

SQM0484 - Laboratório de Princípios de Química de Soluções

Horário – Quinzenalmente às Seg. 14:00 às 18:00h

Prof. Dr. Rafael Martos Buoro

Profa. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis

As práticas de laboratório serão realizadas em duplas. Pedimos, cordialmente, que pré-definam as duplas antes da data da primeira prática.

Local: Laboratórios didáticos Campus 2

Indispensável o uso de EPIs (Avental e óculos de proteção), sapatos fechados e calça.

<i>Data</i>	<i>Prática</i>
03/08 (Turma 1 e Turma 2)	Introdução - Noções de Segurança
10/08 (Turma 1) ; 17/08 (Turma 2)	Prática 1 – Padronização de Soluções
24/08 (Turma 1) ; 31/08 (Turma 2)	Prática 2 – Equilíbrio Químico
14/09 (Turma 1) ; 21/09 (Turma 2)	Prática 3 – Equilíbrios Ácido-Base
28/09 (Turma 1) ; 05/10 (Turma 2)	Prática 4 – Volumetria de Precipitação
19/10(Turma 1) ; 26/10 (Turma 2)	Prática 5 – Volumetria de Complexação
09/11 (Turma 1) ;16/11 (Turma 2)	Prática 6 – Volumetria de Oxirredução

Pedimos, gentilmente, pontualidade a todos em todas as práticas.

Introdução – Normas de segurança em Laboratório, Técnicas e erros.

Essas normas objetivam trabalhos laboratoriais seguros para você e para os demais colegas que o cercam. Somada a essas normas, você deve utilizar sua intuição e o bom senso para reconhecer perigos em potencial.

Familiarize-se com os equipamentos de segurança do laboratório, tais como: extintor de incêndio, cobertores para abafar fogo, chuveiro de emergência, lava-olhos e caixa de primeiros socorros, perguntando sobre sua localização e seu funcionamento ao responsável pelo laboratório.

1. FOGO É UM PERIGO CONSTANTE. Conheça a localização dos extintores mais próximos e como utilizá-los. O laboratório também deve ser equipado com um chuveiro e um cobertor para extinção de fogo. Se o cabelo ou roupas pegarem fogo, apague-o cobrindo as chamas com um cobertor ou molhando-se no chuveiro de emergência. NÃO FUME NO LABORATÓRIO. NÃO DEIXE FRASCOS DE SUBSTÂNCIAS INFLAMÁVEIS PRÓXIMOS AO FOGO;
2. CALÇADOS MUITO ABERTOS NÃO SÃO ACONSELHÁVEIS PARA USO EM LABORATÓRIOS. Vidros quebrados e produtos químicos, tais como ácidos concentrados, podem cair ou formar uma poça no chão. TAMBÉM É EXIGIDO O USO DE UM AVENTAL (JALECO), DE PREFERÊNCIA DE ALGODÃO, LONGO E COM MANGAS COMPRIDAS, PARA A PROTEÇÃO DAS PERNAS E DOS BRAÇOS;
3. A UTILIZAÇÃO DE ÓCULOS DE PROTEÇÃO É RECOMENDADA DURANTE TODO O TEMPO. Não utilize lentes de contato durante o trabalho no laboratório, mesmo com a proteção de óculos de segurança. NO CASO DE QUALQUER REAGENTE QUÍMICO ENTRAR EM CONTATO COM OS OLHOS, LAVE-OS COM ÁGUA EM ABUNDÂNCIA;
4. CUIDADO COM FERIMENTOS EXPOSTOS AO CONTATO COM REAGENTES QUÍMICOS. O ferimento pode irritar, bem como servir de entrada de substâncias na corrente sanguínea;
5. Os vapores de um grande número de soluções são muito tóxicos e podem causar irritação ou prejudicar a mucosa nasal e a garganta. Utilize sua mão para trazer os vapores em direção ao seu rosto. A abertura, bem como a manipulação, de frascos contendo substâncias que produzem vapores deve ser realizada na câmara de exaustão (capela). REAÇÕES QUE PRODUZAM GASES VENENOSOS DEVEM SER FEITAS SEMPRE NA CAPELA;
6. Em várias práticas é necessário aquecer soluções em tubos de ensaio. Nunca aplique calor diretamente no fundo do tubo, sempre aplique-o na região do tubo correspondente ao nível superior da solução. Seja cuidadoso quanto a direção para onde o tubo está voltado, evite voltá-lo para a sua face ou na direção de um colega;

7. Evite ingerir reagentes químicos. NÃO COMA E NEM BEBA NO LABORATÓRIO. Lave bem as mãos antes de sair do laboratório;
8. Ao utilizar uma pipeta para retirar líquidos de frascos use sempre um pipetador (pêra). EM NENHUMA HIPÓTESE REALIZE ESTA OPERAÇÃO UTILIZANDO A BOCA PARA SUGAR O LÍQUIDO;
9. NUNCA ADICIONE ÁGUA (OU ÁLCOOL) EM ÁCIDOS. SEMPRE O ÁCIDO NA ÁGUA (OU ÁLCOOL);
10. Nunca realize experimentos não autorizados e nem trabalhe sozinho no laboratório;
11. CUIDADO COM MATERIAL DE VIDRO QUENTE. Ao retirar material da estufa, faça-o utilizando uma luva apropriada e deixe-o resfriar por alguns minutos até poder manipula-lo com segurança;
12. NÃO JOGUE MATERIAIS SÓLIDOS NEM REAGENTES DENTRO DAS PIAS. Reagentes devem ser colocados em recipientes apropriados para posterior tratamento;
13. Ao introduzir rolhas em tubos de vidro, lubrifique o vidro levemente com água ou glicerina. Em seguida enrole parcialmente o vidro e a rolha com uma toalha de forma a proteger as mãos. Segure o tubo de vidro próximo a rolha e pressione-o levemente contra o orifício fazendo movimentos circulares;
14. Neutralize ácido ou base como a seguir:
 - ÁCIDO EM ROUPAS: use solução diluída de bicarbonato de sódio;
 - ÁLCALI EM ROUPAS: use uma solução de ácido bórico (50 g L^{-1});
 - ÁCIDO OU ÁLCALI SOBRE A BANCADA: utilize bicarbonato de sódio em ambos os casos, seguido de água;
15. AO DEIXAR O LABORATÓRIO VERIFIQUE SE AS TORNEIRAS DE GÁS ESTÃO FECHADAS E TODOS OS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS DEVIDAMENTE DESLIGADOS.

Seu comportamento no laboratório é um fator determinante na sua segurança e no desenvolvimento eficiente de seus experimentos. Para desenvolver suas atividades laboratoriais de forma organizada, você deverá estudar o roteiro da aula ANTES de entrar no laboratório, preparando uma estratégia de trabalho em que deverão ser incluídos, por exemplo, os cálculos para o preparo de soluções e os valores de parâmetros encontrados na bibliografia.

O seu local de trabalho deve estar sempre limpo, devendo ser evitados obstáculos inúteis ao seu redor e em torno de seu sistema ou equipamento em uso. Quando montar um sistema, chame o responsável pelo laboratório, antes de iniciar o experimento, para uma verificação final.

Você deve aprender a limpar o seu próprio material, antes e depois do uso, tendo sempre em mente as NORMAS DE SEGURANÇA do laboratório.

A seguir serão descritos alguns utensílios mais comuns utilizados em um laboratório, bem como algumas das técnicas de manipulação geralmente empregadas. Na primeira aula do curso, serão feitas várias demonstrações que complementarão essas informações.

UTENSÍLIOS DE VIDRO

Antes de utilizar qualquer material de vidro verifique se o mesmo não está quebrado ou se não possui trincas. Vidros quebrados podem causar cortes profundos e frascos trincados, quando aquecidos, podem quebrar, com conseqüências imprevisíveis. Todo o material de vidro quebrado deve ser entregue ao responsável pelo laboratório, pois grande parte pode ser recuperada.

O procedimento mais comum recomendado para a limpeza de materiais de vidro é o de lavar o objeto cuidadosamente com uma escova e detergente, enxaguar com água da torneira e, finalmente, enxaguar com água destilada. Após a lavagem deixe a água escorrer colocando o objeto com a boca voltada para baixo ou seque-o em uma estufa. Quando for necessária a utilização imediata do material, enxágüe-o de duas a três vezes com pequenas porções da solução a ser utilizada.

Se uma limpeza mais cuidadosa for necessária, podem ser empregadas soluções mais agressivas, seguida de lavagem com água destilada. Cuidado ao empregar soluções de limpeza que contenham ácidos ou álcalis, pois os respingos podem destruir suas roupas bem como causar queimaduras sérias. NÃO UTILIZE SEM A SUPERVISÃO DO RESPONSÁVEL PELO LABORATÓRIO!

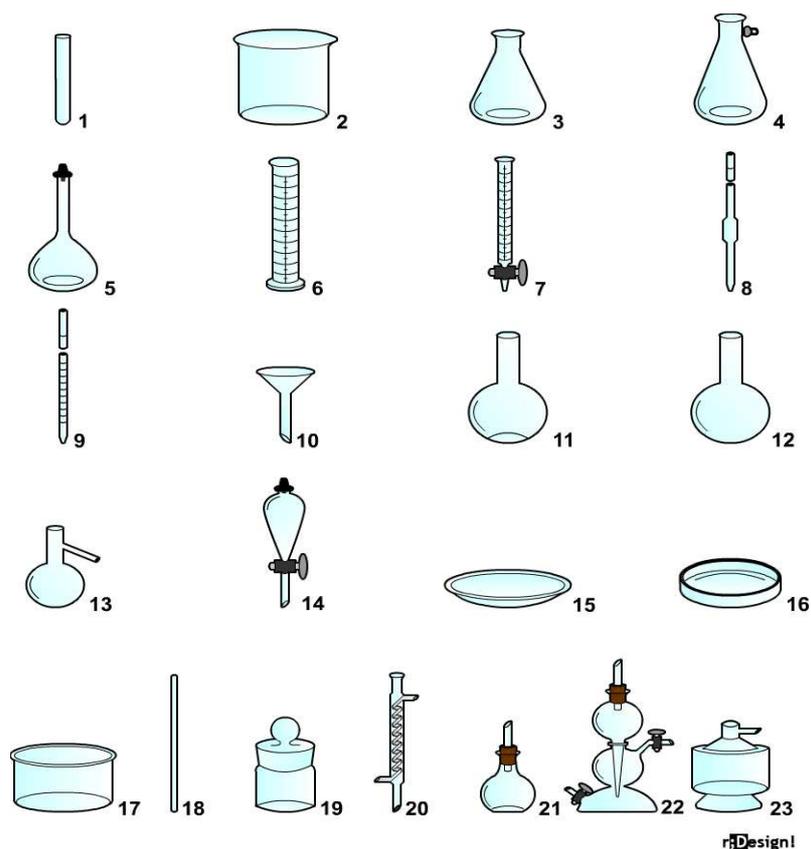


FIGURA 1. Utensílios de vidro comuns em laboratórios químicos.

