

EXPERIMENTO 2

PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

OBJETIVOS

- Rever os conceitos de molaridade, normalidade e molalidade;
- Aprender a preparar soluções aquosas, realizar diluições e determinar concentrações de soluções;
- Exercitar a técnica de titulação.

INTRODUÇÃO

Uma SOLUÇÃO é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias em que a dispersão de uma substância na outra se dá na escala de suas partículas (moléculas, íons ou átomos). Quando um dos componentes de uma mistura é um gás ou um sólido e o outro é um líquido, o primeiro é chamado de SOLUTO e o último de SOLVENTE. Quando ambos os componentes são líquidos, o componente em maior quantidade é denominado SOLVENTE e o componente em menor quantidade é o SOLUTO. É claro que pode haver vários solutos em uma solução - uma solução não precisa ter somente dois componentes.

Uma SOLUÇÃO DILUÍDA é aquela que contém somente uma pequena quantidade de soluto (ou solutos) em relação à quantidade de solvente. Por outro lado, uma SOLUÇÃO CONCENTRADA contém uma grande quantidade de soluto.

Quando se trata de soluções é necessário especificar suas composições, ou seja, as quantidades relativas dos vários componentes. A composição pode ser expressa de diferentes maneiras. Para começar, vamos assumir uma solução de dois componentes, A (solvente) e B (solute), adotando a seguinte notação:

m_A, m_B :	massa, em gramas, de A e B;
n_A, n_B :	quantidade de matéria, em mols, de A e B;
V_A, V_B :	volume, em litros, de A e B puros;
V :	volume total da solução, em litros.

As formas mais importantes de medida da composição de soluções líquidas são as seguintes:

FRAÇÃO EM VOLUME de B é V_B / V , ou seja, o volume de B puro dividido pelo volume total da solução. Deve ser notado que, em geral, $V \neq V_A + V_B$; usualmente há uma alteração significativa do volume quando duas substâncias formam uma solução. Esta forma de medida é empregada

exclusivamente em soluções líquido-líquido e seu uso mais comum é comercial;

FRAÇÃO MOLAR OU FRAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA de B, representada por x_B , é a razão entre a quantidade de matéria de B e a quantidade de matéria total:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Um mol tem um número fixo de partículas (número de Avogadro); assim, a fração molar é um número fracionário - A FRAÇÃO MOLAR DE B É A FRAÇÃO DE TODAS AS MOLÉCULAS EM UMA SOLUÇÃO QUE SÃO MOLÉCULAS DE B. Através desta definição: $x_A + x_B = 1$. No caso de soluções com mais de dois componentes: $x_A + x_B + x_C + \dots = 1$;

MOLALIDADE de B (m_B) é a quantidade de matéria de B dissolvida em 1 kg de A. Como a massa é usualmente medida em gramas, a expressão para molalidade é:

$$m_B = \frac{n_B}{(w_A/1000)} = \frac{\text{mol de B}}{\text{g A} \times \frac{1 \text{ kg A}}{1000 \text{ g A}}} = \frac{\text{mol de B}}{\text{kg A}}$$

MOLARIDADE OU CONCENTRAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA de B é a quantidade de matéria do soluto B por litro de solução: n_B / V , com V em litros. A molaridade de B pode ser representada como: [B], M_B ou c_B . Quando a molaridade de uma solução é conhecida, um certo volume dela pode ser medido e o número de mols de B neste volume pode ser calculado. A desvantagem desta forma de medida é que a molaridade varia com a temperatura devido à expansão ou contração da solução.

As seguintes formas de expressão são equivalentes: a molaridade de B é 0,1; a molaridade da solução com respeito a B é 0,1; a solução é 0,1 M com respeito a B ou simplesmente, a solução é 0,1 molar. É costume referir-se à molaridade da solução com respeito a B e não ao solvente.

Uma solução de molaridade conhecida pode ser preparada sem o conhecimento de sua densidade ou da massa de solvente utilizada, com o uso de um balão volumétrico. O soluto deve ser puro, de forma que a massa corresponda a um número bem definido de mols. Uma massa de soluto (sólido) medida precisamente é dissolvida no solvente e a solução é transferida totalmente (enxaguando o frasco várias vezes) para um balão volumétrico. O solvente é então adicionado cuidadosamente até perto da marca no pescoço do balão. Quando o soluto está totalmente dissolvido e a solução bem misturada através de agitação, mais solvente é adicionado

cuidadosamente, até o nível da solução atingir a marca. A solução é, então, mais uma vez agitada para uma completa homogeneização.

