquosas concentradas costumam perder quantidades consideráveis de HCl, sendo a concentração então variável com o tempo; o NaOH é higroscópico (absorve água do ar) e reage também com o CO₂ do ar formando carbonato. Por isso, ao preparar soluções dessas substâncias, não sabemos exatamente qual a sua concentração, pois não sabemos exatamente quanto do que dissolvemos era a substância em questão.

Outras substâncias, como o carbonato de sódio e o hidrogenoftalato de potássio, são muito estáveis e mantêm-se puras por longos períodos. Podemos pesar quantidades bem determinadas dessas substâncias e usá-las como padrões para determinar as concentrações das soluções de HCl e de NaOH com bastante exatidão.

Por exemplo, digamos que você preparou uma solução de HCl aproximadamente 0,1 mol/L. Você pesa agora cerca de 0,15 g de carbonato de sódio anidro, encontrando o valor exato de 0,1609 g (que corresponde a 1,518 mmol de Na₂CO₃, cuja massa molar é 105,988), dissolve esse carbonato em água e titula com o seu HCl, usando alaranjado de metila como indicador, gastando 30,7 mL de HCl na titulação.

Como o carbonato de sódio é uma substância pura e estável (um bom padrão primário), você sabe que a quantidade de carbonato que reagiu foi mesmo 1,518 mmol; a quantidade de HCl é o dobro disto, 3,036 mmol, pois:



Assim, sua solução (~0,1 mol/L) de HCl na verdade contém 3,036 mmol de HCl em 30,7 mL, e sua concentração molar é:

$$\frac{3,036 \times 10^{-3}}{30,7 \times 10^{-3}} = 0,09889 \text{ mol/L}$$

Uma solução assim tratada diz-se *padronizada*, e o valor de sua concentração (0,09889 mol/L) é um valor correto e muito confiável para ser usado em cálculos futuros envolvendo essa solução. Se você quiser fazer um trabalho realmente bom, deve repetir o processo de padronização, pesando nova quantidade de carbonato e titulando novamente.

Como varia o pH da solução (no erlenmeyer) durante a titulação?

Esta é uma pergunta que pode ter várias respostas, pois *o pH irá variar de forma bem diferente conforme o ácido e a base utilizados sejam fortes ou fracos*. Vamos examinar apenas o caso de **ácido forte** com **base forte**. Imagine que você colocou no erlenmeyer 20,00 mL de solução de HCl 0,1000 mol/L. Neste momento (volume de base adicionado = 0,00 mL) o erlenmeyer conterá 2,00 mmol de HCl e o pH da solução será $-\log [0,1000] = 1,00$. Em seguida imagine que você adicionou 5,00 mL da solução básica, que seria uma solução 0,1000 mol/L de NaOH: com isso você juntou ao erlenmeyer 0,500 mmol de NaOH, que reagiu com a mesma quantidade de ácido, reduzindo para 1,50 mmol a quantidade de HCl no erlenmeyer; como o volume da solução foi elevado para 20,00 + 5,00 = 25,00 mL, a concentração de HCl agora será de 0,0600 mol/L, resultando em um pH = 1,22.

Observe a tabela 1, que está dividida horizontalmente em três seções. A primeira seção corresponde aos casos em que ainda sobrou ácido no erlenmeyer, e o cálculo do pH é feito da maneira indicada acima.

Procure fazer você mesmo os cálculos para compreender melhor tudo isso.

A segunda seção da tabela contém apenas um caso, aquele em que ocorreu a neutralização total. Está separado porque o cálculo simplificado acima daria uma concentração **zero** para H^+ , mas sabemos que na água neutra (ou em soluções aquosas neutras) há uma concentração de H^+ de 10^{-7} mol/L, devida à ionização da própria água.

Finalmente a terceira seção corresponde aos casos em que há base sobrando no erlenmeyer. Tendo adicionado, por exemplo, 2,01 mmol de NaOH (20,10 mL), todo o ácido foi neutralizado e ainda sobrou 0,010 mmol de NaOH, em um volume de 20,00 + 20,10 = 40,10 mL. A concentração de NaOH será $2,49 \times 10^{-4}$ mol/L, resultando em um $pOH = -\log [OH^-] = -\log (2,49 \times 10^{-4}) = 3,60$; como $pH + pOH = 14$, o pH será 10,4.

Tabela 1. Variação do pH durante a titulação de um ácido forte com base forte
inicialmente o erlenmeyer contém 20,00 mL de solução de HCl 0,1000 mol/L (2,00 mmol de HCl)

Volume adicionado (NaOH 0,1 mol/L)	Quantidade (mmol)		Volume da solução resultante no erlenmeyer	[NaOH] no erlenmeyer	[HCl] no erlenmeyer	pO H	pH
	NaOH adicionado	HCl restante no erlenmeyer					
0,00 mL	0,000	2,00	20,00 mL		0,100 mol/L		1,00
5,00	0,500	1,50	25,00		0,0600		1,22
10,00	1,00	1,00	30,00		0,0333		1,48
15,00	1,50	0,500	35,00		0,0143		1,84
18,00	1,80	0,200	38,00		$5,26 \times 10^{-3}$		2,28
19,00	1,90	0,100	39,00		$2,56 \times 10^{-3}$		2,59
19,90	1,99	0,010	39,90		$2,51 \times 10^{-4}$		3,60
20,00	2,00	0,000	40,00		$(10^{-7}) ([H^+])$		7,00
20,10	2,01		40,10	$2,49 \times 10^{-4}$		3,60	10,4
21,00	2,10		41,00	$2,44 \times 10^{-3}$		2,61	11,4
22,00	2,20		42,00	$4,76 \times 10^{-3}$		2,32	11,7
25,00	2,50		45,00	0,0111		1,95	12,0
30,00	3,00		50,00	0,0200		1,70	12,3
35,00	3,50		55,00	0,0273		1,56	12,4
40,00	4,00		60,00	0,0333		1,48	12,5

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

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

Faça um gráfico, colocando o volume de base adicionado no eixo horizontal e o pH resultante no eixo vertical e estude-o cuidadosamente.

Operação do equipamento volumétrico

Você já aprendeu, em experimentos anteriores, como utilizar o balão volumétrico, como operar pipetas e como carregar buretas. *Releia cuidadosamente essas instruções*. Nesta seção daremos apenas algumas poucas instruções complementares sobre operações que você ainda não fez com esses materiais.

Para fazer *soluções* no balão volumétrico, é absolutamente essencial *agitar* a mistura, para que se torne homogênea, **antes** de fazer o ajuste final de volume. Você já viu que, ao misturar líquidos diferentes, pode ocorrer variação de volume; se você tiver uns 100 mL de uma solução qualquer num balão volumétrico de 250 mL e adicionar água para completar o volume a *exatamente* 250 mL, ao agitar, o volume pode *contrair-se* (o que não seria problema, pois bastaria completar novamente), mas pode também *umentar*, deixando-o em uma situação bem difícil. A

maneira mais segura de proceder é juntar água até *perto* da marca, mas deixando o nível do líquido *abaixo* do traço do balão; agita-se bem para homogeneizar e então completa-se o volume exatamente. É preciso tomar cuidado também com processos de dissolução ou de diluição que sejam *exotérmicos* ou *endotérmicos*: se, após homogeneizar, a temperatura do líquido no balão subiu ou desceu em relação à temperatura ambiente, é necessário esperar que a temperatura volte ao normal para fazer o ajuste final.

**Agitação* de líquidos em balões volumétricos pode ser efetuada facilmente tampando bem o balão e virando-o de cabeça para baixo, desvirando em seguida, e repetindo essa operação algumas vezes.

Observe, na Figura 1, a maneira correta de operar a bureta durante uma titulação; a torneira deve ser segurada com a mão esquerda, colocada da forma representada na figura; o erlenmeyer onde está a outra solução (a que está sendo titulada) deve ser segurado com a mão direita mantendo a ponta do bico da bureta no interior da boca do erlenmeyer. É necessário agitar o erlenmeyer com movimentos rotativos durante toda a titulação.

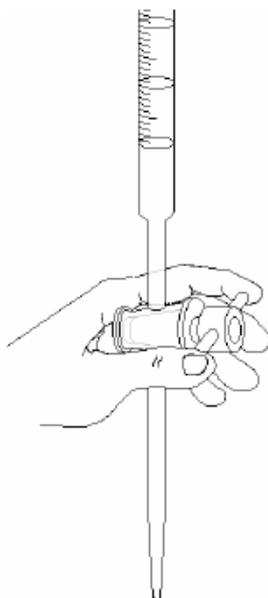


Figura 1. Modo correto de operar uma bureta.

A operação da bureta pode ser bem mais difícil do que você imagina. É necessário que você tenha absoluto controle sobre a torneira, podendo abrir ou fechar total ou parcialmente *no momento que você desejar*. Qualquer atraso ou erro numa dessas operações pode arruinar uma titulação. Treine cuidadosamente durante este experimento.

Pessoas canhotas (ou esquerdas) *podem* inverter as mãos para fazer uma titulação, mas não é muito aconselhável que o façam: para trocar as mãos é necessário virar a bureta (para que a torneira fique do outro lado), com o que a escala da bureta ficará voltada para trás, exigindo que a bureta seja desvirada para ler a escala. O canhoto provavelmente achará mais fácil treinar para conseguir fazer a titulação da maneira descrita do que ficar girando a bureta para lá e para cá (sem contar que em algumas operações temos que ler a escala ao mesmo tempo em que operamos a torneira da bureta).

*Pode-se acelerar o processo para trazer o líquido à temperatura ambiente passando água corrente (da torneira da pia) por fora do balão, alternando esse processo com a agitação do líquido no balão para trazer o excesso de calor à superfície (ou para levar o calor para o interior do líquido, nos processos endotérmicos). Essas operações precisam ser repetidas várias vezes. Você saberá a hora de terminar porque, ao agitar, a temperatura externa do balão permanecerá constante.

2. PRÉ-EXERCÍCIOS DE LABORATÓRIO (PEL)

- Qual o fundamento da volumetria de neutralização? (especifique em qual teoria ácido-base a mesma está baseada)
- Como sabemos que atingimos o ponto de equivalência em uma titulação volumétrica?
- Qual a função do indicador ácido-base em titulações? Por que a solução muda de cor a partir do ponto de equivalência?
- O que é um padrão primário em analítica? Por que não podemos usar hidróxido de sódio como um padrão primário?
- Qual a finalidade da padronização de uma solução?
- Estime os volumes que deveriam ser gastos na padronização do NaOH e na determinação da concentração da solução de HCl.
- Estime a concentração molar da solução a partir da porcentagem m/v de ácido acético disponível no rótulo do vinagre utilizado.
- Prepare uma tabela para anotar as medidas que você vai fazer.