A **FIGURA 1** ilustra os materiais de vidro de uso mais comuns no laboratório, cujas denominações e principais usos são descritos a seguir:

1. TUBO DE ENSAIO: utilizado para realizar reações químicas em pequena escala;
2. BÉQUER: copo de vidro utilizado para preparar soluções e aquecer líquidos;
3. ERLENMEYER: usado para titulações e aquecimento de líquidos;
4. KITASSATO: parte do conjunto usado para filtrações a vácuo;
5. BALÃO VOLUMÉTRICO: frasco calibrado de precisão utilizado para preparar e diluir soluções;
6. CILINDRO GRADUADO (PROVETA): usado para medidas aproximadas de volumes de líquidos;
7. BURETA: usada para medidas volumétricas precisas;
8. PIPETA VOLUMÉTRICA: usada para medir volumes fixos de líquidos;
9. PIPETA GRADUADA: usada para medir volumes variáveis de líquidos;
10. FUNIL: usado para transferências de líquidos e para filtrações. O funil com colo longo e estrias é chamado de funil analítico;
11. BALÃO DE FUNDO CHATO: usado para aquecimento e armazenamento de líquidos;

12. BALÃO DE FUNDO REDONDO: usado para aquecimento de líquidos e para realizar reações que envolvam desprendimento de gases;
13. BALÃO DE DESTILAÇÃO: possui saída lateral e é usado para destilações;
14. FUNIL DE DECANTAÇÃO: usado para a separação de líquidos imiscíveis;
15. VIDRO DE RELÓGIO: usado para cobrir béqueres durante evaporações, pesagens, etc.;
16. PLACA DE PETRI: usada para cobrir cristalizadores, para o desenvolvimento de culturas, e inúmeros outros fins;
17. CUBA DE VIDRO: utilizado para conter misturas refrigerantes e finalidades diversas;
18. BASTÃO DE VIDRO: usado na agitação e transferência de líquidos;
19. PESA-FILTRO: recipiente usado para a pesagem de sólidos;
20. CONDENSADORES: utilizados na condensação de vapores em processos de destilação ou de aquecimento sob refluxo;
21. PICNÔMETRO: utilizado na determinação da densidade de líquidos;
22. APARELHO DE KIPP: utilizado na produção de gases, tais como, H_2S e CO_2 ;
23. DESSECADOR: utilizado no armazenamento de substâncias sob pressão reduzida ou em atmosfera com baixo teor de umidade.

OBSERVAÇÕES:

- Não seque na estufa a vidraria graduada e volumétrica, pois o aquecimento, seguido de resfriamento, deformará o vidro, comprometendo a precisão das medidas posteriores.

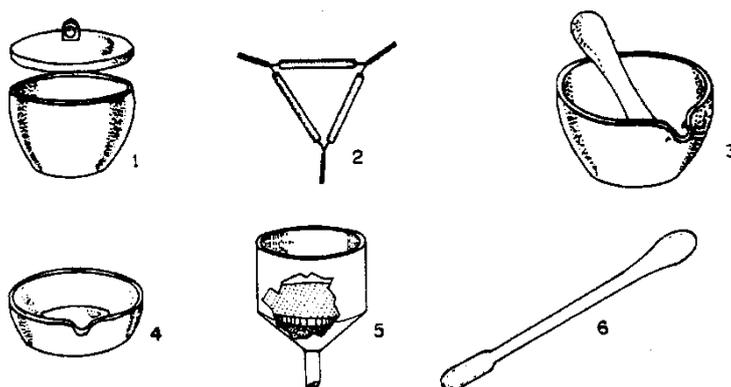


FIGURA 2. Utensílios de porcelana de uso em laboratórios químicos.

UTENSÍLIOS DE PORCELANA

Na **FIGURA 2** estão mostrados os utensílios mais comuns feitos de porcelana, cujos empregos são descritos a seguir:

1. CADINHO: usado em calcinações de substâncias;
2. TRIÂNGULO DE PORCELANA: usado para sustentar cadinhos de porcelana em aquecimentos diretos no bico de Bunsen;
3. ALMOFARIZ E PISTILO: usados para triturar e pulverizar substâncias sólidas;
4. CÁPSULA: usada na evaporação de líquidos;
5. FUNIL DE BÜCHNER: usado em conjunto com um kitassato para filtrações a vácuo;
6. ESPÁTULA: usada para a transferência de sólidos.

UTENSÍLIOS METÁLICOS

Vários utensílios utilizados em um laboratório de química são metálicos. Alguns deles são representados na **FIGURA 3** e seus usos específicos são descritos a seguir:

1. SUPORTE UNIVERSAL, MUFA E GARRA: usados na sustentação de peças para as mais diferentes finalidades. A garra metálica pode ser específica para determinadas peças, por exemplo, garra para buretas (garra dupla), garra para destiladores (formato arredondado) e anel para funil;

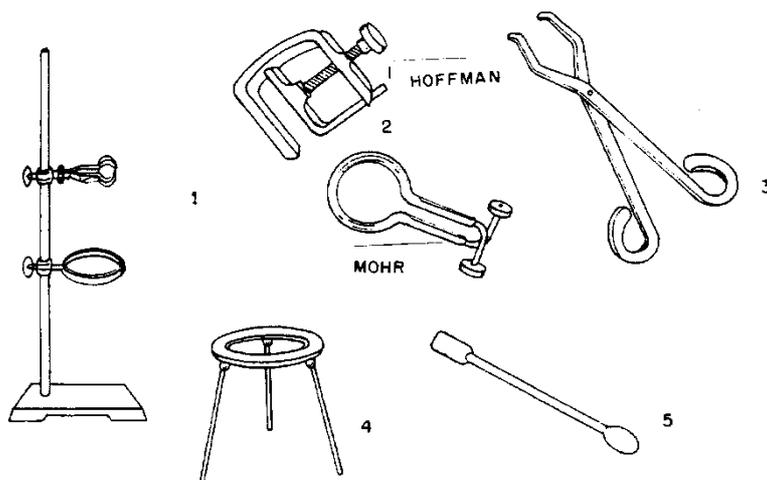


FIGURA 3. Utensílios metálicos de uso em laboratórios químicos.

2. PINÇAS DE MOHR E DE HOFFMAN: usadas para impedir ou reduzir o fluxo de líquidos ou gases através de mangueiras;
3. PINÇA METÁLICA: usada para segurar objetos aquecidos;
4. TRIPÉ: usado como suporte de telas de amianto e de triângulos em processos de aquecimento com bico de Bunsen;
5. ESPÁTULA: similar a de porcelana é de uso mais comum devido ao preço e a grande variedade de formatos, contudo tem limitações quanto ao ataque por substâncias corrosivas.

OUTROS MATERIAIS

Além dos materiais já descritos, existem alguns outros materiais que são descritos a seguir, mostrados na **FIGURA 4**:

1. TELA DE AMIANTO: usada para produzir uma distribuição uniforme de calor durante o aquecimento com um bico de gás. Trata-se de uma tela metálica com a região central coberta de amianto;
2. PINÇA DE MADEIRA: usada para segurar tubos de ensaio;
3. PIPETADOR OU PÊRA: é para ser acoplado em pipetas, auxiliando na técnica de pipetar líquidos;
4. PISSETA: usualmente feita de plástico, pode conter água destilada, álcool ou outros solventes, sendo usada em lavagens de precipitados;

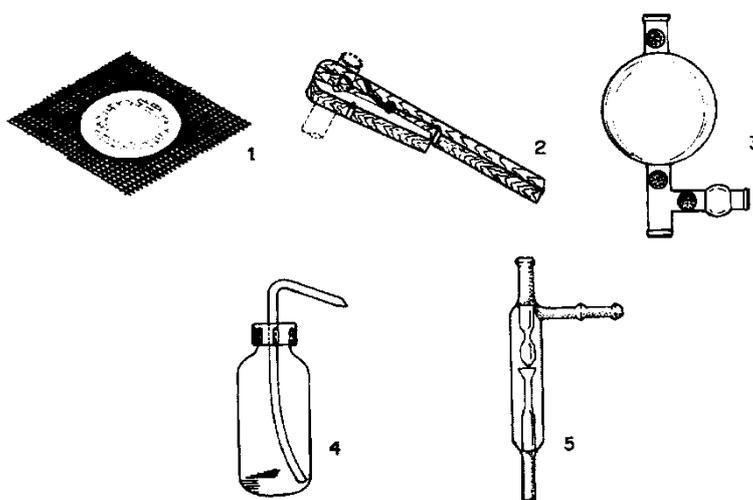


FIGURA 4. Alguns utensílios de uso comum em laboratórios químicos.

5. TROMPA DE ÁGUA: acoplada a uma torneira, serve para aspirar o ar e reduzir a pressão no interior de um frasco (na figura correspondente está representada uma trompa feita de vidro).

MANUSEIO DE SÓLIDOS

Para retirar um sólido, na forma de pó ou grânulos, de um frasco é utilizada uma espátula cuidadosamente limpa, para evitar contaminações. Se o frasco tiver uma boca estreita, impossibilitando a introdução de uma espátula, deve ser feita em primeiro lugar, uma transferência do sólido para um pedaço de papel ou para um recipiente de vidro.

Após o uso, feche bem o frasco para evitar a contaminação do reagente através da entrada de poeira ou umidade. NÃO RETORNE O REAGENTE EXCEDENTE PARA O FRASCO ORIGINAL!