O que foi obtido com este procedimento é uma solução contendo quantidade de matéria conhecida de soluto, assim sua molaridade pode ser facilmente calculada.

No caso do soluto ser um líquido (ou seja, solução líquido-líquido), a medida do volume do soluto deve ser realizada com uma pipeta volumétrica e o procedimento restante é o mesmo descrito para solução sólido-líquido;

NORMALIDADE está estreitamente relacionada com a molaridade; ela é, na verdade, o produto de um número inteiro e a molaridade. Este número inteiro vai ser representado por **n** e será explicado mais adiante.

O peso equivalente de uma substância é a massa em gramas correspondente a um “equivalente químico” da substância considerada. Obedece à seguinte relação:

$$\text{peso equivalente} = \frac{\text{peso molecular}}{n}$$

onde **n** representa o número de equivalentes contido em 1 mol da substância. Por exemplo, o peso molecular do KMnO_4 é $158,04 \text{ g mol}^{-1}$. Em vários casos, $n = 5$ para o KMnO_4 . Seu equivalente grama será então:

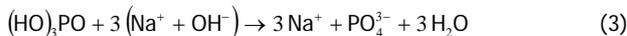
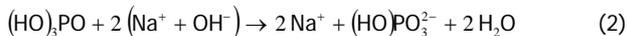
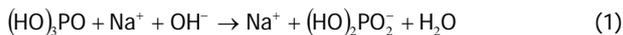
$$\frac{158 \text{ g / mol}}{5 \text{ eq / mol}} = 31,6 \text{ g / eq}$$

A normalidade de uma solução é definida como o número de equivalentes de soluto por litro de solução. Se a molaridade (**M**) é dada em mol L^{-1} e **n** é dado em equivalentes por mol, a normalidade será:

$$M \left(\frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right) \times n \left(\frac{\text{eq}}{\text{mol}} \right) = N \left(\frac{\text{eq}}{\text{litro}} \right)$$

Observe que não há nada na fórmula KMnO_4 que sugira o número 5. O número de equivalentes por mol não é usualmente óbvio através da fórmula. A seguir serão dados exemplos para a determinação de pesos equivalentes das diferentes classes de substâncias:

PESOS EQUIVALENTES DE ÁCIDOS E BASES: Um equivalente de um ácido corresponde à quantidade desse ácido que transfere (doa) 1 mol de íons H^+ (1 mol de prótons). De forma correspondente, um equivalente de uma base é a quantidade necessária e suficiente para receber (aceitar) 1 mol de íons H^+ . Como exemplo pode ser mencionado o hidróxido de sódio, NaOH , que pode reagir com ácido fosfórico, H_3PO_4 ou $(\text{HO})_3\text{PO}$, em uma das seguintes formas:



Na reação (1), 1 mol de $(\text{HO})_3\text{PO}$ transfere 1 mol de H^+ , há 1 equivalente por mol de $(\text{HO})_3\text{PO}$; na reação (2) há 2 equivalentes e na reação (3) há 3 equivalentes por mol de $(\text{HO})_3\text{PO}$. O peso molecular de $(\text{HO})_3\text{PO}$ é $98,00 \text{ g mol}^{-1}$ e os pesos equivalentes, pela definição, são:

$$\text{Na reação (1):} \quad \frac{98,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \frac{\text{eq}}{\text{mol}}} = 98,00 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

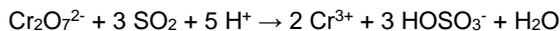
$$\text{Na reação (2):} \quad \frac{98,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \frac{\text{eq}}{\text{mol}}} = 49,00 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$\text{Na reação (3):} \quad \frac{98,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{3 \frac{\text{eq}}{\text{mol}}} = 32,67 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

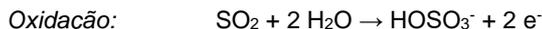
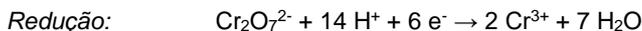
PESOS EQUIVALENTES EVIDENTEMENTE NÃO SÃO CONSTANTES, ELES DEPENDEM DA NATUREZA DA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA EM QUE A SUBSTÂNCIA ESTÁ ENVOLVIDA!