3. OBJETIVOS

Propiciar o desenvolvimento de habilidades imprescindíveis em laboratórios como operação de equipamentos volumétricos, padronização de soluções a partir de padrões primários, determinação da concentração de soluções ácidas e determinação de ácido acético em vinagre a partir da reação com solução de hidróxido de sódio bem como a realização de cálculos estequiométricos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Padronização da solução de NaOH 0,1 mol/L

- Pese, em uma balança analítica, exatamente cerca de 0,25 g de biftalato de potássio, previamente seco em estufa;
- Transfira para um erlenmeyer de 250 mL e adicione cerca de 50 mL de água destilada, agitando até que todo o sal se dissolva completamente;
- Preencha a bureta com a solução de NaOH a ser padronizada (Observação: elimine as bolhas porventura existentes na bureta);
- Adicione cerca de 3 gotas do indicador fenolftaleína;
- Inicie a titulação, abrindo vagarosamente a torneira da bureta, e adicione lentamente a base sobre a solução contida no erlenmeyer. Segure a torneira com uma das mãos (esquerda, se você for destro, ou se for canhoto, a direita), para controlar o fluxo do titulante, e com a outra mão faça movimentos circulares com o erlenmeyer, para agitar a solução. prossiga a titulação até que a solução contida no erlenmeyer mude a coloração de incolor para levemente rosa;
- Leia o volume da solução de NaOH usada, observando a posição do menisco, com o cuidado de anotar o volume com três algarismos significativos;
- Repita este procedimento mais duas vezes, alternando com o colega da sua dupla, para que cada aluno efetue no mínimo uma titulação. Calcule a concentração desta solução.

4.2 Determinação da concentração da solução de HCl com a solução de NaOH padronizada

- Transfira 3 mL da solução 0,5 mol/L de HCl para um erlenmeyer de 250 mL, com o auxílio de uma **pipeta volumétrica**;
- Adicione cerca de 50 mL de água destilada e 3 gotas do indicador fenolftaleína;
- Preencha a bureta com a solução de NaOH padronizada anteriormente (titulante);
- Inicie a titulação, abrindo vagarosamente a torneira da bureta, e adicione lentamente a base sobre a solução contida no erlenmeyer. Segure a torneira com uma das mãos (esquerda, se você

for destro, ou se for canhoto, a direita), para controlar o fluxo do titulante, e com a outra mão faça movimentos circulares com o erlenmeyer, para agitar a solução. Prossiga a titulação até que a solução contida no erlenmeyer mude a coloração de incolor para levemente rosa;

f) Leia o volume de titulante usado, observando a posição do menisco, com o cuidado de anotar o volume com três algarismos significativos;

g) Repita este procedimento mais duas vezes, alternando com o colega da sua dupla, para que cada aluno efetue no mínimo uma titulação. Calcule a concentração da solução de HCl.

4.3 Determinação do teor de ácido acético no vinagre

a) Utilizando uma pipeta volumétrica, transfira 25 mL de vinagre para um balão volumétrico de 100 mL. Adicione água até completar o volume do balão. Feche bem o balão e vire-o de ponta-cabeça várias vezes, para homogeneizar a solução. Guarde a solução obtida em um frasco rotulado. **Estime a concentração molar da solução a partir da porcentagem m/v de ácido acético disponível no rótulo do vinagre utilizado.**

b) Transfira 5 mL da solução preparada a partir do vinagre para um erlenmeyer de 250 mL, com o auxílio de uma **pipeta volumétrica**;

b) Adicione cerca de 50 mL de água destilada e 3 gotas do indicador fenolftaleína;

c) Preencha a bureta com a solução de NaOH padronizada anteriormente (titulante);

d) Inicie a titulação, abrindo vagarosamente a torneira da bureta, e adicione lentamente a base sobre a solução contida no erlenmeyer. Segure a torneira com uma das mãos (esquerda, se você for destro, ou se for canhoto, a direita), para controlar o fluxo do titulante, e com a outra mão faça movimentos circulares com o erlenmeyer, para agitar a solução. Prossiga a titulação até que a solução contida no erlenmeyer mude a coloração de incolor para levemente rosa;

f) Leia o volume do titulante usado, observando a posição do menisco, com o cuidado de anotar o volume com três algarismos significativos;

g) Repita este procedimento mais duas vezes, alternando com o colega da sua dupla, para que cada aluno efetue no mínimo uma titulação. Calcule a concentração da solução contendo ácido acético.

4.4 Determinação da massa molar do ácido benzóico – **SE HOUVER TEMPO**

a) Pese cerca de 0,2 g de ácido benzóico em uma balança semi-analítica;

b) Transfira para um erlenmeyer de 250 mL e acrescente aproximadamente 10 mL de álcool etílico com uma proveta, agitando até dissolver o ácido;

c) Adicione três gotas de fenolftaleína;

d) Preencha a bureta com a solução de NaOH padronizada anteriormente (titulante);

e) Inicie a titulação, abrindo vagarosamente a torneira da bureta, e adicione lentamente a base sobre a solução contida no erlenmeyer. Segure a torneira com uma das mãos (esquerda, se você for destro, ou se for canhoto, a direita), para controlar o fluxo do titulante, e com a outra mão faça movimentos circulares com o erlenmeyer, para agitar a solução. Prossiga a titulação até que a solução contida no erlenmeyer mude a coloração de incolor para levemente rosa;

f) Leia o volume do titulante usado, observando a posição do menisco, com o cuidado de anotar o volume com duas casas depois da vírgula;

g) Repita este procedimento mais duas vezes, alternando com o colega da sua dupla, para que cada aluno efetue no mínimo uma titulação. Calcule a massa molar do ácido benzoico.

5. REFERÊNCIAS CONSULTADAS

• BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 2a. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1979. p.174-179.

• SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7th ed. Filadélfia: Saunders College Publishing, 1996.

6. SUGESTÕES PARA ELABORAÇÃO DO RELATÓRIO

- a. Discuta o papel do indicador nos procedimentos realizados, pesquise sobre o início do uso de indicadores e sobre o uso de indicadores ácido-base naturais.
- b. Represente o equilíbrio ácido/base conjugada para o indicador fenolftaleína e discuta a faixa de utilização desse indicador.
- c. Discuta se outro indicador poderia ser utilizado nas titulações ácido-base realizadas e se o resultado seria o mesmo.
- d. Represente as reações envolvidas nas titulações.
- e. Calcule a concentração molar das soluções de NaOH e de HCl a partir de cada titulação. Calcule a média e o desvio padrão das concentrações molares determinadas.
- f. Calcule o teor de ácido acético no vinagre, e expresse este resultado em concentração molar e em percentagem (massa/volume). Compare com o valor do rótulo do vinagre e calcule o desvio absoluto e o desvio relativo da sua medida.
- g. Calcule a massa molar do ácido benzóico e compare com o valor teórico.
- h. Pesquise e proponha outro procedimento para a determinação da concentração da solução de HCl.

Experimento 12 - Equilíbrio químico

1. INTRODUÇÃO

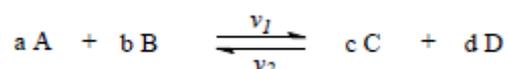
Em seus estudos de Química você certamente já ouviu falar muitas vezes de reações reversíveis e de reações irreversíveis. Vamos examinar este assunto agora com um pouco mais de cuidado. Essa divisão das reações em duas categorias, na verdade, é uma divisão de caráter prático; não existem realmente reações irreversíveis, todas as reações químicas ocorrem em ambos os sentidos, geralmente mostrando “preferência” por um dos sentidos, evoluindo para um estado final de equilíbrio, onde há, na maioria das vezes, predominância de “reagentes” ou de “produtos”, conforme as energias envolvidas. O que ocorre muitas vezes é que a mencionada “preferência” por um dos sentidos é tão pronunciada que, no equilíbrio, a concentração de “reagentes” é tão baixa que mal conseguimos detectar a presença desses reagentes; dizemos, aí, que a reação é irreversível.

Tem sentido, na prática, dizermos que certas reações são irreversíveis: se misturarmos os reagentes e, após algum tempo, ao analisarmos a mistura de reação, somente encontrarmos produtos, sem nenhum reagente, esta reação pode ser considerada, para todos os fins práticos, como irreversível. Mas se você quiser realmente compreender os fenômenos químicos, deve entender que o que realmente ocorre num caso assim é que o ponto de equilíbrio está tão deslocado no sentido da formação de produtos que a concentração dos reagentes fica abaixo da sensibilidade dos métodos analíticos utilizados; ao aumentar a sensibilidade dos métodos analíticos fica cada vez menos numeroso o conjunto de reações que podem ser consideradas irreversíveis de acordo com esse critério.

Podemos examinar a questão do equilíbrio químico do ponto de vista da cinética ou da termodinâmica; ambas as abordagens produzem conclusões úteis e ajudam a melhorar a compreensão das reações.

Cinética e equilíbrio

Vamos considerar um caso geral, relativamente simples, de reação química que possa ser representada pela equação:



Denominaremos A e B como reagentes, e C e D como produtos, e diremos que iniciamos a reação misturando os reagentes A e B. A reação da esquerda para a direita deve então ser chamada de *reação direta*, sendo v_1 a sua velocidade, que será máxima no início da reação, diminuindo com o seu decorrer, pois experimentalmente se demonstra que

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b.$$

A reação da direita para a esquerda é então chamada de *reação inversa*, sendo v_2 a sua velocidade, que será nula no início e aumentará com o decorrer da reação, pois

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d.$$

Como v_1 diminui enquanto v_2 aumenta, essas duas velocidades devem, em algum momento, tornarem-se iguais uma à outra. A partir desse ponto as concentrações dos reagentes e dos produtos não mais se alteram (pois a velocidade de *formação* de uma qualquer das quatro substâncias é igual à velocidade de *consumo* dessa mesma substância), e dizemos que se estabeleceu um *equilíbrio químico*:

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Ao se estabelecer o equilíbrio, as reações não cessam, mas processam-se com igual velocidade nos dois sentidos; o equilíbrio nessas condições é chamado de **equilíbrio dinâmico**.

A expressão acima, que relaciona as concentrações das várias substâncias envolvidas na reação, pode ser escrita na forma:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

onde K é chamada *constante de equilíbrio* da reação, e os colchetes indicam que as concentrações das substâncias A, B, C e D, estão expressas em mols/Litro.

O significado desta constante de equilíbrio é extremamente importante.