MANUSEIO DE LÍQUIDOS

Quando retirar líquidos de um frasco, algumas precauções devem ser tomadas:

1. Ao transferir um líquido, evite que o mesmo esorra externamente, danificando o rótulo de identificação, impedindo assim a leitura do nome da substância;
2. Antes de derramar um líquido, incline o frasco de modo a molhar o gargalo, o que evitará que o líquido escoe bruscamente;
3. Ao verter líquidos em um recipiente utilize um funil ou um bastão de vidro pelo qual o líquido escorrerá;
4. Em nenhuma circunstância coloque bastões de vidro, pipetas ou quaisquer outros materiais dentro de frascos de reagentes. Para pipetar, transfira uma porção do líquido para um frasco limpo e seco, e a partir deste efetue a operação;
5. NÃO RETORNE LÍQUIDO NÃO UTILIZADO AO FRASCO DE REAGENTE! Retire o mínimo necessário e o excesso coloque em um frasco separado para futuros usos ou para ser recuperado;
6. Não coloque líquidos aquecidos dentro de frascos volumétricos, pois o processo de expansão/contração, devido ao aquecimento seguido de resfriamento, altera a calibração desses frascos.

AQUECIMENTO DE SUBSTÂNCIAS

Os utensílios mais comuns utilizados no aquecimento de substâncias são: bico de Bunsen, chapa aquecedora e manta aquecedora. Alguns cuidados gerais devem ser observados quando da realização de aquecimento de substâncias:

1. Não utilize uma chama para aquecer substâncias inflamáveis;
2. Não aqueça substâncias em frascos volumétricos;
3. Não aqueça substâncias em recipientes totalmente fechados;
4. Iniciar sempre o aquecimento de forma branda, intensificando-o depois de alguns segundos;
5. Ao aquecer líquidos em tubos de ensaio, não aqueça o fundo do tubo. Posicione a chama na altura do nível do líquido. Use uma pinça de madeira para segurar o tubo. Não volte a boca do tubo de ensaio em sua direção ou na direção de seus companheiros;
6. Terminado o uso do gás, verifique se todos os registros estão devidamente fechados, evitando assim o perigo de escape.

MANUSEIO DE TUBOS DE VIDRO

O trabalho com vidro exige muito cuidado, pois envolve o perigo de cortes e queimaduras (veja as NORMAS DE SEGURANÇA). As técnicas para cortar, dobrar e esticar tubos de vidro lhe será demonstrada (por um especialista) no primeiro dia de atividades.

INSERÇÃO DE TUBOS DE VIDRO EM ROLHAS

Nesta operação verifique se:

1. As bordas do tubo de vidro não contêm regiões cortantes;
2. O orifício na rolha tem um diâmetro condizente com o diâmetro do tubo;

Em seguida, observe as seguintes etapas de procedimento:

3. Aplique uma pequena quantidade de lubrificante à superfície do vidro (glicerina ou água);
4. Proteja as mãos com um tecido grosso;
5. Segure o tubo de vidro bem próximo à rolha;
6. Aplique uma leve pressão combinada com movimentos de rotação.

MANUSEIO DO BICO DE BUNSEN

Geralmente, o aquecimento em laboratório é feito utilizando-se queimadores de gases combustíveis, sendo o mais simples deles o bico de Bunsen, **FIGURA 5**. Outro desses queimadores é o bico de Meeker, o qual é uma modificação do bico de Bunsen. Este queimador é maior que o de Bunsen e possui uma grelha que ajuda na formação de uma chama mais quente e mais distribuída.

De uma maneira geral, o gás entra no queimador pela sua base e seu fluxo é regulado por uma torneira externa na parte inferior do bico. À medida que o gás sobe pelo tubo do queimador, o ar é injetado através de orifícios situados um pouco acima da base. A quantidade de ar pode ser controlada girando-se o anel que fica sobre os orifícios.

A etapa inicial para se acender um bico de gás é fechar a entrada de ar e posicionar o queimador longe de objetos inflamáveis. A seguir, deve-se abrir o gás e acender o queimador. A chama obtida apresenta uma cor amarela brilhante e é bastante grande. Esta chama é "fria" e inadequada ao uso porque a mistura é pouco oxidante. Para que uma chama mais quente seja obtida, deve-se deixar o ar entrar gradualmente no sistema, até que sua coloração se torne azulada. Nota-se então, duas regiões cônicas distintas, como mostradas na **FIGURA 5**: a interna, mais fria, chamada de zona redutora, e a externa, quase invisível, chamada de zona oxidante. A região mais quente, com temperatura em torno de 1560 °C, está situada logo acima do cone interno.

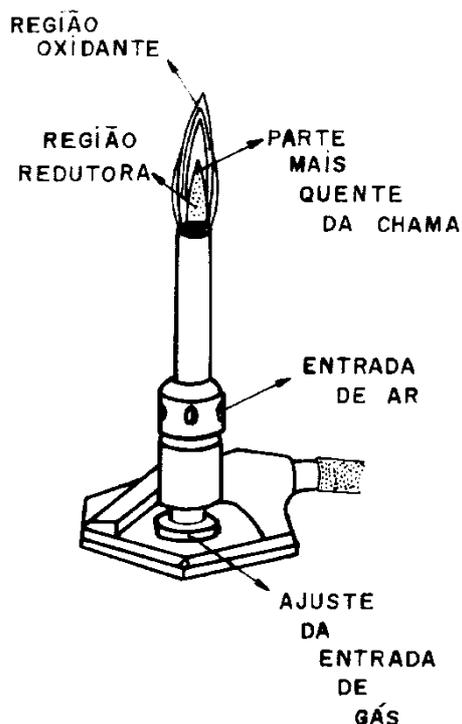


FIGURA 5. Esquema de um bico de Bunsen.

Nesta seção será descrita os tipos de erros que são encontrados no decorrer dos experimentos de química e como suas magnitudes são estimadas e relatadas. A estimativa da exatidão provável dos resultados é uma parte vital de qualquer análise, pois o desconhecimento da confiabilidade torna os resultados sem valor.

ERRO: É a diferença entre um valor medido (x_i) e o valor verdadeiro (x_v) de uma grandeza.

$$\varepsilon = x_i - x_v$$

ERRO RELATIVO: relaciona quanto um valor medido (x_i) se afastou do valor verdadeiro (x_v) de maneira relativa. Em geral, ela é apresentada na forma percentual:

$$\varepsilon_{\text{relativo}\%} = | x_i - x_v | 100\% / x_v$$

ERROS ALEATÓRIOS: ocorrem como conseqüência de flutuações incontroláveis devido às condições experimentais. Geralmente, sua característica fundamental é a dispersão acima e abaixo do valor verdadeiro. Por possuírem natureza indeterminada só podem ser detectados pela repetição das experiências e subsequente análise estatística. Frequentemente o resultado final de uma experiência é calculado a partir grandezas obtidas experimentalmente.

ERROS SISTEMÁTICOS: são aqueles que apresentam uma diferença constante entre o valor medido e o valor verdadeiro. Estes erros ocorrem na maioria das vezes devido a erros de leitura ou devido a equipamentos descalibrados.

Observe que, como geralmente não é possível se conhecer o valor verdadeiro de uma grandeza, então, é necessário que ao se realizar uma medição, se tenha da qualidade dos equipamentos e da experiência do experimentador. Na maioria das vezes, o tratamento dos erros de caráter sistemático é um processo complexo que exige que se identifique a sua origem. Estes erros podem ser eliminados (total ou parcialmente) pela introdução de fatores de correção ou ensaios em branco.

ERRO SISTEMÁTICO RESIDUAL: Como sempre se pode definir um limite mínimo de detecção de um instrumento, sempre existirá um erro sistemático em uma medição, ainda que todos os outros fatores possam ser eliminados. Assim, existe um erro sistemático que não pode ser eliminado que é denominado erro sistemático residual (σ_R). Em geral, define-se este erro como a metade do limite de detecção ou precisão de um instrumento de medição, de tal forma que:

$$\sigma_R = P / 2$$

Por exemplo, em uma régua, a precisão (P) é definida como a distância entre dois traços subseqüentes, isto é, 1 mm. Assim, pode-se estimar que o erro sistemático residual é da ordem de 0,5 mm.

VALOR MAIS PROVÁVEL: Como encontrar o valor verdadeiro de uma grandeza é praticamente impossível, em seu lugar utiliza-se o valor médio de n medições, de tal forma que é esperado que a média dos valores deva se aproximar do valor verdadeiro.

$$X_M = \sum_{i=1}^n X_i / n$$

INCERTEZA: Como conseqüência do desconhecimento do valor verdadeiro, conhecer o erro de uma medida também é impossível. Assim, torna-se necessário a introdução do conceito de incerteza, que é definido como a diferença entre um valor medido (x_i) e o valor mais provável (x_M).

$$\sigma = X_i - X_M$$

INCERTEZA DE UMA MEDIÇÃO: Em geral têm sido definido dois tipos de incertezas: i) incertezas do tipo A (σ_A), que estão relacionadas aos métodos estatísticos e ii) incertezas do tipo B (σ_B), que estão associadas a outros métodos. Define-se a incerteza total de uma medição como:

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B$$

Do ponto de vista prático deste curso, nós adotaremos que a incerteza do tipo A está relacionada ao desvio padrão ($\sigma_A = \sigma_P$) e a incerteza do tipo B aos erros sistemáticos residuais ($\sigma_B = \sigma_R$).

DESVIO PADRÃO EXPERIMENTAL: Define-se desvio padrão experimental de uma grandeza física mensurável como:

$$\sigma_P = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2 / (n - 1)}$$

PRECISÃO E EXATIDÃO: Embora muitas vezes confundido, os dois conceitos são bastante distintos. O resultado de uma medição será tanto mais preciso quanto menor for a incerteza na medição. Por outro lado, o resultado será mais exato quando a medição produzir medidas mais próximas do valor verdadeiro. Para elucidar melhor estas idéias, observe a **FIGURA 1**, representando esquematicamente vários alvos de dardos.

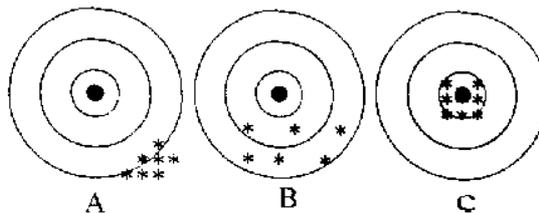


FIGURA 1. Comparação entre precisão e exatidão.

REPRESENTAÇÃO CORRETA DE UMA MEDIDA: Para representar corretamente o valor de uma grandeza é necessário indicar basicamente três parâmetros: o valor médio, a incerteza e a unidade da medida.

$$\text{Volume (V)} = 22,3 \pm 0,8 \text{ mL}$$

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE INCERTEZAS: Uma forma bastante comum de se apresentar incertezas está relacionada com a montagem de gráficos contendo as barras de erro. As barras de erro são as representações das incertezas das medidas. A **FIGURA 2** mostra o resultado de uma grandeza G e suas incertezas em função de uma variável X. Os máximos e mínimos da barra de erro estão relacionados respectivamente aos valores $G_i \pm \sigma_i$.