Para o caso do NaOH nas três reações, 1 mol de NaOH recebe 1 mol de H^+ ; seu peso equivalente é, portanto, $40,00 \text{ g / eq}$.

PESOS EQUIVALENTES DE AGENTES OXIDANTES E REDUTORES: Em reações de oxidação-redução, 1 equivalente do agente oxidante é a quantidade que recebe 1 mol de elétrons; correspondentemente, 1 equivalente de agente redutor é a quantidade que perde 1 mol de elétrons. Por exemplo, na reação entre dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e dióxido de enxofre, SO_2 , em meio ácido:



As semi-reações são:



Um mol de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aceita 6 mol de elétrons, enquanto que 1 mol de moléculas de SO_2 transfere 2 mol de elétrons; conseqüentemente, há 6 equivalentes por mol de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou por mol de fórmulas-unitárias de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 equivalentes por mol de Cr^{3+} e 2 equivalente por mol de SO_2 .

Assim, seus pesos equivalentes são:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: \frac{294 \text{ g/mol}}{6 \text{ eq/mol}} = 49,0 \text{ g/eq}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}: \frac{216 \text{ g/mol}}{6 \text{ eq/mol}} = 36,0 \text{ g/eq}$$

$$\text{SO}_2: \frac{64,1 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 32,0 \text{ g/eq}$$

$$\text{Cr}^{3+}: \frac{52,0 \text{ g/mol}}{3 \text{ eq/mol}} = 17,3 \text{ g/eq}$$

PESOS EQUIVALENTES NA COMBINAÇÃO DE ÍONS: Em reações nas quais íons se combinam para formar um sólido insolúvel (ou um soluto praticamente não dissociado), o número de equivalentes em 1 mol é igual ao módulo da carga total dos íons que formam o precipitado (ou substância pouco dissociada).

Por exemplo, na reação: $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$, o número de equivalentes em 1 mol de CaSO_4 é 2, o módulo da carga total de ambos os íons que formam o precipitado; há 2 equivalentes em cada mol de Ca^{2+} e SO_4^{2-} .

Na reação: $2 \text{La}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ há 6 equivalentes ($2 \times 3^+$ ou $3 \times 2^-$) por mol de oxalato de lantânio, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; há também 3 equivalentes por mol de La^{3+} e 2 equivalentes por mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;

TÍTULO (τ) é definido como o quociente entre a massa do soluto (m_B) e a massa total da solução ($m_A + m_B$), não tem unidade (varia de zero a um: $0 < \tau < 1$) e pode ser representado matematicamente como:

$$\tau = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

Supondo que a massa total da solução é igual a 100 gramas ($m = 100$) tem-se que:

$$\tau = \frac{m_B}{100} \text{ ou } m_B = 100 \cdot \tau$$

Desse modo, m_B está indicando aqui a massa do soluto em 100 gramas de solução e pode ser chamado de título percentual, ou seja:

$$\tau \% = 100 \cdot \tau \text{ sendo que } 0 < \tau \% < 100 \%$$

A relação entre a concentração (C) em g L^{-1} e o título é:

$$C = 1000 \cdot d \cdot \tau$$

onde d representa a densidade da solução em g mL^{-1} .

RAZÃO EM PESO é m_B / m_A ; a forma mais usual é $100 \times m_B / m_A$. Os valores de solubilidade são usualmente tabelados em termos desta medida que não deve ser confundida com o título percentual.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Balão volumétrico de 100 mL; Bureta de 50 mL; Garra; Suporte universal; Pipeta volumétrica de 25 mL; Pipeta volumétrica de 10 mL; Pipeta graduada de 10 mL; Pipetador; Béquer de 50 mL; Erlenmeyer de 50 mL.

REAGENTES:

Hidróxido de sódio (NaOH); Ácido clorídrico (HCl); Ácido oxálico diidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$); Indicador (fenolftaleína).