O valor numérico de K será elevado se o equilíbrio favorecer a formação dos produtos. Se a reação ocorrer apenas em pequena extensão, na posição de equilíbrio predominarão os reagentes e, portanto, o valor numérico de K será pequeno (menor que a unidade se os expoentes forem unitários).

A relação da concentração no equilíbrio químico, ou seja, a posição do equilíbrio é independente da forma como este equilíbrio foi alcançado. Entretanto, esta posição é alterada pela aplicação de forças externas, que podem ser mudanças de temperatura, de pressão (se houver reagentes ou produtos gasosos) de volume ou na concentração total de um reagente ou produto.

Termodinâmica e equilíbrio

Tomando como exemplo a mesma reação geral anteriormente apresentada, vamos dizer que:

- 1) Se tivermos apenas A + B (reagentes) na mistura, essa mistura terá uma energia livre G₁;
- 2) Se tivermos apenas C + D (produtos) na mistura, essa mistura terá uma energia livre G₂.

Vamos examinar o caso em que G₂ é menor que G₁ (e, portanto, $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$): isto significa que a reação tende a evoluir, espontaneamente, no sentido da esquerda para a direita (para o estado de menor G, como já vimos no experimento anterior).

Dito apenas assim, isso dá a impressão de que os reagentes se transformam integralmente em produtos, exatamente como em uma "reação irreversível". Por quê isso não acontece?

Até este ponto, deixamos de considerar a energia dos outros estados possíveis para o sistema, aqueles em que as quatro substâncias (A, B, C e D) estão presentes. Na verdade, estes estados têm entropia maior do que os extremos (A + B ou C + D) e, por isso, vários destes estados podem ter energia livre menor até mesmo do que G₂. Um gráfico de G em função da composição da mistura (a fração molar de um dos componentes, por exemplo) tem uma forma curva conforme o exemplo da Figura 1.

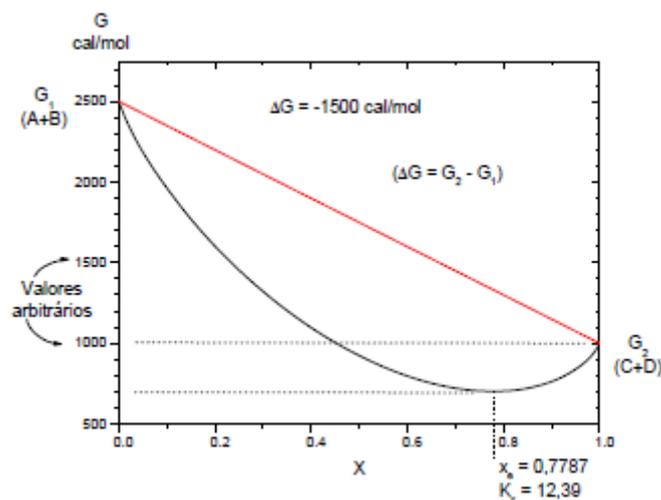


Figura 1. Curva de energia livre para $\Delta G = -1,5$ kcal/mol, a 25 °C

Como você pode ver, existe um ponto, em algum lugar *entre* os dois extremos, em que a energia livre é *mínima*; é para este ponto que o sistema evolui espontaneamente, e este é o *ponto de equilíbrio*, em que as concentrações são aquelas determinadas pela constante de equilíbrio (K). A relação entre a constante de equilíbrio e a diferença de energia $\Delta G (= G_2 - G_1)^*$ é a seguinte:

*Este valor é normalmente denominado ΔG^0 ; estamos, como habitualmente, simplificando a simbologia ao máximo.

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (\text{Eq 1}) \quad (\text{ou } \Delta G = -RT \ln K)$$

(lembrar que $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$)

Pela equação 1 você pode ver que:

1) Se $\Delta G = 0$, $K = 1$; no caso dos coeficientes da equação química serem unitários ($a = b = c = d = 1$), isto ($K = 1$) significa que no ponto de equilíbrio teremos partes iguais de reagentes e produtos.

Note também que esta constante de equilíbrio, em particular, não varia com a temperatura.

2) Se $\Delta G < 0$, $K > 1$, indicando que o ponto de equilíbrio situa-se mais perto dos *produtos* (C + D) do que dos *reagentes* (A + B).

Quanto maior o valor *absoluto* de ΔG , maior o valor de K, e mais perto dos produtos estará o ponto de equilíbrio.

3) Se $\Delta G > 0$, $K < 1$, e o ponto de equilíbrio estará mais perto dos *reagentes* (A + B). Isto corresponde a ter um gráfico que seria a imagem no espelho do gráfico da figura 1.

A curvatura no gráfico de G em função da composição (veja figura 1) é, como já dissemos, devida à entropia de mistura de A + B com C + D; essa entropia *não depende* da diferença entre G_2 e G_1 , ΔG . Como conseqüência, quanto *maior* for ΔG (em valor absoluto), *menor* será a curvatura do gráfico, e *mais próximo do extremo* estará o ponto de equilíbrio. Compare as figuras 1 a 4 para compreender melhor este aspecto.

Você percebe também que, com ΔG acima de 10 kcal/mol* as reações podem ser consideradas como praticamente irreversíveis?

* Qual era mesmo a energia (ΔH) da reação de HCl com NaOH que você determinou no experimento anterior? E o ΔG da reação de Zn com CuSO_4 ?

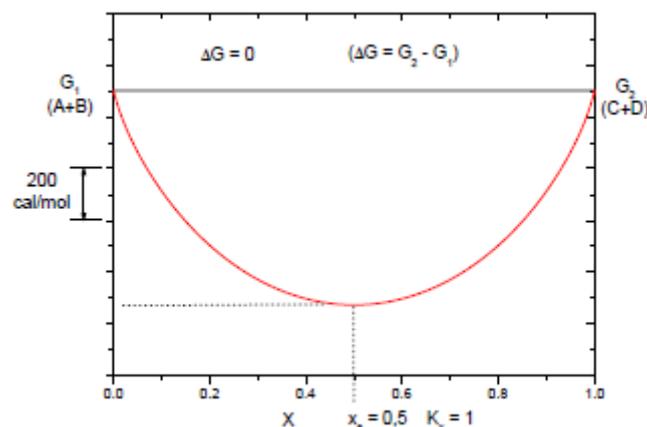


Figura 2. Curva de energia livre para $\Delta G = 0$

Essa argumentação e esses gráficos devem ter deixado claro para você que, apesar de todas as reações serem reversíveis, aquelas com $|\Delta G| > 10$ kcal/mol podem, realmente, ser consideradas irreversíveis, pelo menos de um ponto de vista prático. Reações que se comportam claramente como reversíveis são aquelas em que $|\Delta G|$ é menor que 5 kcal/mol.

Esses números, porém, devem ser tomados apenas como *indicativos* de uma certa situação, não como “palavra final”. Considere, por exemplo, o efeito da temperatura tem, sobre o valor de K, o mesmo efeito que o abaixamento do valor absoluto de ΔG (aumentar T faz com que o valor de K se aproxime da unidade).

Um outro aspecto de grande importância é a precisão exigida pela abordagem que você faz a respeito de uma certa reação. Ao reagir HCl com NaOH você encontrou um ΔH um pouco acima de 10 kcal/mol, indicando ser esta uma reação “irreversível”; a reação que realmente ocorre é:

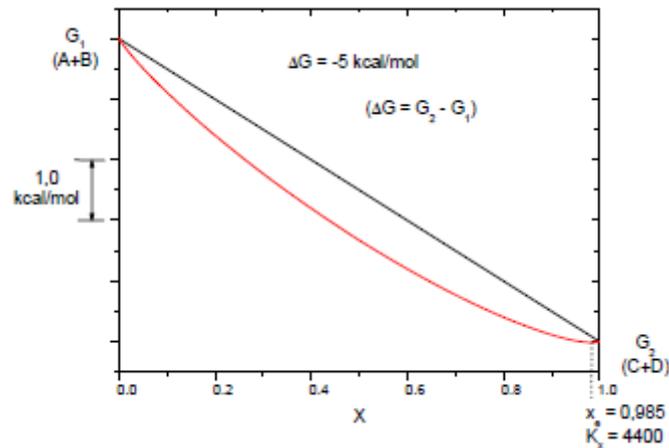


Figura 3. Curva de energia livre para $\Delta G = -5$ kcal/mol, a 25 °C

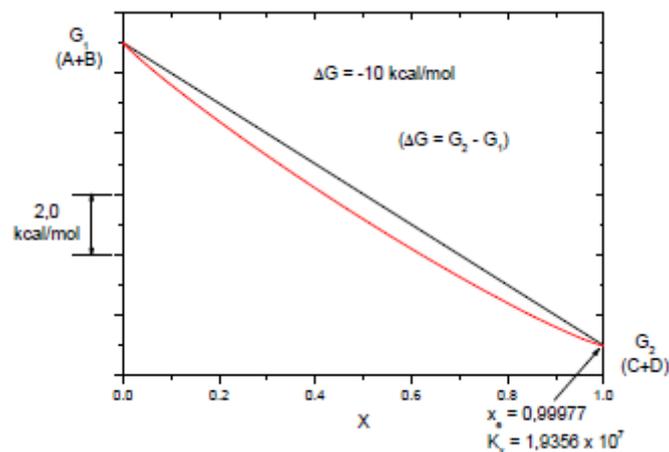


Figura 4. Curva de energia livre para $\Delta G = -10$ kcal/mol, a 25 °C

Ora, mas esta é a mesma reação que, na hora de discutir K_w , pH, pOH, etc., consideramos como sendo “reversível”, não é?

É importante que você compreenda que não há verdadeira contradição no que foi dito acima; trata-se de diferença no grau de precisão com que examinamos o fenômeno. Afinal, uma reação com constante de equilíbrio de 1014 pode realmente ser considerada irreversível para muitas finalidades práticas. Não cometemos nenhum erro considerando-a irreversível para esses casos, desde que mantenhamos presente em nossas mentes que, na realidade, ela é reversível, como qualquer outra.

Princípio de Le Chatelier

Quando se varia qualquer fator que esteja contribuindo para o estabelecimento do equilíbrio de um sistema, esse equilíbrio é momentaneamente destruído e tem início um processo de mudanças no sistema que vão ocorrendo até que se atinja um novo equilíbrio. Esse fato é observado experimentalmente. Para determinar quais as mudanças que ocorrem, ou em que sentido elas ocorrem, é muito prático utilizar o Princípio de Le Chatelier, que estabelece que

sempre que um equilíbrio é perturbado, o sistema se reajusta de modo a cancelar parcialmente o distúrbio aplicado.