PROPAGAÇÃO DE ERROS: A maioria das grandezas não pode ser medida a partir de uma única observação direta. O procedimento envolve geralmente dois passos distintos. O primeiro consiste na determinação experimental de uma ou mais grandezas que podem ser medidas diretamente. No segundo passo, efetua-se o cálculo da grandeza pretendida recorrendo aos valores medidos.

Sempre que uma experiência envolve estes dois passos a estimativa dos erros será também um procedimento com dois passos. Em primeiro lugar, devemos estimar os erros nas grandezas medidas diretamente e, em seguida, determinar como é que esses erros se propagaram através dos cálculos para originar o erro no resultado final.

Algumas fórmulas básicas podem ser utilizadas para calcular o erro propagado por equações entre diferentes grandezas. Se uma grandeza ($G = G_M \pm \sigma_G$) depende de duas variáveis e cada variável tem sua respectiva incerteza: ($x = x_M \pm \sigma_x$) e ($y = y_M \pm \sigma_y$), então a incerteza total da grandeza G (σ_G)

estará relacionada com todas as incertezas destas variáveis. Em algumas situações mais comuns:

- i) Adição e subtração: $\sigma_G = \sigma_x + \sigma_y$;
- ii) Multiplicação e divisão: $(\sigma_G/G_M) = (\sigma_x/x_M) + (\sigma_y/y_M)$.

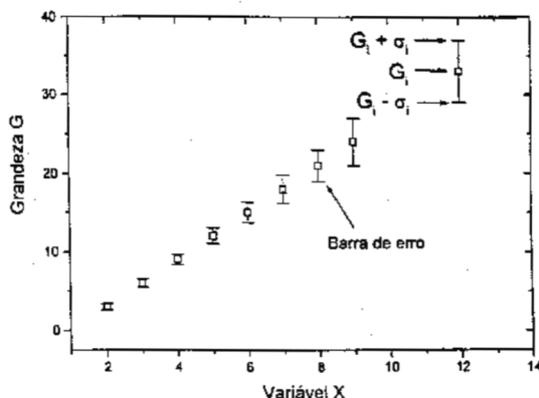


FIGURA 2. Representação gráfica de barras de erro.

ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS: Após todo o desenvolvimento, é necessário analisar com cuidado a questão sobre o número de algarismos significativos a serem apresentados em um resultado. Por exemplo, dizer que o volume de uma solução é de 12,487234019 mL utilizando-se uma bureta como instrumento de medição parece ter pouco significado. Uma bureta comum tem limite de detecção de 0,1 mL, com incerteza residual de 0,05 mL. Assim, as casas decimais posteriores ao algarismo 8 não podem ter qualquer significado. Então, para uma única medição do volume seria melhor indicar o resultado como $V = 12,49 \pm 0,05$ mL, onde o último algarismo foi arredondado.

Para o arredondamento de algarismos, adota-se o critério de desprezar os algarismos de 4 para baixo e arredondar para uma ordem de grandeza acima os algarismos de 5 para cima e, para o par mais próximo, se o dígito posterior for exatamente 5.

São algumas regras básicas adotadas no cálculo de algarismos significativos:

- i) O número 0,0000425 (3 dígitos significativos) deve ser indicado como $4,25 \times 10^{-5}$;
- ii) O número 380000000 deve ser indicado como $3,8 \times 10^7$ (2 dígitos significativos) ou $3,80 \times 10^7$ (3 dígitos significativos), etc., dependendo do número de algarismos significativos a ser utilizado.

Prática 1 - 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:

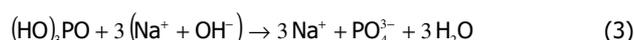
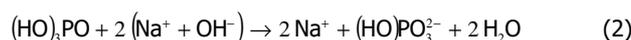
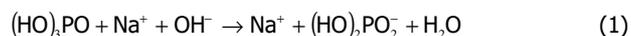
$$\frac{158 \text{ g/mol}}{5 \text{ eq/mol}} = 31,6 \text{ g/eq}$$

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:

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

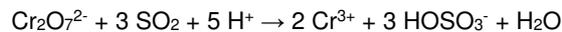
$$\text{Na reação (2): } \frac{98,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \frac{\text{eq}}{\text{mol}}} = 49,00 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

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

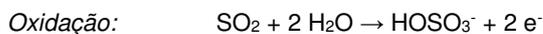
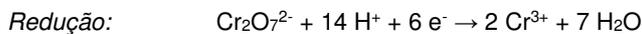
PESOS EQUIVALENTES EVIDENTEMENTE NÃO SÃO CONSTANTES, ELES DEPENDEM DA NATUREZA DA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA EM QUE A SUBSTÂNCIA ESTÁ ENVOLVIDA!

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

PESOS EQUIVALENTES DE AGENTES OXIDANTES E REDUTORES: Em reações de oxi-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, K₂Cr₂O₇, e dióxido de enxofre, SO₂, em meio ácido:



As semi-reações são:



Um mol de íons Cr₂O₇²⁻ aceita 6 mol de elétrons, enquanto que 1 mol de moléculas de SO₂ transfere 2 mol de elétrons; conseqüentemente, há 6 equivalentes por mol de íons Cr₂O₇²⁻ ou por mol de fórmulas-unitárias de K₂Cr₂O₇, 3 equivalentes por mol de Cr³⁺ e 2 equivalente por mol de SO₂.

Assim, seus pesos equivalentes são:

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

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

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

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

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: Ca²⁺ + SO₄²⁻ → CaSO₄, o número de equivalentes em 1 mol de CaSO₄ é 2, o módulo da carga total de ambos os íons que formam o precipitado; há 2 equivalentes em cada mol de Ca²⁺ e SO₄²⁻.

Na reação: 2 La³⁺ + 3 C₂O₄²⁻ → La₂(C₂O₄)₃ há 6 equivalentes (2 x 3⁺ ou 3 x 2⁻) por mol de oxalato de lantânio, La₂(C₂O₄)₃; há também 3 equivalentes por mol de La³⁺ e 2 equivalentes por mol de C₂O₄²⁻;

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 < τ < 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:

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

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:

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

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 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 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. Pesquisar cuidadosamente a quantidade de ácido oxálico calculada (padrão primário) capaz de neutralizar 25 mL da solução de NaOH 0,1 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. Repetir a titulação mais duas vezes.

Prática 2 – Equilíbrio Químico

Objetivos

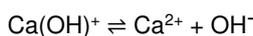
- Entender a relação entre solubilidade molar e produto de solubilidade;
- Medir a solubilidade molar do iodato de cálcio em água pura e determinar o seu produto de solubilidade;
- Verificar o efeito de íon comum pela medida da solubilidade molar do iodato de cálcio em uma solução contendo iodato de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

Introdução

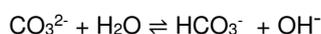
De uma forma geral, a água é um bom solvente para compostos iônicos. No estado sólido, estas substâncias são compostas de íons positivos e negativos ligados entre si em um arranjo rígido, por forças eletrostáticas. Ao se dissolverem em água, estes sólidos dissociam-se, produzindo íons que são mais ou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

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

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

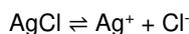


Uma solução saturada de CaCO_3 contém concentrações apreciáveis de HCO_3^- e OH^- bem como de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} . Neste caso, o íon carbonato (CO_3^{2-}) reage com a água para produzir íons bicarbonato e hidroxila, como mostrado pelos equilíbrios:



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

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



cuja constante de equilíbrio pode ser escrita como:

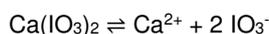
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

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

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

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

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



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



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

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

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

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

Dois pontos sobre equilíbrios de solubilidade devem ser enfatizados:

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

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

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

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

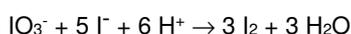


Deve ser observado que todo o íon cálcio virá do iodato de cálcio dissolvido, mas, o íon iodato virá de ambos os sais. A relação entre o produto de solubilidade e a solubilidade será então dada por:

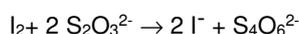
$$K_{ps} = S (0,01 + 2S)^2$$

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

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



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



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

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

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

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

REAGENTES:

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

OBSERVAÇÕES:

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

SEGURANÇA:

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

Parte A: Padronização da solução de tiosulfato de sódio

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

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

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

Parte C: Solubilidade molar do iodato de cálcio em iodato de potássio 0,01 M

1. Utilizando o procedimento descrito na **PARTE B**, titular duas amostras de 10 mL de solução saturada de Ca(IO₃)₂ em KIO₃ 0,01 mol L⁻¹;
2. Anotar a temperatura da solução saturada, assim como os volumes iniciais e finais para cada titulação na folha de relatório.

Prática 3 – Equilíbrio Ácido-Base

OBJETIVOS

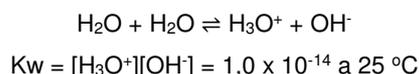
- Aprender a técnica de titulação ácido-base utilizando uma bureta para medir o volume e um indicador para determinar o ponto de viragem da titulação;
- Determinar a constante de dissociação do ácido acético através de medidas de pH de uma solução contendo uma concentração conhecida de ácido acético e de acetato de sódio;
- Aprender a utilizar um medidor de pH e indicadores para medir o pH de uma solução.

INTRODUÇÃO

Por volta de 1887, S. Arrhenius propôs que substâncias produtoras de íons hidrogênio em água fossem chamadas de ácidos e substâncias produtoras de íons hidroxila em água fossem chamadas de bases. Desde esta primeira definição, o conceito de um ácido ou base tem sido estendido e redefinido para explicar de uma forma mais completa os termos acidez e basicidade e a participação do solvente nos equilíbrios ácido - base.

J. N. Brønsted e T. M. Lowry propuseram, em 1923, uma outra definição onde um ácido era tido como um doador de prótons e uma base como receptor de prótons. Esta definição provou ser de grande valia, pois consegue levar em conta a influência do solvente (além da água) em equilíbrios ácido-base.