OBSERVAÇÕES:

- O uso das balanças disponíveis será explicado pelos encarregados do laboratório;
- Convém lembrar que a balança é um instrumento de precisão, DEVENDO SER MANTIDA LIMPA! Utilizar um pincel para remover partículas sólidas que porventura venham a cair na câmara de pesagem ou sobre o(s) prato(s);
- Materiais líquidos derramados devem ser removidos utilizando papel absorvente;
- A técnica para a correta leitura de volumes foi explicada no **EXPERIMENTO 1**;
- Nunca pesar diretamente sobre o prato; utilizar um béquer ou um pedaço de papel acetinado para depositar o material a ser pesado.

PARTE A: PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÃO DE HCL

A1. CÁLCULOS (PARA SEREM FEITOS ANTES DA AULA PRÁTICA)

1. Calcular a quantidade de hidróxido de sódio necessária para preparar 500 mL de uma solução aquosa com concentração aproximada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
2. Calcular a molaridade do ácido clorídrico comercial e o volume necessário deste para preparar 250 mL de uma solução com

concentração aproximada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (utilizar os dados do rótulo: título e densidade);

3. Calcular a massa de ácido oxálico diidratado necessária para neutralização de 25 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
4. Estimar o volume de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para neutralizar 25 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta estimativa será usada na Parte A3 para agilizar a titulação e prevenir a invalidação da titulação da 1.^a amostra.

A2. PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

1. Pesar rapidamente a massa de NaOH calculada. O procedimento de pesagem deve ser feito rapidamente, pois o NaOH é higroscópico (absorve água da atmosfera) e, também por este motivo, deve ser utilizado um béquer (50 mL) para a pesagem. Não se preocupar em pesar exatamente a massa calculada, pois a solução será padronizada a seguir;
2. Anotar a massa de NaOH na folha de relatório;
3. Adicionar água no béquer até aproximadamente metade de seu volume para dissolver o NaOH. Transferir a mistura para um balão de 500 mL;
4. Repetir esta operação até não haver mais traços de NaOH no béquer;
5. Completar o volume do balão volumétrico (até a marca no pescoço deste) com água destilada, fechar o frasco e homogeneizar a solução;
6. Enxaguar a bureta com cerca de 5 mL da solução de NaOH;
7. Com o auxílio de um funil, preencher a bureta com a solução de NaOH até cerca de 2/3 de seu volume e verificar a existência de bolhas de ar. Havendo bolhas, eliminá-las adicionando mais solução de NaOH;
8. Preencher o restante da bureta com a solução até acima da marca de zero. Abrindo a torneira, deixar a solução gotejar e, cuidadosamente, estabelecer o seu volume na marca de zero. Anotar este valor na folha de relatório como volume inicial;
9. Pesar cuidadosamente a quantidade de ácido oxálico calculada (padrão primário) capaz de neutralizar 25 mL da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O ácido oxálico pode ser pesado sobre um pedaço de papel acetinado. Não esquecer de anotar a massa de ácido oxálico pesada;
10. Transferir essa massa para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar aproximadamente 50 mL de água;

11. Colocar três gotas do indicador fenolftaleína na solução de ácido oxálico contida no erlenmeyer e iniciar o processo de titulação. Como o volume aproximado da solução de NaOH necessário para a neutralização do ácido oxálico foi calculado, cerca de 2/3 desse volume da solução de NaOH podem ser rapidamente transferidos para o erlenmeyer contendo a solução de ácido oxálico. Enquanto estiver efetuando esta transferência da solução da bureta para o erlenmeyer, mantenha a solução do erlenmeyer sob constante agitação;
12. O restante do volume da solução de NaOH deve ser transferido vagarosamente, observando a cor da solução. Este é um ponto importante, pois a neutralização das soluções será detectada através da mudança de cor do indicador;
13. Quando a solução de ácido oxálico mudar de cor, parar a transferência da solução de NaOH e anotar o valor do volume de solução na folha de relatório como volume final;

UMA OBSERVAÇÃO IMPORTANTE É QUE QUANDO O NaOH ESTÁ SENDO ADICIONADO A SOLUÇÃO DESENVOLVE UMA COLORAÇÃO AVERMELHADA NA REGIÃO DE CONTATO DA GOTA COM A SOLUÇÃO DO ERLENMEYER. ESTA COLORAÇÃO DESAPARECE COM A AGITAÇÃO DO FRASCO. O DESAPARECIMENTO TORNA-SE MAIS LENTO COM A PROGRESSÃO DA TITULAÇÃO INDICANDO ASSIM QUE, A ADIÇÃO DA SOLUÇÃO DE NaOH DEVE SER FEITA MAIS LENTAMENTE.