De acordo com o Princípio de Le Chatelier, a posição do equilíbrio sempre mudará na direção que contrabalanceie ou minimize a ação de uma força externa aplicada ao Sistema. Isto significa que se houver aumento da temperatura de um sistema reacional, provoca-se a reação química que contribui para resfriar o sistema (consumindo energia térmica). Ou ainda, se houver o aumento proposital de um dado reagente ou produto, o equilíbrio favorecerá a reação de consumo desta substância em excesso até que seja retomado um novo estado de equilíbrio. Entretanto, ressalta-se que o excesso de reagente ou produto adicionado ao sistema, nunca é completamente consumido, para que a constante de equilíbrio (K) permaneça constante, desde que a temperatura não mude. Da mesma forma, quando um componente é removido do sistema em equilíbrio, ocorrerá um deslocamento para repor este componente, sendo que esta reposição nunca é total para que K permaneça constante.

Pode-se aplicar o Princípio de Le Chatelier a situações em que se varia a concentração, a temperatura ou, no caso de sistemas gasosos, também a pressão.

Varição da concentração: Se adicionarmos uma nova quantidade de um dos componentes a um sistema em equilíbrio, ocorrerá reação para consumir parte dessa nova quantidade adicionada. De modo inverso, a remoção de parte de um componente favorece a ocorrência de reação para substituí-lo. Por exemplo, numa solução aquosa de hidróxido de amônio, temos o seguinte equilíbrio:



Se a essa solução, juntarmos cloreto de amônio (NH_4Cl), a concentração de íons NH_4^+ aumentará e o equilíbrio será deslocado para a esquerda no sentido da formação do hidróxido de amônio (NH_4OH). Você se lembra dos tampões?

Varição da temperatura: Se um sistema em equilíbrio for aquecido, a reação será favorecida na tentativa de consumir o calor adicionado. Como exemplo temos a dissolução de cloreto de amônio em água que ocorre com absorção de calor (processo endotérmico). Ao aquecermos o sistema, haverá uma maior dissolução. Por outro lado, o resfriamento de um sistema em equilíbrio favorecerá um processo exotérmico, numa tentativa de repor o calor perdido.

Varição da pressão: Num sistema gasoso, o aumento da pressão favorece uma reação que faça diminuir a quantidade (moles) total no sistema, na tentativa de neutralizar o aumento de pressão. A redução da pressão favorece uma reação que faça aumentar a quantidade total (moles) dos gases. Por outro lado, se nem a reação direta e nem a reação inversa alteram a quantidade (moles) dos gases, a composição de equilíbrio não será afetada pela variação de pressão. Por exemplo, na reação de síntese de amônia, a partir de N_2 e H_2 , temos:



Neste caso, parte-se de quatro moles de reagentes para se obter dois moles de produto e, portanto, um aumento de pressão favorecerá a reação no sentido da esquerda para a direita, com maior formação de amônia.

2. PRÉ-EXERCÍCIOS DE LABORATÓRIO (PEL)

1. Escreva a equação iônica que representa a reação entre o cloreto de ferro III e o tiocianato de amônio.
2. Ainda com relação à esse sistema, procure prever o que acontecerá quando você:
 - a) Adicionar FeCl_3 à solução.
 - b) Adicionar NH_4SCN à solução.
 - c) Adicionar KCl à solução.

Se duas dessas alternativas provocarem o mesmo tipo de alteração, haverá diferença de intensidade na alteração (isto é, uma provocará uma alteração mais pronunciada do que outra?)? Por quê?

3. Na reação entre o cloreto de ferro III e o tiocianato de amônio será utilizado HCl para acidificar o meio. Explique porque a solução de cloreto de ferro III deve estar ácida, antes de reagir com o tiocianato de amônio. Quais as espécies presentes (íons ou moléculas) após a reação **no tubo 1**?
4. A equação $A + B \rightleftharpoons C + D$ representa um sistema em equilíbrio. O que ocorre com as concentrações de C e D quando a concentração de A ou de B:
 - A) Diminui
 - B) Aumenta

3. OBJETIVO

Compreender os fatores que afetam o equilíbrio químico.

4. EXPERIMENTOS SOBRE FATORES QUE INTERFEREM NO EQUILÍBRIO QUÍMICO

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

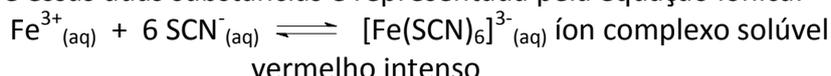
- ✓ Estante com tubos de ensaio;
- ✓ Solução de tiocianato de amônio 1,0 mol/L;
- ✓ Solução de cloreto de ferro III 0,5 mol/L;
- ✓ Tiocianato de amônio, cloreto de amônio e cloreto de ferro III sólidos;
- ✓ Solução de hidróxido de sódio 6,0 mol/L;
- ✓ Solução de ácido clorídrico 6,0 mol/L;

4.2. PROCEDIMENTO

ESTADO DE EQUILÍBRIO E DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO ALTERANDO A CONCENTRAÇÃO.

- Coloque em um tubo de ensaio 5 mL de água destilada, 30 gotas da solução de cloreto de ferro III 0,5 mol L⁻¹, 10 gotas de HCl 6 mol L⁻¹ e 30 gotas da solução de tiocianato de amônio 1,0 mol L⁻¹. Observe o que ocorre (Ver PEL 2).

A reação entre essas duas substâncias é representada pela equação iônica:



- Divida o conteúdo do tubo de ensaio em outros quatro tubos (cerca de 30 gotas) para obter cinco tubos com volumes aproximadamente iguais e numere-os. O **tubo 1** será a referência.

Observe o que ocorre em cada um dos tubos a seguir e, comparando-os com o **tubo 1**, anote a observação na **tabela 1**. Interprete os resultados.

- No **tubo 2**, acrescente alguns cristais de **tiocianato de amônio**.
- Coloque alguns cristais de **cloreto de ferro III** no **tubo 3**.
- Adicione alguns cristais de **cloreto de amônio** no **tubo 4**.
- Ao **tubo 5** adicione: **a)** de 4 a 5 gotas da solução de **hidróxido de sódio** 6 mol L⁻¹, após anotar o resultado, continue no mesmo **tubo 5** e **b)** adicione mais 5 gotas de **HCl** 6 mol L⁻¹.

Tabela 1: Resultados das observações

TUBO	REAGENTE ADICIONADO	Relate o que observou	Interprete o resultado
2	NH ₄ SCN		
3	FeCl ₃		
4	NH ₄ Cl		
5	a) NaOH	a)	a)
	b) HCl	b)	b)

4.3 QUESTÕES

1. Que alteração permitiu identificar que ocorreu uma reação química ao misturar as soluções de tiocianato de amônio e cloreto de ferro III?
2. Sabendo que o conteúdo inicial dos cinco tubos de ensaio era o mesmo, que íons ou moléculas estavam presentes nos mesmos (Ver PEL 2)?
3. Comparando o tubo 1 aos tubos 2, 3 e 4, após a adição dos reagentes, explique baseando-se no princípio de Le Chatelier os resultados obtidos.
4. No tubo 5, com qual íon presente o hidróxido de sódio reage? Escreva a equação na forma iônica.
5. De que maneira a adição de hidróxido de sódio interfere na concentração do íon $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, responsável pela coloração vermelha da solução? Por quê?
6. Com qual espécie química existente no **tubo 5 a)** o ácido clorídrico reage? Escreva a equação da reação.
7. Comente como a adição de ácido clorídrico interfere na concentração do íon $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, Por quê?

Referência Bibliográfica

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 13 – Termoquímica

1. Introdução

A termodinâmica química estuda, entre outras coisas, as mudanças de energia que acompanham as reações químicas.

Tais mudanças de energia são fatores que determinam:

1º) Quão rapidamente uma reação ocorre, o que é um problema da cinética química.

2º) Quão completa estará a reação no final, o que é um problema do equilíbrio químico.

Termoquímica diz respeito às mudanças de energia manifestadas como "calor de transformação" (calor de formação, de combustão, de vaporização, de fusão, de dissolução, de neutralização, de reação, etc.). As medidas são geralmente efetuadas a pressão constante (pressão atmosférica), e a energia assim medida é chamada entalpia da transformação e representa-se como ΔH . Uma reação na qual o calor é perdido pelos reagentes para o meio ambiente (a temperatura da mistura de reação aumenta quando reage) é dita exotérmica, onde ΔH é negativo; aquela onde o calor é absorvido (a temperatura da mistura de reação diminui quando reage) é chamada de endotérmica e o ΔH é positivo. Mudanças da energia podem também se manifestar como energia elétrica, medida em termos de voltagem requerida ou produzida e a quantidade de mudança química (energia elétrica = volts \times coulombs). O trabalho executado contra uma força externa, como pressão atmosférica, também deve ser considerado. A máxima quantidade de energia que um sistema químico pode produzir é medida pela variação de energia livre, ΔG .

A relação entre ΔG e ΔH para uma certa transformação é:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A variação de energia livre ΔG de uma certa transformação é um dado muito importante, pois é essa variação que nos dirá se a transformação ocorrerá espontaneamente ou não. Os sistemas sempre evoluem, espontaneamente, para um estado de menor energia livre G , de forma que, para uma transformação qualquer,

- se ΔG é negativo, a transformação ocorre espontaneamente.

- se ΔG é positivo, a transformação não ocorre espontaneamente

(ela ocorrerá espontaneamente no sentido inverso)*

Verificamos na equação acima a presença da variável chamada entropia (S). Podemos dizer, de forma simplificada, que a entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema; se a energia for constante, um sistema sempre evolui espontaneamente para o estado de maior entropia (maior desordem). Por outro lado, se a entropia for constante, os sistemas evoluem espontaneamente para o estado de menor energia (H). Combinando essas duas tendências, a variação de energia livre ΔG dá a palavra final sobre a espontaneidade de uma transformação.

Matematicamente a entropia pode ser definida da seguinte maneira:

$$dS = \frac{dq_{reversível}}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{reversível}}{T}$$

Como você pode ver, há a exigência de que a transformação do estado 1 para o estado 2 seja feita por um caminho reversível para que a equação acima se aplique. O problema tem tantos aspectos diferentes que não pode ser explicado em poucas palavras.

Para melhor compreender o significado de entropia e sua relação com a desordem molecular, considere o caso das mudanças de fase. Quando fornecemos calor (a pressão constante) a um sólido que se encontra na temperatura de seu ponto de fusão, a temperatura permanece constante enquanto houver sólido presente, desde que o fornecimento de calor seja feito a uma velocidade apropriadamente baixa.