A dissociação da água é descrita pelo equilíbrio:



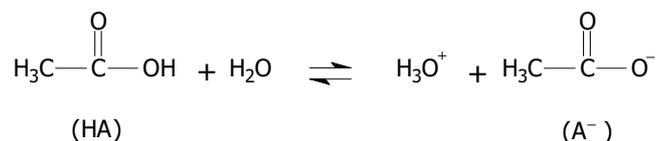
onde K_w é a constante de dissociação da água. Neste equilíbrio a água tem características tanto de ácido como de base. A água pode ter ambas as características devido a poder formar dois pares ácido/base de Brønsted: $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Em água pura as concentrações de H_3O^+ e OH^- são iguais:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{1/2} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ocorrendo a situação onde $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, diz-se que a solução está neutra (nem ácida, nem básica).

A adição de um ácido, como, por exemplo, o ácido acético, à água faz com que haja a criação de um íon H_3O^+ adicional pois o ácido doa um próton à molécula de água.

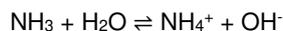


A expressão da constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,76 \times 10^{-5}$$

onde K_a representa a constante de dissociação ácida para o ácido acético (um ácido monoprotico fraco representado pelo símbolo HA). O ânion do ácido, íon acetato, está representado, na equação, pelo símbolo A^- . Assim, o ácido acético age como um doador de prótons e a água age como um receptor de prótons. A concentração de H_3O^+ aumenta e a concentração de OH^- deve decrescer. As concentrações estão relacionadas pela expressão da constante de equilíbrio.

Supondo que seja adicionado à água pura um pouco de amônia. A amônia reage com a água como uma base de Brønsted, recebendo um próton da água e deixando íons OH^- em solução:



A constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,80 \times 10^{-5}$$

onde K_b é chamada de constante de dissociação básica. Neste caso, a água age com uma base (receptor de prótons) com respeito a ácidos que são ácidos mais fortes que a água e, como um ácido (doador de prótons), com bases que são bases mais fortes que a água.

As concentrações típicas de H_3O^+ e OH^- em solução variam de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$. Devido à dificuldade de se expressar graficamente, de forma linear, esta variação de concentração é utilizada uma escala logarítmica que fornece um comprimento igual na escala para cada potência de 10 da concentração de H_3O^+ . Assim é definida a variável chamada de pH, onde:

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ ou } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

O ponto de neutralidade na escala de pH aquoso ($pH = 7,00$ a $25^\circ C$) é uma consequência da magnitude da constante de equilíbrio para a dissociação da água. A temperaturas diferentes de $25^\circ C$ em água, ou na presença de outros solventes, o ponto de neutralidade pode não ser a $pH = 7,00$.

Se um ácido se dissocia totalmente em solução, a concentração do íon hidrogênio (e o pH) será uma medida da quantidade total de ácido na solução. Para um ácido forte:

$$[H_3O^+] = C$$

$$pH = -\log C = pC$$

onde C é a concentração molar do ácido forte em solução. Essa relação é verdadeira para ácidos fortes como $HClO_4$, HCl e HNO_3 .

Contudo, se o ácido é monoprótico fraco, ele não estará totalmente dissociado e a concentração do íon hidrogênio (ou pH) da solução é dado em uma primeira aproximação pela expressão:

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a C}$$

$$pH \approx -\log(\sqrt{K_a C}) = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pC$$

onde K_a é a constante de dissociação do ácido fraco e C é a concentração molar do ácido. Como pode ser observado, para ácidos fracos monopróticos a concentração do íon hidrogênio não é igual a C e o pH não é igual a pC.

A concentração C de um ácido fraco não pode ser determinada apenas através da medida do pH. A equação mostra que se deve também conhecer a constante de dissociação, K_a , do ácido. Contudo, é possível determinar C medindo a quantidade de uma base forte (como $NaOH$) que é necessária para reagir totalmente com uma amostra do ácido. Isto é chamado de TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE. A base é adicionada a partir de uma bureta, e assim, conhecendo-se a concentração da base e o volume necessário para titular o ácido, é possível calcular a quantidade total de ácido fraco em solução.

Um gráfico do pH da solução em função do volume de base adicionada é chamado de CURVA DE TITULAÇÃO. Para detectar o ponto de viragem tanto se pode usar um medidor de pH quanto um indicador. Um indicador ácido - base é uma molécula orgânica que é, ela própria, um ácido e uma base fraca. A forma ácida e básica do indicador tem diferentes cores, por isso o indicador mostra uma mudança de cor quando vai da forma ácida para a forma básica. O intervalo de pH onde esta mudança de cor ocorre depende da constante de dissociação ácida do indicador, **TABELA 1**.

TABELA 1. INDICADORES ÁCIDO-BASE TÍPICOS

INDICADOR	INTERVALO DE PH	COR EM ÁCIDO	COR EM BASE
Violeta de metila	0,0 – 1,6	Amarelo	Violeta
Amarelo de metila	2,9 – 4,0	Vermelho	Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	Vermelho	Amarelo
Vermelho de metila	4,8 – 6,2	Vermelho	Amarelo
Azul de bromotimol	6,0 – 8,0	Amarelo	Azul
Azul de timol	8,0 – 9,6	Amarelo	Azul
Fenolftaleína	8,2 – 10,0	Incolor	Rósea
Amarelo de alizarina	10,1 0 12,0	Amarelo	Vermelho

Os indicadores podem ser formados por uma mistura de vários indicadores. Um indicador deste tipo amplamente utilizado é o indicador universal de Yamada. Para a preparação de 200 mL de solução deste

indicador, são dissolvidas 0,005 g de azul de timol, 0,012 g de vermelho de metila, 0,06 g de azul de bromotimol e 0,1 g de fenolftaleína em 100 mL de álcool etílico. A seguir, a solução é neutralizada, até a cor verde, com uma solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH e finalmente, é diluída a 200 mL com água destilada.

O indicador interage na medida, em vista ao consumo de ácido ou base necessário para a mudança de cor. Porém, esta quantia é geralmente desprezada desde que sejam usadas somente algumas gotas da solução de indicador.

Os indicadores são bons para uma estimativa grosseira de pH ou para detectar uma ampla variação de pH, mas não para medidas precisas. Para medidas precisas são utilizados os medidores de pH o qual faz uso do fato de que, em alguns casos, a força eletromotriz (fem) de uma célula galvânica depende do pH da solução. Este aparelho, além de fornecer uma determinação precisa, é de uso bem simples permitindo medidas de rotina sendo necessário apenas a sua calibração com soluções tampão de pH conhecido.

Todos os medidores de pH têm um elemento sensível composto de dois eletrodos de meia-célula: um eletrodo de membrana de vidro, sensível à concentração do hidrogênio, e um eletrodo de referência. O eletrodo de referência usual é o de calomelano. Algumas vezes, os dois eletrodos de meia-célula são combinados em uma unidade chamada de eletrodo combinado. O princípio de operação em ambos os casos é o mesmo. A concentração de H₃O⁺ determina o potencial do eletrodo de vidro. O potencial (ou voltagem) que aparece na membrana de vidro é proporcional à razão do logaritmo da concentração de H₃O⁺ dentro e fora do eletrodo de vidro. O medidor de pH mede o potencial da célula total através dos dois eletrodos de meia-célula e mostra esta medida em uma escala calibrada em unidades de pH.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

pHmetro; Balão volumétrico de 50 mL; Provetas de 25 e 100 mL; Béquer de 50 mL; Béquer de 100 mL; Tubos de ensaio.

REAGENTES:

Solução de ácido clorídrico (HCl) 0,10 M; Solução de ácido acético (H₃CCOOH) 1,0 M e 0,10 M; Solução de acetato de sódio (NaC₂H₃O₂) 1,0 M; Alaranjado de metila; Verde de bromocresol; Tropeolina 00; Soluções tampão com pH definidos.

SEGURANÇA:

- ÁCIDO CLORÍDRICO tem um forte efeito corrosivo na pele e em mucosas em geral. Os gases liberados, se inalados, podem afetar a mucosa nasal e os pulmões. Em caso de contato externo (inclusive os olhos), lavar a região atingida com água em abundância. No caso de ingestão, o ácido tem que ser diluído, administrando à vítima grandes quantidades de água ou leite;

PARTE A: USO DE INDICADORES PARA MEDIDAS DE PH

1. O primeiro passo é preparar padrões de pH para comparação;
2. Utilizar uma solução de 0,10 M de HCl para a solução de pH = 1,0;
3. Cuidadosamente, diluir 5 mL da solução 0,10 M de HCl, com água destilada, a um volume de 50 mL em um balão volumétrico;
4. Misturar bem a solução e isto fornecerá uma solução de pH 2,0;
5. Seguindo o mesmo procedimento preparar o pH 3,0 a partir da solução de pH 2,0;
6. Para o intervalo de pH 4 a 6 serão fornecidas soluções tampão adequadas;
7. Será fornecida uma série de seis tubos, lembre-se de identificar os tubos conforme necessidade;
8. Colocar 5 mL do padrão de pH = 1 no primeiro tubo;
9. Colocar 5 mL do padrão de pH = 2 no segundo tubo;
10. Continuar a colocação dos 5 mL dos diferentes padrões até ter uma sequencia de pH de 1 a 6;
11. A cada um deles adicionar uma gota de indicador TROPEOLINA 00 e homogeneizar as soluções;
12. Observar as soluções;
13. Anotar as cores que são características de cada pH;

14. Manter os três ou quatro tubos que mostraram variação de cor para comparação com uma solução desconhecida;
15. Repetir o procedimento utilizando o indicador de ALARANJADO DE METILA, anotando cuidadosamente as observações sobre mudanças de cores e separar os três quatro tubos cujas soluções apresentam mudança de coloração;
16. Finalmente, repetir o procedimento com o indicador VERDE DE BROMOCRESOL. Não se esquecer de anotar as observações e separar os tubos com soluções que tiveram a coloração alterada. Quando este procedimento tiver terminado, deverá haver sobre a bancada cerca de 12 tubos de ensaio devidamente identificados, mostrando os intervalos de cores de cada um dos três indicadores.

Para determinar o pH de uma solução desconhecida

17. Colocar, em três tubos de ensaio limpos, 5 mL da solução em cada um;
18. Adicionar uma gota de cada um dos indicadores utilizados anteriormente em cada tubo;
19. Pela comparação das cores da solução desconhecida com os padrões preparados, será possível estimar o pH da solução desconhecida;
20. Anotar o pH estimado e o número da solução desconhecida.

PARTE B: CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO

A correta utilização de um medidor de pH será demonstrada em aula. Este equipamento será utilizado para uma série de medidas de pH em soluções de ácido acético que, por sua vez, serão comparadas com as determinações realizadas através do uso das soluções padrões com indicadores, preparadas na etapa anterior.