14. Repetir este procedimento com outras duas massas de ácido oxálico, anotando os volumes gastos;
15. Calcular, com esses volumes, a molaridade da solução de NaOH. Calcular a média dos três valores obtidos;
16. Anotar os três valores de concentração na folha de relatório, bem como o valor médio calculado.

A3. PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HCl 0,1 MOL L⁻¹

1. Em um balão volumétrico de 250 mL adicionar aproximadamente 100 mL de água destilada;
2. Com o uso de uma pipeta graduada, adicionar ao balão volumétrico o volume de HCl calculado na Parte A1;
3. Adicionar água no balão até próximo da marca do menisco;
4. Fechar o balão e agitar, para homogeneizar a solução;
5. Aguardar alguns minutos e completar o volume com água (com uma pisseta) até a marca. Homogeneizar uma vez mais;

6. Com uma pipeta volumétrica de 25 mL, transferir 25 mL da solução de HCl preparada anteriormente para um erlenmeyer de 250 mL;
7. Adicionar 2 ou 3 gotas do indicador fenolftaleína;
8. Titular com a solução de NaOH contida na bureta. Não se esquecer de completar o nível da bureta até o zero, anotando na folha de relatório esse volume como o inicial;
9. Adicionar 2/3 do volume calculado na **PARTE A1** para neutralizar os 25 mL da solução de HCl;
10. Proceder ao restante da titulação como descrito na **PARTE A2**;
11. Anotar o volume final na folha de relatório, dispensar o conteúdo do erlenmeyer e lavar este frasco com água destilada;
12. Realizar o procedimento mais duas vezes.

PARTE B: DILUIÇÃO DE SOLUÇÕES

Nesta etapa serão utilizadas as soluções de HCl e NaOH padronizadas anteriormente. Além da bureta e erlenmeyers serão necessários balões volumétricos de 100 mL e pipetas volumétricas de 10 mL e de 25 mL.

B1. DILUIÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (1:1)

1. Completar a bureta com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹;
2. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionar água destilada de forma a completar aproximadamente ¼ de seu volume;
3. Utilizando a pipeta volumétrica de 50 mL, adicionar 50 mL da solução de HCl e homogeneizar a mistura. Completar em seguida o nível da solução até a marca no pescoço do balão volumétrico, homogeneizando mais uma vez a solução;
4. Transferir 25 mL desta solução com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Adicionar 2 ou 3 gotas de fenolftaleína e proceder a titulação;
5. Repetir este procedimento mais duas vezes, não esquecendo de anotar os volumes iniciais e finais na folha de relatório.

B2. DILUIÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (1:4)

1. Completar a bureta com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹;
2. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionar água de forma a completar aproximadamente ¼ de seu volume;

3. Utilizando uma pipeta volumétrica de 25 mL, adicionar 25 mL da solução de HCl e homogeneizar a mistura. Completar em seguida o nível da solução até a marca no pescoço do balão volumétrico, homogeneizando mais uma vez a solução;
4. Transferir 25 mL desta solução com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Adicionar 2 ou 3 gotas do indicador fenolftaleína e proceder a titulação;
5. Repetir este procedimento mais duas vezes, não esquecendo de anotar os volumes iniciais e finais na folha de relatório.

B3. DILUIÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO (1:10)

1. Completar a bureta com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹;
2. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionar água de forma a completar aproximadamente $\frac{1}{4}$ de seu volume;
3. Utilizando uma pipeta volumétrica de 10 mL, adicionar 10 mL da solução de HCl e homogeneizar a mistura. Completar em seguida o nível da solução até a marca no pescoço do balão volumétrico, homogeneizando mais uma vez a solução;
4. Transferir 25 mL desta solução com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Adicionar 2 ou 3 gotas do indicador fenolftaleína e proceder a titulação;
5. Repetir este procedimento mais duas vezes, não se esquecendo de anotar os volumes iniciais e finais na folha de relatório.