* Evidentemente é possível ainda um terceiro caso, aquele em que $\Delta G = 0$. Além de ser um caso muito raro, acreditamos que maiores considerações sobre este caso neste momento traria mais confusão do que esclarecimento para o estudante. Diremos apenas que uma transformação que tenha $\Delta G = 0$, tem uma constante de equilíbrio igual à unidade ($K = 1$), não mostrando preferência para ocorrer nem no sentido direto nem no sentido inverso (ou não mostrando preferência para formar nem os "produtos" nem os "reagentes"). Em outras palavras, esta transformação

resultaria, no ponto de equilíbrio, em concentrações iguais de reagentes e de produtos (no caso mais simples de serem unitários os coeficientes da equação química, etc.).

$$\Delta S = \frac{q_{reversível}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T}$$

reversível, e a quantidade total de calor que é preciso ser absorvido é o calor de fusão, ou entalpia de fusão ΔH_f .

Este valor é sempre positivo, o que mostra como a entropia (que aumentou durante o processo) está fortemente relacionada com a desordem molecular (que também aumentou ao passar de sólido para líquido). Como exemplo considere o gelo, que tem calor de fusão de 80 cal/g, ou $\Delta H_f = 1,44$ kcal/mol. Ao fundir 1 mol de gelo ele absorverá 1,44 kcal à sua temperatura de fusão (0 °C ou 273 K), resultando em uma variação de entropia de

$$\Delta S = \frac{1,44 \times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{273 \text{ K}} = 5,27 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \times \text{K}}$$

2. Medidas de entalpias de transformações (ΔH)

Neste experimento mediremos as entalpias de cinco transformações diferentes:

1. Entalpia de neutralização de soluções de HCl e de NaOH:
 $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
2. Entalpia de reação de NaOH (s) com solução de HCl:
 $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (s)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
3. Entalpia de dissolução de NaOH (s) em água:
 $\text{NaOH (s)} [+ \text{H}_2\text{O (l)}] \rightarrow \text{NaOH (aq)}$
4. Entalpia de dissolução de NH_4Cl em água
 $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl (aq)}$
5. Entalpia da reação entre Cu^{2+} (aq) e Zn(s):
 $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + \text{Zn}^0 \text{ (s)} \rightarrow \text{Cu}^0 \text{ (s)} + \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$

Os três primeiros valores nos permitirão verificar a generalização conhecida como lei de Hess. Para efetuar as medidas, realizamos as transformações em um calorímetro, que é simplesmente um béquer, com agitador e termômetro, dotado de isolamento térmico (um envoltório de isopor) para reduzir as trocas de calor com o meio ambiente. O calor gerado em uma transformação exotérmica distribui-se para aquecer a solução resultante e para aquecer também as partes do calorímetro (termômetro, agitador, béquer), tudo à mesma temperatura. Por isso, para determinar o calor gerado, precisamos determinar antes a capacidade térmica do calorímetro, que é uma medida de quanto calor o calorímetro consome para que sua temperatura se eleve de 1°C.

Determinação da capacidade térmica do calorímetro

Faremos essa determinação misturando, no calorímetro, água fria com água quente, e medindo a temperatura resultante. Se 50 mL de água quente (à temperatura t_q) forem misturados com 50 mL de água fria (à temperatura t_f) e isso resultar em uma mistura à temperatura resultante t_r , teremos:

a) calor perdido pela água quente:

$$q_{perdido} = mc\Delta t = 50 \text{ g} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times ^\circ\text{C}} \times (t_q - t_r)$$

b) calor ganho pela água fria:

$$q_{ganho} = mc\Delta t = 50 \text{ g} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times ^\circ\text{C}} \times (t_r - t_f)$$

Esses dois calores não serão iguais, pois uma parte do calor perdido pela água quente foi usado para aquecer o calorímetro à temperatura t_r . Assim teremos:

c)

$$q_{\text{perdido}} - q_{\text{ganho}} = C\Delta t = C(t_r - t_f)$$

Como conhecemos os valores de q_{perdido} , q_{ganho} , t_r e t_f , podemos calcular a capacidade térmica C do calorímetro (em cal/°C). Digamos que obtenhamos uma capacidade térmica igual a 27 cal/°C ($C = 27$ cal/°C); isto significa que o conjunto béquer + agitador + termômetro consome 27 calorias para aquecer-se de 1°C.

Como medir os valores de ΔH

No caso, por exemplo, da neutralização das soluções de NaOH e HCl: você vai colocar 50,0 mL de solução ≈ 1 M de HCl no calorímetro e 50 mL de solução ≈ 1 M de NaOH em um béquer (as quantidades exatas serão calculadas da maneira explicada na parte experimental). As duas soluções devem estar à mesma temperatura (temperatura ambiente, t_1) (verifique, medindo). Depois você vai adicionar a solução de NaOH à solução de HCl (no calorímetro). fechar o calorímetro, agitar e anotar a temperatura resultante (t_2). A diferença $|t_2 - t_1| = |\Delta t|$ deve ser considerada, nos cálculos mostrados a seguir, apenas em módulo (em valor absoluto, sem considerar o sinal); mais adiante explicaremos o problema dos sinais. Para obter melhores resultados você deve depois pesar a solução formada. Lembrar que o calor gerado na reação foi utilizado para aquecer a solução resultante (calor específico fornecido na parte experimental) e também para aquecer o calorímetro.

$$\text{Calor gerado na reação} = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$$

Não se esqueça, neste ponto, que ΔH é o calor gerado por mol de produto ou de reagente, conforme a reação (neste caso é por mol de água formada), e o calor determinado acima deve ser apropriadamente convertido para determinar o ΔH .

n moles (formados na reação) calor gerado na reação (em cal)

$$1 \text{ mol} \dots \dots \dots |\Delta H| \quad \Rightarrow \quad |\Delta H| = \frac{\text{calor gerado}}{n}$$

No caso de uma transformação endotérmica, os cálculos são feitos de uma maneira semelhante, sendo que o calor absorvido na transformação foi retirado, em parte, da solução, e, em parte, do calorímetro:

$$\text{Calor absorvido na reação} = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$$

$$\text{e } |\Delta H| = \frac{\text{calor absorvido}}{n}$$

Para saber o sinal de ΔH , você tem que se lembrar agora que ΔH é negativo ($\Delta H < 0$) quando a transformação é exotérmica, e é positivo ($\Delta H > 0$) quando a transformação é endotérmica. Um erro freqüentemente cometido pelos estudantes é o de tentar determinar o sinal de ΔH pelas equações acima, considerando o sinal de Δt ($= t_2 - t_1$). Isto não deve ser feito, pois o resultado será o contrário do correto.

No caso específico da reação entre Cu^{2+} (aq) e Zn^0 (s), além da solução e do calorímetro há ainda substâncias sólidas presentes (zinco em excesso e cobre que se formou na reação), que também absorvem calor. Neste caso, já que os sólidos são metais, podemos valer-nos (para simplificar) da lei de Dulong e Petit que diz que as capacidades caloríficas molares (C_m) dos metais são quase todas aproximadamente iguais a 6 cal/(mol \cdot °C); sabemos o número total de moles de sólido (igual ao número de moles de zinco que foi adicionado), portanto podemos calcular o calor absorvido pelo sólido:

$$|Q_{\text{sólido}}| = nC_m |\Delta t|$$

onde: $n = n^\circ$ de mols de sólido

$$C_m = 6 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$$

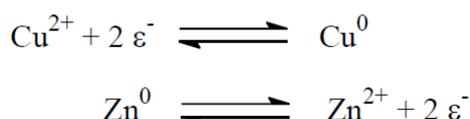
Outra diferença muito importante neste caso é que aqui não podemos medir diretamente a massa da solução resultante, pois ela está misturada com sólidos. Devemos usar um método indireto, determinando a massa da solução através de sua densidade (e, naturalmente, supondo que seu volume não variou muito durante a reação).

3. Medida de ΔG

Para medir o valor de ΔG construiremos uma pilha com os metais zinco e cobre, na qual ocorre a mesma reação da qual já medimos o ΔH :



Na pilha, no entanto, devido à maneira como ela é construída, as semi-reações (representadas abaixo) ocorrem separadamente, cada uma em seu respectivo eletrodo, e podemos medir a diferença de potencial (voltagem) entre os eletrodos (causada pelo acúmulo de elétrons em um e pela drenagem de elétrons do outro).



Essa diferença de potencial, ou “força eletromotriz” da pilha (ΔE)* representa, de certa forma, a tendência que as semi-reações apresentam para ocorrer num ou noutro sentido, pois a diferença de potencial está relacionada com a diferença de energia livre (entre os dois extremos da reação global) pela equação:

$$\Delta G = -nF\Delta E \text{ §}$$

onde: $n = n^\circ$ de elétrons envolvidos na equação da reação

$F =$ constante de faraday, ou carga de 1 mol de elétrons,

$F = 96489 \text{ Coulombs/mol}$ ou $\text{Joules}/(\text{mol} \times \text{volt})$ (para usar quando ΔG é expresso em Joules/mol)

$F = 23,06 \text{ kcal}/(\text{mol} \times \text{volt})$ (para usar quando ΔG é expresso em kcal/mol)

$\Delta E =$ diferença de potencial gerada pela pilha

Por essa expressão vemos que quanto maior o valor de ΔE , “mais negativo” será o valor de ΔG , portanto “mais espontâneo” será o processo. Se ΔG for positivo o processo ocorrerá espontaneamente no sentido oposto ao considerado.

Uma pilha é normalmente construída como representado na figura 1 abaixo:

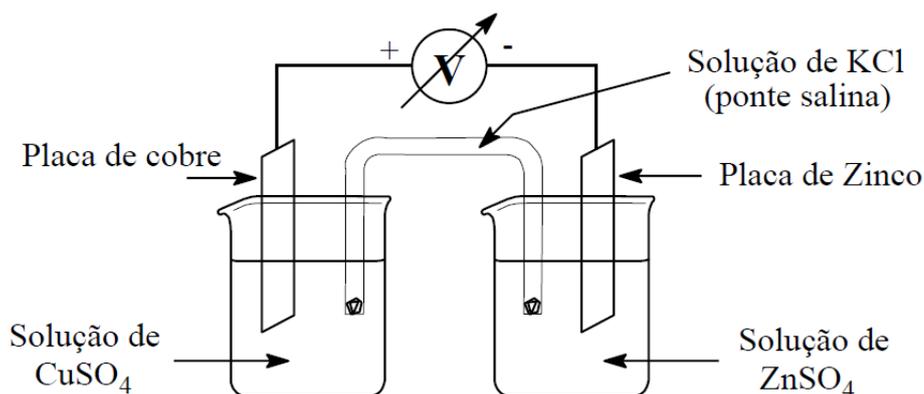


Figura 1. Pilha Zinco-Cobre (construção usual)

Para nossa finalidade presente (queremos apenas fazer uma medida rápida da diferença de potencial), porém, podemos fazer uma pilha bem mais simples colocando um pedaço de papel de filtro sobre uma placa de vidro e pingando soluções dos sais (ZnSO_4 e CuSO_4) em posições apropriadas, colocando sobre as soluções pequenas placas dos respectivos metais e pingando uma solução de KCl para unir as duas outras (fazendo o papel de ponte salina). Mais detalhes são dados na parte experimental.