1. Tomar uma amostra de 25 mL (com uma pipeta volumétrica) de uma solução de ácido acético 1,0 mol L⁻¹ (*solução 1*);
2. Colocar em um béquer de 100 mL e medir o pH com o medidor de pH;
3. Calcular as concentrações de acetato e ácido acético nesta solução;
4. Anotar estes valores na folha de relatório;
5. Calcular a constante de dissociação do ácido acético;
6. Repetir o procedimento acima utilizando uma solução 0,10 mol L⁻¹ de ácido acético (*solução 2*) no lugar da solução 1,0 mol L⁻¹;
7. Adicionar 25 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de acetato de sódio a 10 mL de solução de ácido acético 1,0 mol L⁻¹ em um béquer (*solução 3*), misturando bem a solução resultante com um bastão de vidro e medindo em seguida o seu pH;
8. Calcular a concentração de H₃O⁺ da medida de pH;
9. Calcular a concentração de acetato pela concentração de acetato de sódio adicionado (*não esquecer de considerar a diluição devido à mistura das duas soluções*);
10. De maneira similar, calcular a concentração de HA da quantidade de HA adicionada, considerando também o fator de diluição;
11. Calcular K_a;
12. Diluir 10 mL da solução anterior (mistura de ácido e sal) com 40 mL de água destilada (*solução 4*), misturar e medir o pH;
13. Calcular cada concentração e o valor de K_a, como feito anteriormente;
14. Finalmente, misturar 5 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de acetato de sódio com 30 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de ácido acético (*solução 5*);
15. Medir o pH novamente;
16. Calcular as concentrações de H₃O⁺, ácido acético e acetato;
17. Calcular a constante de dissociação do ácido acético.

Prática 4 – Volumetria de Precipitação

OBJETIVOS

- Preparar uma solução padrão de cloreto de sódio a partir do sal calcinado e padronizar a solução titulante de nitrato de prata fornecida usando como indicador o cromato de potássio (método de Mohr);
- Determinar a concentração de cloreto em uma amostra desconhecida pelo método de Mohr.

INTRODUÇÃO

Nas determinações quantitativas por titulação de precipitação a espécie a ser determinada forma um precipitado pouco solúvel com o reagente titulante. Apesar do grande número de reações conhecidas que produzem um precipitado pouco solúvel, somente uma pequena parte destas reações pode ser utilizada para fins quantitativos. Para que uma reação possa ser utilizada em titulação de precipitação alguns requisitos são necessários. A reação deve ser suficientemente rápida e completa, produzindo um precipitado de composição constante e conhecida e de baixa solubilidade. Um método deve existir para indicação do ponto final da titulação.

Muitos precipitados mostram tendência a adsorver e então co-precipitar a espécie titulada, ou o titulante. O indicador pode também adsorver ao precipitado e se tornar incapaz de funcionar adequadamente no ponto final. Se o precipitado formado é muito colorido a mudança de cor do indicador no ponto final pode ser impossível de ser visualizada. Mesmo quando um precipitado branco é formado a ocorrência de uma solução leitosa (coloidal) pode tornar difícil a determinação exata do ponto final.

Por estes motivos as titulações por precipitação são pouco utilizadas na análise quantitativa convencional, exceto para uma pequena classe de compostos, que incluem as titulações de íons prata, haletos (Cl^- , Br^- , I^-) e pseudo-haletos (SCN^- , N_3^-) denominadas TITULAÇÕES ARGENTOMÉTRICAS, e a determinação do íon sulfato por titulação com formação de sulfato de bário. Em 1856, Mohr introduziu o íon cromato como indicador para a titulação de íons cloreto com íons prata, permitindo visualizar o ponto final.

Neste método o ponto final é determinado pelo aparecimento da cor avermelhada do precipitado Ag_2CrO_4 ao primeiro excesso de íons prata adicionado. Outros métodos importantes em argentometria dignos de menção são os métodos de Volhard (Fe^{3+} e SCN^-) e de Fajans (diclorofluoresceína).

Procedimento Experimental

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Bureta de 50 mL; Garra metálica para bureta; Suporte universal; Erlenmeyer de 250 mL; Pipeta volumétrica de 25 mL.

REAGENTES:

Cloreto de sódio; Solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata; Solução indicadora $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cromato de potássio.

ATENÇÃO:

- As soluções devem ser descartadas ao final dos ensaios nos frascos indicados. O AgNO_3 é agente oxidante – CUIDADO!

PARTE A - EFEITO DO PH

1. A dois tubos de ensaio, adicione algumas gotas de solução de Ca^{2+} $0,1 \text{ M}$. No tubo 1, adicione 4 a 5 gotas de solução de HCl $0,1 \text{ M}$. Ao tubo 2 adicione mesma quantidade de solução de ácido acético (HAc) $0,1 \text{ M}$ e Acetato de sódio (NaAc) $0,1 \text{ M}$, com volume final de adição idêntica ao do tubo 1.
2. Ex: Tubo 1: 4 gotas de Solução de HCl $0,1 \text{ M}$ – Tubo 2: 2 gotas de solução de HAc + 2 gotas de solução de NaAc
3. Adicione aos dois tubos solução de ácido oxálico $0,1 \text{ M}$, gota a gota e observe as alterações em

ambos os tubos.

- 1.1 À dois tubos de ensaio, adicione algumas gotas de solução de MgCl_2 0,1 M. Ao tubo 1, adicione gota a gota solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,1 M. Ao tubo 2, adicione gota a gota solução de Na_2CO_3 0,1 M. Observe o que acontece em ambos os tubos.

PARTE B: PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA

21. Preparar a solução padrão de cloreto de sódio pela pesagem da massa necessária para produzir 100 mL de uma solução aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$;
22. Adicionar 10 mL desta solução (utilizando uma pipeta volumétrica) em um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 50 mL de água destilada e 1 mL da solução de indicador (aproximadamente vinte gotas);
23. Encher uma bureta de 50 mL com solução de aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 ;
24. Titular a solução de cloreto com agitação até o ponto final. (Repetir a titulação por duas vezes);
25. Calcule a concentração média para as titulações.

PARTE C: DETERMINAÇÃO DE CLORETO NA AMOSTRA DESCONHECIDA

B.1: MÉTODO DE MOHR

1. Pipetar 10,0 ml da amostra no erlenmeyer;
2. Titular com a solução de prata seguindo o procedimento como descrito na **PARTE A**;
3. Repetir o procedimento por duas vezes;
4. Utilizar a concentração da solução de nitrato de prata para calcular a concentração de cloreto na amostra.

B.2: MÉTODO DE VOLHARD

5. Pipetar 10,0 ml da amostra no erlenmeyer;
6. Pipetar 25,0 ml da solução padronizada de AgNO_3 no mesmo erlenmeyer contendo a amostra desconhecida e adicionar 8 mL de HNO_3 6 M e 1,0 ml de solução de Fe^{3+}
7. Encher uma bureta de 50 ml com solução de KSCN $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e titular com agitação até o ponto final.
8. Repetir este procedimento por duas vezes, calcular a concentração de cloreto na amostra.

Prática 5 - Volumetria de Complexação

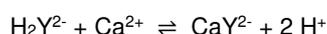
OBJETIVOS

- Estimar a dureza da água por análise química;
- Demonstrar a utilização de resinas de troca iônica.

INTRODUÇÃO

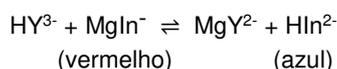
A água utilizada para beber, cozinhar ou em outras atividades domésticas não pode conter mais do que 500 partes por milhão (ppm) de sais dissolvidos (1 ppm = 1 mg/L). O total de sólidos dissolvidos na água pode ser medido pela evaporação de um volume conhecido de água e posterior pesagem do resíduo totalmente seco, ou alternativamente, através da medida da condutividade da água, devido a natureza iônica da maioria dos sólidos dissolvidos.

A dureza da água, consistindo de íons cálcio e magnésio, é comumente medida através de titulação usando o ânion de um ácido poliaminocarboxílico chamado de ácido etilenodiaminotetraacético, ou na forma abreviada, EDTA. O EDTA é um ácido tetraprótico que será representado aqui pelo símbolo H_4Y . O anion H_2Y^{2-} reage com Ca^{2+} e Mg^{2+} para formar um íon complexo.



Este íon complexo tem o nome técnico de quelato.

Para determinar o ponto final da titulação, adiciona-se um indicador, o qual também se complexa com o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , formando um complexo metal-indicador colorido. Assim que o titulante (EDTA dissódico) é adicionado, ocorre a complexação com os íons metálicos. Enquanto os íons metálicos estão em excesso, o complexo indicador-íon metálico também estará presente. Quando EDTA dissódico tiver sido adicionado em quantidade suficiente para reagir com todos os cátions metálicos, o EDTA deslocará o indicador do complexo metal-indicador. Isto ocorre porque a constante de equilíbrio para a formação do complexo EDTA-íon metálico é muito maior do que a constante para a formação do complexo indicador-íon metálico. Este procedimento produz uma mudança de cor bem acentuada de vermelho para azul. Em um tampão de pH 10 a reação total que ocorre pode ser descrita pela equação



onde In^{3-} representa o ânion indicador.

Neste experimento determinaremos a dureza de uma amostra de água por titulação com EDTA.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Bureta de 50 mL; Garra metálica para bureta; Haste metálica; Erlenmeyer de 250 mL; Proveta de 50 mL.

REAGENTES:

Solução 0,01 mol L⁻¹ de Na₂EDTA.2H₂O; Solução 0,01 mol L⁻¹; Solução de KOH 3 M; Solução tampão 1,5 mol L⁻¹ NH₃ / 0,3 mol L⁻¹ NH₄Cl; 0,1 g por 100 mL; Indicadores Calcon e negro de eriocromo T; Solução desconhecida de Ca(II) e Mg(II).

PARTE A: EFEITOS DE COMPLEXAÇÃO SOBRE PRECIPITADOS

1. Adicione duas gotas de solução de Ag⁺ com concentração 0,01 M à dois tubos de ensaio. Adicione gota a gota solução de **cloreto de sódio, 0,1 M ao tubo 1** até que nenhuma mudança seja perceptível. Repita o procedimento utilizando solução de **iodeto de potássio (KI) 0,1 M ao tubo 2** até que nenhuma mudança seja perceptível. O volume máximo de solução nesta etapa não deve ser superior à 1 dedo de solução.
2. Adicione gota a gota à ambos os tubos solução de NH₄OH 6M e observe as mudanças ocorridas.
3. Ao tubo 1, adicione gota a gota solução de HNO₃ 2M até que alguma mudança no aspecto da solução ocorra. Observe as mudanças ocorridas.