* Na verdade a diferença de potencial ΔE relaciona-se com o potencial padrão ΔE^0 da pilha através da equação de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Estaremos, porém, trabalhando com concentrações unitárias (1 mol/L), de forma que em nosso caso $\Delta E = \Delta E^0$.

§ Como estaremos medindo ΔE^0 , seria talvez mais correto escrever $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$; estamos adotando simbologia simplificada para evitar excessiva complicação do texto com formalismos simbólicos.

4. Determinação de ΔS

Como já conhecemos o valor de ΔH e de ΔG para a reação



podemos calcular o ΔS para essa transformação através da equação que relaciona esses valores:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Uma observação importante é que o valor de ΔS para essa reação é bem menor que o valor de ΔH , ($|T\Delta S| < |\Delta H/10|$) de forma que ΔH e ΔG têm valores próximos um do outro. Se você quiser obter um valor razoavelmente correto para ΔS , tem que ser muito cuidadoso na determinação de ΔH . Pequenos erros podem até inverter o sinal de ΔS .

5. Parte experimental

5.1. Determinação da capacidade térmica do calorímetro

Escolha um de seus béqueres de 150 mL para ser o béquer do calorímetro, limpe-o e seque-o bem. Em seguida pese o béquer (~0,01g) e anote o peso. Certifique-se de que usará sempre este mesmo béquer no calorímetro, até o final de todos esses experimentos.

Prepare seu calorímetro e coloque 50,0 mL (o mesmo que 50,0 g? Por quê?) de água destilada em seu interior. Feche, agite e leia a temperatura algumas vezes para certificar-se de que está estabilizada. Este será o valor (t_f) que você usará nos cálculos.

Em outro béquer coloque um volume igual (50,0 mL) (o mesmo que 50,0 g? Por quê?) de água destilada e aqueça-a a uns 15-20 °C acima da temperatura ambiente. Coloque o béquer sobre a bancada, agite e leia a temperatura repetidas vezes até ter certeza de que ela esteja razoavelmente estabilizada*. Se necessário, volte a aquecer a água e recomece.

Então faça a leitura final (a que você usará nos cálculos como t_f) da temperatura e, rapidamente, junte essa água quente à água fria do calorímetro, tampe e agite. Leia a temperatura no interior do calorímetro repetidamente até que esteja estabilizada (de poucos segundos a poucos minutos) e então anote o valor da temperatura resultante.

O calor específico da água é 1,00 cal/(g.°C).

Exemplo de cálculo:

- Temperatura de 50,0 g de água quente: 37,9 °C
- Temperatura de 50,0 g de água fria: 20,3 °C
- Temperatura depois da mistura: 28,5 °C
- Calor perdido pela água quente: $50,0 \text{ g} \times 9,4 \text{ }^\circ\text{C} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{ }^\circ\text{C}} = 470 \text{ cal}$
- Calor ganho pela água fria: $50,0 \text{ g} \times 8,2 \text{ }^\circ\text{C} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{ }^\circ\text{C}} = 410 \text{ cal}$
- Calor ganho pelo calorímetro: 470 - 410 = 60 cal
- Capacidade térmica do calorímetro: $C = \frac{60 \text{ cal}}{8,2 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,3 \frac{\text{cal}}{\text{ }^\circ\text{C}}$

*Como a água do béquer está mais quente que o ambiente, a temperatura não se “estabilizará” propriamente, continuando a cair lentamente. O que é importante é certificar-se de que a temperatura é uniforme (o béquer não está mais quente que a água, ou uma parte da água mais quente que outra parte, etc.), de forma que sua última leitura corresponda realmente à temperatura da água naquele momento. Como a adição ao calorímetro é feita rapidamente, a temperatura não mudará apreciavelmente durante essa operação.

5.2. Determinação do calor de neutralização de HCl (aq) e NaOH (aq)

Seque o béquer do calorímetro, o agitador e o termômetro. Monte o calorímetro e coloque em seu interior 50,0 mL de solução de HCl ~1 mol/L (anote a concentração correta que consta no rótulo do frasco) e 2 gotas de fenolftaleína. Agite, leia a temperatura algumas vezes e anote seu valor quando ela ficar constante.

Calcule o volume de solução de NaOH ~1 mol/L (leia a molaridade correta no rótulo do frasco) necessário para neutralizar o HCl. Meça este volume e acrescente mais 5,0 mL para assegurar que todo o HCl será neutralizado. Coloque essa solução em um béquer. Retire o termômetro do calorímetro (certifique-se, antes, de que você anotou a temperatura), lave-o e seque-o, e meça a temperatura da solução de NaOH. Se esta não for igual à temperatura da solução do calorímetro, aqueça (por exemplo, com o calor de suas mãos) ou esfrie (por exemplo, com um banho de água contendo algumas pedrinhas de gelo) a solução de NaOH até que sua temperatura seja a mesma da solução de HCl do calorímetro.

Adicione a solução básica à ácida contida no calorímetro, feche, coloque o termômetro, e agite. Observe a temperatura e anote seu valor máximo. Verifique e anote a cor da solução no interior do calorímetro.

Retire o termômetro e o agitador procurando não perder solução. Retire o béquer e pese-o (com a solução ainda dentro!) ($\pm 0,01$ g). Subtraindo o peso do béquer vazio você obterá o peso da solução.

Alternativamente você pode calcular o peso dessa solução supondo que o volume não variou muito durante a reação (e, portanto, é igual à soma dos volumes adicionados) e utilizando o valor de densidade $d = 1,02$ g/mL para a solução resultante (~0,5 mol/L de NaCl).

O calor específico dessa solução é 0,96 cal/(g.°C).

5.3. Determinação do calor de dissolução do NaOH (s)

Lave e seque as partes do calorímetro (béquer, agitador, termômetro), torne a montar o calorímetro e coloque 50,0 mL de água em seu interior. Determine e anote a temperatura dessa água da mesma forma como fez antes.

Pese ($\pm 0,01$ g) cerca de 2 gramas de NaOH (anote o peso!) em um erlenmeyer fechado (devido à natureza higroscópica do NaOH). Adicione este sólido ao calorímetro, tampe e agite (a agitação precisa ser eficiente para promover a rápida dissolução do NaOH), sempre observando a temperatura. Anote o valor máximo.

Para calcular, lembre-se que o peso da solução dentro do calorímetro deve ser 50,0 g mais o peso de NaOH (~2 g) que você adicionou. Não é necessário pesar a solução.

A solução obtida é aproximadamente 1,0 mol/L e seu calor específico é 0,94 cal/(g. °C). Lembre-se que o ΔH que você quer calcular é em calorias por mol de NaOH que se dissolve.

5.4. Determinação do calor de reação de HCl (aq) e NaOH (s)

Lave e seque as partes do calorímetro. Calcule (pela normalidade correta escrita no frasco) o volume de HCl ~1 mol/L que contém 0,055 mols de HCl. Meça esse volume e coloque num balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada. Misture bem e transfira para o interior do calorímetro.

Determine a temperatura como nos itens anteriores.

Pese ($\pm 0,01$ g) cerca de 2 gramas de NaOH (anotando o peso exato) em um erlenmeyer fechado, da mesma maneira que em 5.3. Não deixe, porém, que o peso seja superior a 2,1 g (0,0525 mols), para ter certeza que todo o NaOH vai reagir.

Adicione o sólido ao calorímetro, tampe e agite, e anote o valor máximo de temperatura atingido.

Determine o peso da solução como descrito em 5.2.

A solução obtida é uma solução de NaCl ~0,5 mol/L cujo calor específico já foi fornecido em 5.2. Note que você deve calcular o ΔH baseado no n° de mols de NaOH que você adicionou.

5.5. Determinação do calor de dissolução de NH₄Cl (s)

Proceda da mesma forma descrita em 5.3., mas utilizando 100 mL de água no calorímetro e pesando ($\pm 0,01$ g) cerca de 5,4 g de NH₄Cl (pode pesar em papel, pois NH₄Cl não é higroscópico). A solução obtida é aproximadamente 1,0 mol/L. Como calor específico use o valor aproximado 0,94 cal/(g. °C). Calcule o ΔH em calorias por mol de NH₄Cl.

5.6. Determinação do calor da reação entre Zn^0 (s) e Cu^{2+} (aq)

Prepare o calorímetro, coloque 100 mL de solução 0,100 mol/L de $CuSO_4$ em seu interior, e anote a temperatura quando ficar constante.

Pese ($\pm 0,01$ g) cerca de 3,3 g ($\sim 0,05$ mol) de zinco em pó. Adicione o zinco à solução de $CuSO_4$. Agite continuamente e observe o termômetro até que a temperatura tenha passado por um máximo e comece a decrescer (5-10 min.). Anote o valor máximo.

Para calcular, use os seguintes valores para uma solução $\sim 0,1$ mol/L de $ZnSO_4$: $d = 1,02$ g/mL; $c = 0,98$ cal/(g \cdot °C). Capacidade calorífica molar para Zn^0 e Cu^0 : 6 cal/(mol \cdot °C); massa atômica do Zn = 65. Lembre-se que o zinco está em excesso (~ 5 x), e para calcular o ΔH você deve usar o n° de mols de $CuSO_4$.

Referência Bibliográfica

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.

Experimento 14 - Cinética Química

Intuitivamente é fácil perceber a importância da cinética química, que estuda a velocidade das reações e os fatores que influenciam essa velocidade. Todos sabemos que há reações tão rápidas que nos parecem instantâneas, sendo algumas até explosivas; outras são muito mais lentas, levando horas, dias ou até vários anos para se “completarem”. É evidente que um químico não pode realizar seu trabalho com eficiência sem um bom conhecimento de cinética química.

Os primeiros estudos nesse sentido mostraram, através de *experimentos*, que as velocidades das reações são proporcionais às concentrações dos reagentes, ou a alguma potência (em geral inteira) dessas concentrações. Isto leva ao conceito de *ordem* da reação.

Como exemplo, consideremos a reação:



A *velocidade* dessa reação, isto é, a *variação* da concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos *por unidade de tempo* em geral pode ser escrita:

$$v = \frac{\Delta c_x}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n \quad \text{ou} \quad v = kc_A^m c_B^n$$

Ordem da reação é a soma dos expoentes, $m + n$. Se $m = 1$ e $n = 2$, dizemos que é uma reação de ordem 3, ou de terceira ordem; além disso, é costume também dizer que a reação é de primeira ordem em relação a A e de segunda ordem em relação a B.

O estudante pode desde logo perceber que a velocidade da reação *não é constante*, mas **diminui** continuamente enquanto a reação se processa, porque os reagentes vão se consumindo e sua concentração vai diminuindo. Este fato constitui a maior dificuldade para a realização das medidas de velocidade, pois teríamos que medir simultaneamente um elevado número de grandezas que estariam continuamente variando.

Muitos métodos experimentais, de variada complexidade, foram desenvolvidos para efetuar as medidas de velocidade. Há métodos que medem diretamente, com rapidez (para evitar a variação), a concentração de um dos reagentes ou produtos; medindo a intervalos regulares, é possível ver como a concentração variou ao longo do tempo. É muito comum, porém, recorrer a um artifício que simplifica as coisas, baseado no seguinte:

1. Escolhe-se um método de medida bem sensível, capaz de detetar uma variação bem pequena, Δc , na concentração de um dos reagentes ou produtos;
2. Realiza-se a reação com concentrações dos reagentes tendo valores bem maiores do que Δc ; dessa maneira, podemos dizer que *as concentrações dos reagentes não variaram* enquanto medíamos o tempo necessário para ocorrer uma variação Δc .
3. Fazemos a reação com várias diferentes concentrações dos reagentes, medindo o tempo necessário, em cada caso, para produzir a mesma variação Δc . Assim podemos relacionar o *tempo* (necessário para produzir a mesma variação Δc) com a *concentração* dos reagentes, o que nos permitirá deduzir o valor da constante de velocidade e/ou ordem da reação, etc.

Há muitos artifícios diferentes, cada um recorrendo a um conjunto razoavelmente complexo de fórmulas matemáticas, por isso não tem sentido tentar estudá-los todos em detalhes. É importante, no entanto, compreender o princípio mais freqüentemente envolvido em muitos desses artifícios, que é o de usar concentrações muito maiores do que Δc , de modo que as concentrações permanecem essencialmente constantes enquanto fazemos as medidas.

Influência da temperatura na velocidade das reações

A temperatura tem forte influência na velocidade das reações, e esse talvez seja o aspecto da cinética química que oferece aos químicos a principal ferramenta para controlar as reações e executá-las da forma que lhes convenha.

A velocidade de *qualquer* reação química aumenta quando se eleva a temperatura. No entanto, algumas reações sofrem um aumento muito maior do que outras reações. Para compreender como isso ocorre, é necessário introduzir o conceito de *energia de ativação*.

O número de colisões por segundo entre as moléculas de uma mistura de reagentes é um número muito elevado. Se cada colisão resultasse em reação química, as reações seriam todas muito rápidas, praticamente instantâneas. O fato de existirem muitas reações que são bem lentas sugere que, para que duas moléculas reajam entre si, elas precisam ter, ao se encontrarem, uma energia cinética igual ou superior a um valor determinado, chamado energia de ativação (E_a).

Sabemos que um conjunto de numerosas moléculas (1 mol contém 6×10^{23} moléculas) contém algumas de energia cinética mais baixa e outras de energia cinética mais alta, em uma distribuição estatística complexa que produz gráficos como o da figura 3.

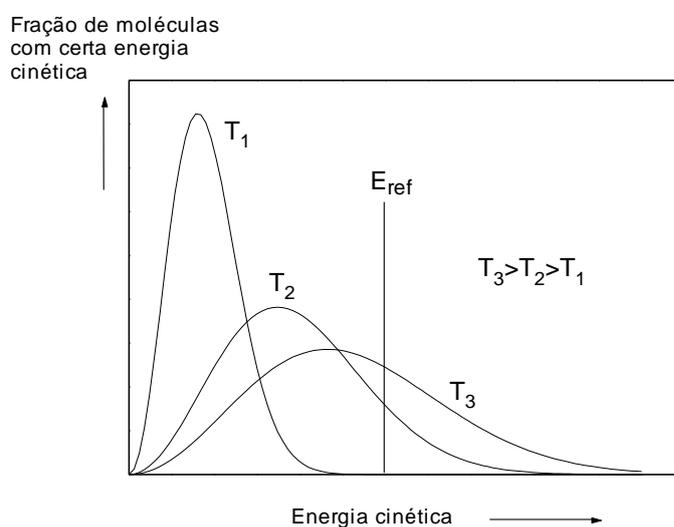


Figura 3. Variação da distribuição da energia cinética pelas moléculas conforme a temperatura

Observe especialmente como o gráfico muda de forma quando se varia a temperatura. Neste gráfico, a fração do número de moléculas que tem energia cinética igual ou superior a um valor qualquer (como E_{ref} , na figura) é a área sob a curva que está à *direita* de E_{ref} (a área total sob qualquer uma das curvas é igual à unidade).

Na figura 4 é representado um gráfico similar, para duas temperaturas diferentes, mas agora o eixo vertical representa a fração do número de *choques* com certa energia (já estão sendo consideradas as energias cinéticas das *duas* moléculas que se chocam). O gráfico tem forma similar ao anterior. Observe as duas energias de ativação representadas no gráfico como E_{a1} e E_{a2} (obviamente para duas reações diferentes): lembrando que apenas a fração dos choques à direita de E_a pode produzir reação, fica bem claro não apenas que quanto maior a energia de ativação de uma reação, menor é sua velocidade, mas também que essa interdependência é muito forte.

Verifique, observando o gráfico, que:

1. Qualquer que seja a energia de ativação, um aumento na temperatura resulta em aumento de velocidade (porque aumenta a fração dos choques com energia igual ou superior a E_a).

2. O aumento de velocidade é mais pronunciado para reações que têm maior energia de ativação. Observe que, ao elevar a temperatura de 0 °C para 100 °C, a fração de choques com energia maior do que E_{a2} torna-se bem maior do que o dobro da anterior (área sob as curvas à direita de E_{a2}); a mesma observação com relação a E_{a1} mostra que a nova área é bem menor do que o dobro da anterior.

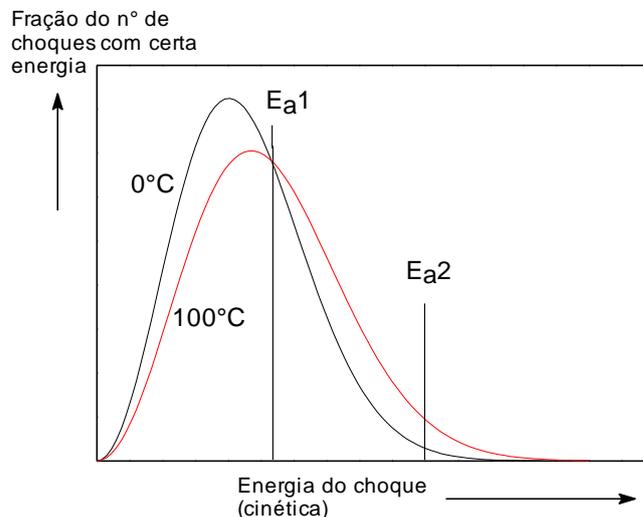


Figura 4. Variação da distribuição das energias dos choques conforme a temperatura

Este último aspecto não é tão fácil de perceber no gráfico, e é melhor verificado através da fórmula como mostrado adiante.

A relação entre a constante de velocidade (a letra “k” que aparece nas equações de velocidade), a energia de ativação e a temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A constante “A” é principalmente um fator de probabilidade (*nem todos os choques com energia igual ou superior a E_a resultam em reação, pois a orientação das moléculas no momento do choque pode não ser apropriada para que elas reajam*).

Aplicando essa equação para duas temperaturas diferentes, dividindo uma pela outra e convertendo para logaritmo neperiano, tem-se:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Imagine agora duas reações, de energias de ativação diferentes, consideradas nas mesmas temperaturas T_1 e T_2 : o segundo membro será maior para a reação que tiver maior E_a (pois T_1 , T_2 e R são idênticos para ambas as reações), mostrando que, ao aumentar a temperatura de T_1 para T_2 , a reação com maior E_a sofre um maior aumento de velocidade.

Fazendo um exemplo numérico: variando a temperatura de 20 para 30 °C, qual será o aumento de velocidade para reações que tenham energia de ativação de 5 kcal/mol, 10 kcal/mol e 20 kcal/mol?

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = E_a \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303} \right) = E_a \times 5,63 \times 10^{-5}$$

Por exemplo, para 5 kcal/mol (na fórmula tem que entrar em *calorias*, 5000, por causa da unidade usada para R):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 5000 \times 5,63 \times 10^{-5} = 0,2816 \quad \Rightarrow \quad \frac{k_2}{k_1} = 1,33$$

o que significa um aumento de 33% na velocidade da reação. Mostre sozinho que o aumento será de 76% para a reação com $E_a = 10$ kcal/mol e 208% para a reação com $E_a = 20$ kcal/mol.

Nesta altura deve ter ficado claro para o estudante atento que a maneira de se medir a energia de ativação de uma reação é medir a sua velocidade em diferentes temperaturas. Além disso parece evidente que é imprescindível *manter a temperatura constante* quando se fazem medidas de velocidade.

O assunto abordado a seguir não tem relação direta com o experimento que vamos realizar. Acharmos conveniente mencioná-lo apenas porque “energia de ativação” é um assunto freqüentemente abordado com apresentação de diagramas como o da figura 5, com introdução de outro conceito: o “estado de transição”.

Observe, inicialmente, que o eixo vertical representa *apenas* energia potencial (a energia total menos a cinética), enquanto que o eixo horizontal representa o progresso da reação.

Para passar de reagentes a produtos, as moléculas dos reagentes têm que se chocar com uma energia cinética mínima igual a E_a ; a teoria do “estado de transição” propõe que, quando ocorre tal choque, o conjunto formado converte energia cinética em energia potencial, formando uma nova entidade química (intermediária entre reagentes e produtos) muito instável, porque corresponde a um máximo de energia potencial. Essa entidade, chamada de *estado de transição*, tem uma existência muito breve, pois logo se desdobra em produtos (ou em reagentes novamente), transformando de novo a energia potencial excedente em energia cinética.