PARTE B: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO.

1. Pipetar 10 mL da amostra em um erlenmeyer de 250 mL;
2. Adicionar 50 mL de água destilada;
3. Acrescentar 5 mL de hidróxido de potássio (KOH 3 M) e 6 gotas de calcon;
4. Titular com solução padronizada de EDTA 0,010 M até o desaparecimento do tom violeta e a visualização do primeiro tom azul na solução. Repetir a titulação mais duas vezes;
5. Calcular a concentração de cálcio na solução amostra, considerando a concentração média dos valores aferidos.

PARTE C: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MAGNÉSIO.

6. Pipetar 10 mL da amostra em um erlenmeyer de 250 mL;
7. Adicionar 50 mL de água destilada;
8. Acrescentar 5 mL de tampão amoniacal (pH=10) e 6 gotas de negro de eriocromo T;
9. Titular com solução padronizada de EDTA 0,010 M até o desaparecimento do tom violeta e a visualização do primeiro tom azul na solução. Repetir a titulação mais duas vezes;
10. Calcular a concentração de magnésio na solução amostra, considerando a concentração média dos valores aferidos.

QUESTÕES

Explique as reações de complexação com EDTA.

Qual a importância de se determinar a qualidade da água?

Baseado em: BACCAN et al., 2005.

Prática 6 - Volumetria de Oxirredução

Objetivos

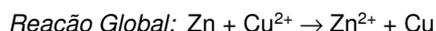
- Estudar reações químicas que envolvem a transferência de elétrons de um agente redutor para um agente oxidante;
- Estabelecer uma escala redox química qualitativa para um número limitado de pares redox, pela mistura da forma oxidada de um par redox com a forma reduzida de um outro par e observar de que forma a reação ocorre;
- Balancear equações redox e utilizá-las em cálculos estequiométricos;
- Efetuar determinações quantitativas de espécies que são agentes oxidantes ou redutores.

Introdução

Há um problema em definir uma reação de oxidação-redução, ou redox, como uma reação química que envolve a transferência de elétrons de uma substância oxidada para uma substância reduzida. Estritamente falando, toda a reação química envolve mudanças nas densidades eletrônicas de átomos, resultando assim, em transferência de carga de um átomo para outro. Devido a esta possibilidade de generalização, adotaremos aqui a definição de oxidação como um aumento no número de oxidação e redução como um decréscimo no número de oxidação.

Somente para reações simples, envolvendo elementos e seus íons, há uma correspondência direta entre mudanças no número de oxidação dos elementos e a transferência de elétrons. Por exemplo, quando um pedaço de zinco metálico é colocado em uma solução aquosa de sulfato de cobre (II), o zinco reage com o Cu^{2+} para formar Zn^{2+} e Cu metálico. Assim, cada íon Cu^{2+} ganha dois elétrons e cada átomo de zinco perde dois elétrons. Desta forma, o zinco vai do estado de oxidação 0 para 2+ e o íon Cu (II) é reduzido do estado de oxidação 2+ para 0. O número de oxidação do Zn aumenta e diz-se que ele é oxidado, enquanto que o número de oxidação do cobre decresce, e diz-se que ele é reduzido.

Esquemáticamente, pode-se representar o processo descrito na forma:



Os processos de oxidação-redução envolvem uma competição relativa de substâncias por elétrons. Os agentes oxidantes fortes são aquelas substâncias com grande afinidade por elétrons adicionais; os agentes redutores fortes são aquelas substâncias com menor atração por elétrons adicionais. Assim, o íon prata é um agente oxidante mais forte do que o íon cobre porque a reação que ocorre preferencialmente é dada por:

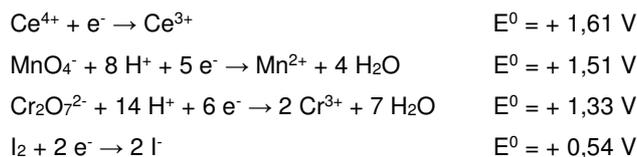


enquanto que na direção inversa o processo não ocorre de forma apreciável.

As reações redox, assim como as reações ácido-base, são largamente utilizadas em determinações analíticas de substâncias por titulação. Em uma titulação volumétrica, um volume conhecido do titulante, usualmente contido em uma bureta, é adicionado a substância a ser determinada, o analito. As condições necessárias para as titulações redoxes são as mesmas de qualquer outro tipo de titulação: a reação entre o titulante e o titulado deve ser rápida, estequiométrica e quantitativa; isto significa que o equilíbrio deve ser favorável aos produtos. Além desses requerimentos básicos, a solução titulante deve ser estável e sua concentração determinada precisamente. Finalmente, deve ser possível a detecção do ponto final da titulação.

Os agentes oxidantes que possam ser obtidos puros, como o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, devem ser pesados diretamente para formar a solução titulante de concentração conhecida. Os sais de permanganato e de cério (IV) são geralmente utilizados como agentes oxidantes, mas eles não são puros o suficiente para terem suas massas pesadas diretamente e, freqüentemente, as concentrações de suas soluções devem ser determinadas com o uso de agentes redutores de alta pureza (como o As_2O_3) para a determinação de suas concentrações exatas. Este processo é denominado de padronização.

Os potenciais redox dos agentes oxidantes mais utilizados são dados a seguir:



O cério (IV) é um dos agentes oxidantes mais fortes existentes para ser utilizado como titulante e suas soluções são muito estáveis. Contudo, os sais de cério (IV) são bem mais caros que o permanganato de potássio (KMnO₄) ou o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). Os agentes redutores mais fortes são facilmente oxidados pelo oxigênio no ar. Entretanto, eles não são usualmente empregados como titulantes. Eles são usualmente empregados em análises para reduzir uma substância para um estado de oxidação mais baixo, antes desta ser titulada com uma solução padrão de um agente oxidante. Os agentes redutores de força moderada, cujas soluções são estáveis, também existem. Um deles é o tiosulfato de sódio, Na₂S₂O₃, o qual é o mais usado para titular I₂.

Qualquer titulação envolve a detecção de um ponto de equivalência. Em titulações ácido-base o ponto de equivalência é o ponto onde certo número de mols de ácido (H⁺) adicionados a uma solução corresponde ao número de mols da base (OH⁻) contidos na solução. Em uma titulação de oxidação-redução o ponto de equivalência é o ponto onde o agente oxidante consome tantos mols de elétrons quantos o agente redutor produz.

Para uma titulação ácido-base, o ponto de equivalência é determinado por uma mudança no pH, sendo esta detectada com o uso de um indicador apropriado ou pelo uso de um medidor de pH. Assim como uma solução ácida ou básica tem um pH mensurável, uma solução contendo um agente oxidante e um redutor em equilíbrio tem um valor distinto de potencial, *E*. No ponto de equivalência de uma titulação redox o valor de *E* varia rapidamente, havendo indicadores redox que mudam de cor capazes de detectar esta variação de *E*.

O permanganato é um agente oxidante muito forte e conveniente, pois devido a sua forte coloração ele serve como seu próprio indicador. Quando o permanganato é reduzido em solução ácida a Mn²⁺, a cor violeta intensa do MnO₄⁻ é substituída por um vermelho pálido do Mn²⁺. Se MnO₄⁻ é adicionado a um agente redutor, a persistência da cor violeta do MnO₄⁻ na solução indica o ponto de equivalência.

A unidade de concentração molar é útil em titulações redox tanto quanto em titulações ácido-base. Em geral, agentes redutores e oxidantes consomem ou produzem um ou mais mols de elétrons por mol de redutor ou oxidante. Assim, é essencial escrever uma equação iônica total para o sistema antes de realizar qualquer cálculo sobre titulações redox.

Neste experimento, além de construir uma série redox, serão aplicadas as reações de oxi-redução para determinações da capacidade oxidativa de soluções de água oxigenada e de produtos de limpeza comerciais.

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante com grande utilização como anti-séptico médico. Seu potencial de redução é:



contudo, H₂O₂ também pode funcionar como um agente redutor:



na presença de um agente oxidante forte como o permanganato,

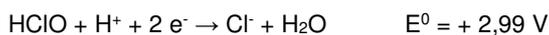


o peróxido de hidrogênio age como um agente redutor e é oxidado a O₂. Como exercício, balancear a equação total e lembrando que cada mol de permanganato oxidam 5 mol de peróxido de hidrogênio.

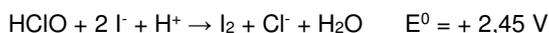
ANÁLISE DA FORÇA OXIDATIVA DE PRODUTOS COMERCIAIS DO TIPO “ÁGUA SANITÁRIA”

Os produtos comerciais do tipo água sanitária têm, segundo a maioria dos fabricantes, propriedades alvejantes e bactericidas. Na composição desses produtos constam, quase que invariavelmente, o hipoclorito de sódio e o hidróxido de sódio em percentagens variáveis, que fornecem a produtos de diferentes procedências poderes oxidantes distintos.

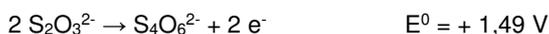
Os agentes oxidantes contidos nesses produtos, como o hipoclorito de sódio, oxidam o iodeto a iodo segundo a reação:



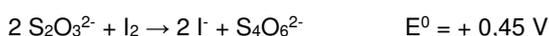
Reação global:



O iodo produzido na solução pode então ser determinado por titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, o qual irá reduzir o iodo estequiometricamente de acordo com a reação:



Reação global:



Procedimento Experimental

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Tubos de ensaio; Pipeta volumétrica de 10 mL; Pipetador.

REAGENTES:

Sulfato de ferro (II) heptaidratado; Pequenos pedaços de cobre, zinco e ferro; Hexano; Solução saturada de água de bromo; Solução 0,05 mol L⁻¹ iodo em metanol; Solução 6 mol L⁻¹ de ácido clorídrico; Solução 6 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico; Solução 6 mol L⁻¹ de hidróxido de amônio; Solução 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de cobre (II); Solução 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de zinco; Solução 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de ferro (III); Solução 0,1 mol L⁻¹ de brometo de potássio; Solução 0,1 mol L⁻¹ de iodeto de potássio; Solução 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de prata; Solução 0,1 mol L⁻¹ de ferricianeto de potássio.