O diagrama assim apresentado é muito útil, pois permite uma visualização da relação entre as energias envolvidas; particularmente, fica fácil perceber a relação entre as energias de ativação para a reação direta e para a reação inversa.

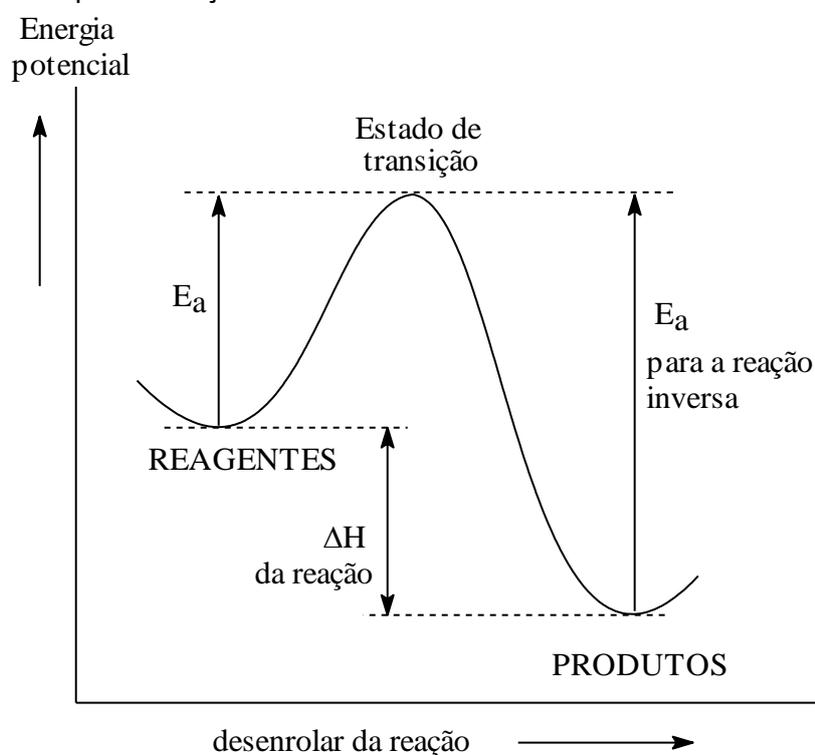
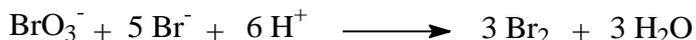


Figura 5. Diagrama mostrando a relação entre energia de ativação para as reações direta e inversa com o calor de reação; estado de transição.

2. O experimento

O experimento que vamos realizar é um estudo da cinética da reação entre bromato e brometo, na presença de ácido, que forma bromo segundo a equação:



Para medir a relação entre uma variação de concentração e o intervalo de tempo em que ela ocorre, vamos recorrer a duas reações auxiliares, que são *muito mais rápidas* que a reação em estudo, de forma que sua velocidade não interfere em nossas medidas. Essas reações auxiliares são:

1. A reação de bromo com fenol, para formar fenol monobromado:



2. A reação de bromo com alaranjado de metila, que resulta na descoloração do indicador.

A reação principal (bromato + brometo + H^+) é feita então na presença de uma **pequena** quantidade, conhecida, de fenol e de uma quantidade ainda **bem menor** de alaranjado de metila. Conforme vai se formando bromo, ele vai reagindo com o fenol, até que o fenol tenha sido todo consumido (n° de moles de $\text{Br}_2 = n^\circ$ de moles de fenol); qualquer pequena quantidade de bromo que se forme a partir daí, descolorirá o alaranjado de metila, fornecendo assim uma indicação visual, facilmente perceptível, de que o fenol acabou. Determina-se assim o tempo que decorre para que se forme esse número de moles de bromo (igual ao número de moles de fenol); o número de moles de BrO_3^- que reagiu nesse intervalo de tempo é igual a 1/3 do número de moles de fenol? Por quê?

Para realizar o experimento você vai misturar em um béquer quantidades determinadas (veja a tabela 1 na parte experimental) de soluções de KBrO_3 , de KBr e de H_2O ; em outro béquer, você vai misturar soluções de HClO_4 , de fenol e de alaranjado de metila; nenhuma reação ocorre em nenhum desses dois béqueres, que podem ser mantidos assim indefinidamente. A reação se inicia ao misturar o conteúdo dos dois béqueres, quando então se inicia a contagem do tempo, que termina quando o alaranjado de metila for descorado.

O seu trabalho no dia do experimento será muito simplificado se você previamente fizer os seguintes cálculos, com os dados da tabela 1:

1. Quantos mols de fenol foram adicionados em cada combinação?
2. Qual a concentração do KBrO_3 , do KBr e do HClO_4 em cada combinação? Observe que todas as combinações (depois de misturados os conteúdos dos dois béqueres) têm um volume total de 50 mL.
3. Quanto vale Δc ? Como Δc terá valores diferentes conforme o reagente ou produto tomado como referência (por quê?), é melhor considerá-lo sempre em relação ao mesmo reagente, por exemplo, em relação ao BrO_3^- .

Após fazer as medidas correspondentes à tabela 1, você terá 4 valores diferentes de Δt , todos correspondentes ao mesmo Δc . Para interpretar os resultados, começamos por lembrar que Δc é bem menor do que as concentrações usadas, de maneira que podemos fazer a seguinte aproximação:^{1*}

$$v = \frac{dc}{dt} \approx \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Com isso teremos:

* Rigorosamente falando, dc ou Δc são valores negativos quando se referem a reagentes (materiais de partida), e costuma-se escrever $v = -dc/dt$; aqui estaremos usando Δc como a *variação* de concentração, sem considerar o *sentido*, e tomaremos Δc sempre como positivo, para simplificar.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = kc_1^m c_2^n c_3^p$$

Tomando o logaritmo de ambos os membros:

$$\log \frac{1}{\Delta t} + \log \Delta c = \log k + m \log c_1 + n \log c_2 + p \log c_3$$

E transpondo $\log \Delta c$:

$$\log \frac{1}{\Delta t} = \log k - \log \Delta c + m \log c_1 + n \log c_2 + p \log c_3 \quad (\text{Eq 1})$$

Na equação 1 acima você pode observar que $\log k$, $\log \Delta c$, m , n , e p são constantes. Se escolhermos dois valores de Δt que correspondam a uma variação apenas de c_1 , para esses valores teremos que c_2 e c_3 são também constantes; isso reduz a equação 1 a:

$$\log \frac{1}{\Delta t} = m \log c_1 + C^{te} \quad (\text{Eq 2})$$

A equação 2 (válida apenas para os casos em que c_2 e c_3 são constantes) mostra que em um gráfico do logaritmo de $1/\Delta t$ versus o logaritmo de c_1 , obteremos uma reta cuja inclinação será "m", a ordem da reação em relação ao reagente 1.

A tabela 1 foi construída de tal maneira que você pode sempre escolher duas medidas de Δt em que a concentração de *um* reagente apenas foi modificada, tendo as demais concentrações permanecido constantes. Assim você poderá determinar a ordem da reação para o BrO_3^- , para o Br^- e para o H^+ .

Uma vez determinados esses valores de m , n , e p , você pode determinar o valor da constante de velocidade, k , através da equação de velocidade:

$$\frac{-\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = k [\text{BrO}_3^-]^m [\text{Br}^-]^n [\text{H}^+]^p$$

Onde:

- $\Delta[\text{BrO}_3^-]$ é a variação da concentração de bromato, que é negativa porque ela diminui com o tempo; você deve substituir $-\Delta[\text{BrO}_3^-]$ por Δc (o valor positivo), para que k seja positivo.
- $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{Br}^-]$ e $[\text{H}^+]$ são as concentrações iniciais dos reagentes na mistura. Não esquecer que o volume total é 50 mL.
- m , n , e p são as ordens de reação com relação aos reagentes BrO_3^- , Br^- e H^+ anteriormente determinadas.

Assim você obterá o valor de "k" para a temperatura ambiente. Na segunda parte do experimento, você ainda fará a determinação de k para duas outras temperaturas, o que permitirá determinar a energia de ativação.

Começando com a equação de Arrhenius e tomando o logaritmo de ambos os membros:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{ou} \quad \log k = \log A - \frac{E_a}{2,303RT}$$

Considerando que $\log A$, E_a e R são constantes, é fácil ver que o gráfico de $\log k$ versus $1/T$ deve ser uma reta cuja inclinação é $\frac{-E_a}{2,303R}$, de onde se pode calcular o valor de E_a .

3. Parte experimental

3.1. Reações à temperatura ambiente

Prepare cada uma das combinações da tabela 1 da seguinte forma: meça com uma pipeta, transferindo para o béquer A, os volumes correspondentes de soluções de bromato, brometo e

água; faça o mesmo, colocando no béquer B, com as soluções de ácido perclórico, de fenol e de alaranjado de metila.

Tabela 1

combinação	béquer A (mL)			béquer B (mL)		
	KBrO ₃ 0,33 M	KBr 0,67 M	H ₂ O	HClO ₄ 0,50M	Fenol 0,030 M	Indicador (0,1 g/L)
1	5,0	5,0	15,0	10,0	10,0	5,0
2	5,0	10,0	10,0	10,0	10,0	5,0
3	10,0	5,0	10,0	10,0	10,0	5,0
4	5,0	5,0	5,0	20,0	10,0	5,0

Coloque os dois béqueres em um banho de água à temperatura ambiente e anote a temperatura. É importante (por quê?) que em todas as combinações as reações sejam feitas à mesma temperatura (ou, pelo menos, que a diferença seja bem pequena).

A seguir, adicione a solução contida no béquer A à do béquer B. Inicie a contagem do tempo no instante em que as soluções forem misturadas e interrompa no momento em que desaparecer o último traço do indicador.

3.2. Reações em outras temperaturas

a) Temperatura de banho gelo-água: Adote as condições da combinação n° 1 da tabela 1. Coloque os dois béqueres em um banho de gelo com água. Aguarde, antes de misturar, que as soluções sejam efetivamente resfriadas. Misture e meça o tempo da mesma forma descrita acima.

b) Temperatura intermediária: prepare um banho a uma temperatura entre 10 e 15°C, adicionando um pouco de gelo a uma quantidade razoável de água colocada na bacia. Uma vez escolhida uma temperatura, ela deve ser mantida constante pela adição de pequenos pedaços de gelo sempre que necessário. Novamente faça a reação, usando esse banho, com a combinação n° 1 da tabela 1.

4. Referências Bibliográficas

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: EDUSP, 2004.