SEGURANÇA:

Cuidado especial deve ser tomado com a manipulação de:

- HEXANO, por se tratar de um líquido volátil e inflamável. Faça os testes empregando esta substância na capela e longe de chamas;
- BROMO, é um forte oxidante que se vaporiza à temperatura ambiente. Seus vapores são extremamente irritantes e o contato causa queimaduras à pele;
- CLORO, é um oxidante extremamente forte. Seus vapores são sufocantes causando irritação aos olhos e dificuldade de respiração;
- ODO, é um oxidante forte tendo forte ação corrosiva na pele;
- UTILIZE ÓCULOS DE PROTEÇÃO, pêras para pipetar e, à medida do possível, MANIPULE ESSES REAGENTES DENTRO DA CAPELA OU EM AMBIENTE BEM VENTILADO.

PARTE A: Reatividade de Metais com Ácido Clorídrico

Nesta etapa do experimento será estabelecida qualitativamente a posição relativa dos seguintes pares redox: Cu/Cu²⁺, Zn/Zn²⁺, Fe/Fe²⁺, Fe³⁺/Fe²⁺, Br₂/Br⁻, I₂/I⁻ e H⁺/H₂.

A1. COBRE, ZINCO E SEUS ÍONS

Para esta etapa do experimento verificar, primeiro, se os pedaços de Fe metálico estão isentos de recobrimentos. Se a superfície do Fe não estiver limpa, lavar os pedaços a serem utilizados com solução 6 mol L⁻¹ H₂SO₄ e enxaguá-los com água. Outro cuidado ser tomado nesta etapa é que as soluções de Fe²⁺ devem ser recém preparadas pela dissolução de 0,2 g de FeSO₄.7H₂O em 6 mL de água;

1. Colocar pequenos pedaços de Cu, Zn e Fe em 6 diferentes tubos de ensaio devidamente etiquetados (sendo o mesmo metal em dois tubos de ensaio diferentes);

- Adicionar a cada um deles 3 mL de solução 0,1 M dos íons dos outros metais, isto é: TUBO 1: Cu com Zn^{2+} ; TUBO 2: Cu com Fe^{2+} .
- NÃO ESQUECER DE ETIQUETAR CONVENIENTEMENTE OS TUBOS DE ENSAIO, INDICANDO O METAL E O ÍON ADICIONADO;
- Observar o que ocorre e determinar qual o metal é o agente redutor mais forte e qual é o mais fraco;
- Estabelecer também quais são os íons que apresentam características de agente oxidante mais forte e de mais fraco;
- Construir uma série redox com esses pares.

A2. H^+/H_2

- Verificar a habilidade da solução 6 mol L^{-1} de HCl em dissolver os metais testados na etapa anterior;
- Localizar o par H^+/H_2 na série redox construída na etapa anterior.

A3. FORÇA OXIDANTE DOS HALOGÊNIOS

- Em um tubo de ensaio, adicionar 3 mL de H_2O destilada e 1 mL de solvente orgânico. Em seguida, adicionar água de Br_2 (água de bromo)
- Agitar o tubo de ensaio vigorosamente e observar a cor da camada de solvente na parte superior da mistura;
- Repetir o procedimento 1 agora substituindo água de Br_2 por água de I_2 (água de iodo);
- Não é necessário verificar com Cl_2 , pois a solução deste halogênio em solvente orgânico é incolor;
- Verificar o que ocorre quando: TUBO 1: adicionar à solução de KBr (brometo de potássio) algumas gotas de I_2 em metanol e no TUBO 2: adicionar à solução de KI (iodeto de potássio) algumas gotas de água de Br_2 . ADICIONAR 1 ML DE SOLVENTE EM CADA MISTURA;
- Determinar qual halogênio é mais forte e qual é mais fraco agente oxidante;
- Verificar o caráter redutor dos íons;
- Verificar a posição dos dois halogênios na série redox composta pelos pares dos itens anteriores.

A4. Fe^{3+}/Fe^{2+}

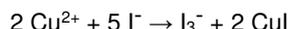
Para verificar se o íon Fe^{3+} é um agente oxidante mais fraco ou mais forte do que I_2 e Br_2 :

- Tubo 1: Adicionar 1 mL de solução 0,1 mol L^{-1} de $FeCl_3$ (íons Fe^{3+}) a 2 mL de solução 0,1 mol L^{-1} de KBr Tubo 2: Adicionar 1 mL de solução 0,1 mol L^{-1} de $FeCl_3$ (íons Fe^{3+}) a 2 mL solução 0,1 mol L^{-1} KI;
- Adicionar 1 mL de solvente a cada mistura, agitar e observar a formação de halogênios livres;
- Para testar a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , preparar duas misturas como as do item 1 anteriores, SEM A ADICÃO DE SOLVENTE, e adicionando a cada uma um pouco de solução de hexacianoferrato (III) de potássio ($K_3Fe(CN)_6$);
- Se Fe^{2+} estiver presente haverá a formação de um precipitado azul intenso de $Fe_3(Fe(CN)_6)_2$ (Azul da Prússia);
- Escrever as equações para as reações nas quais Fe^{2+} seja reduzido;
- Colocar o par Fe^{3+}/Fe^{2+} na série redox junto com os halogênios.

A5. REAÇÃO DE HALOGÊNIOS COM METAIS

- Testar a habilidade dos halogênios em oxidar metais: TUBO 1: adicionar 10 mL de água de Br_2 a alguns pedaços de Cu; TUBO 2: juntar 10 mL de água de I_2 com pedaços de Cu;
- Agitar as misturas por alguns minutos e deixar em repouso com agitação periódica;
- Se houver a formação de um precipitado, deixar a solução em repouso por alguns minutos, para a deposição do precipitado;
- Transferir o sobrenadante de cada solução (parte líquida) em novos tubos de ensaio separados Tubo 1' e Tubo 2'; o sólido deverá ser mantido no tubo de ensaio original (Tubo 1 e Tubo 2)

5. Testar a formação de íons haletos (**Br e I**) pela adição de algumas gotas de AgNO₃ a 0,1 mol L⁻¹ às soluções dos **tubos 1' e 2'**;
6. Testar a para formação de íons Cu²⁺ pela adição de 1 mL de solução 6 mol L⁻¹ de NH₄OH aos tubos de ensaio originais contendo os metais. O ÍON Cu(NH₃)₄²⁺ É AZUL (Tubos 1 e 2)
7. O que pode ser concluído sobre a habilidade de outros metais, tais como Fe e Zn, em serem oxidados por bromo ou iodo?;
8. A interação dos pares Cu²⁺/Cu e I₂/I⁻ é complicada pelo fato de que Cu⁺, se formado, poder ser estabilizado pela formação de um precipitado insolúvel. Devido a isto, a reação que ocorre é:



A formação de I₂ é também promovida pela reação de I₂ com I⁻ para formar o íon complexo I₃⁻ que é solúvel.

Procedimento Experimental

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Bureta de 50 mL; Suporte universal; Garra para bureta; Béquer de 100 mL; Erlenmeyer de 250 mL; Pipeta graduada de 10 mL; Proveta de 50 mL; Pipeta de 25 mL; Balão volumétrico de 250 mL; Pipetador.

REAGENTES:

Permanganato de potássio (KMnO₄); Peróxido de hidrogênio - "água oxigenada" (H₂O₂); ácido sulfúrico H₂SO₄.

SEGURANÇA:

Este experimento requer cuidados de manipulação devido a:

- ÁCIDO SULFÚRICO É EXTREMAMENTE CORROSIVO. Em contato com a pele lave a região atingida com água em abundância;
- PERMANGANATO DE POTÁSSIO É UM AGENTE OXIDANTE MUITO FORTE, PODENDO EXPLODIR EM CONTATO COM MATERIAIS ORGÂNICOS, especialmente álcool, éter, glicerina, gases combustíveis e na mistura destes com ácido sulfúrico. No contato com a pele causa manchas marrons que desaparecem após alguns dias.
- PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO IRRITA AS MUCOSAS DE FORMA VIOLENTA, CAUSA EDEMA PULMONAR FATAL EM CURTO PERÍODO DE TEMPO, SIMILAR À EXPOSIÇÃO AO OZÔNIO!

PARTE B: ANÁLISE DE SOLUÇÕES DE ÁGUA OXIGENADA COM PERMANGANATO

1. Limpar uma bureta de 50 mL, lavando-a cuidadosamente com água destilada. Colocá-la invertida no suporte apropriado para secar;
2. Solicitar ao técnico cerca de 100 mL de solução 0,02 mol L⁻¹ de KMnO₄, anotando a molaridade exata na folha de relatório;
3. Enxaguar a bureta duas vezes com cerca de 5 mL desta solução e então preenche-la até a marca de zero. Atenção para não deixar bolhas de ar na ponta da bureta;
4. Pedir também ao técnico cerca de 30 mL de solução de peróxido de hidrogênio de concentração conhecida. Anotar na folha de relatório esta concentração;
5. Para manter o volume da solução 0,02 mol L⁻¹ de KMnO₄ no intervalo de volume da bureta é necessário diluir a solução de H₂O₂;
6. Utilizar uma pipeta de 25 mL enxaguada com 3 mL da sua solução de peróxido e um balão volumétrico de 250 mL enxaguado com água destilada;
7. Misturar esta solução diluída invertendo o balão algumas vezes após tê-lo tampado convenientemente;
8. Retirar alguns mililitros com uma pipeta; enxaguar as parede da pipeta com esta solução, jogando-a fora em seguida;

9. Titular a solução diluída como a seguir;
10. Colocar 25 mL de solução de água oxigenada em um erlenmeyer de 250 mL;
11. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico 6 mol L^{-1} e 50 mL de água;
12. Ler cuidadosamente o volume inicial da bureta (a solução de permanganato é opaca) e anotar o valor;
13. Titular a solução de H_2O_2 , agitando após cada adição de KMnO_4 , até o aparecimento permanente de uma coloração rosada;
14. Anotar o valor final do volume na bureta;
15. Refazer a titulação pelo menos mais duas vezes ou até que as diferenças de volume determinadas não ultrapassem 1%;
16. Uma amostra desconhecida de água oxigenada será fornecida. Anotar o número desta amostra na folha de relatório;
17. Repetir o procedimento acima descrito, não esquecendo que as diferenças de volume não devem diferir mais do que 1%;