

QUÍMICA ANALÍTICA - QFL-1200

GUIA DE LABORATÓRIO - 2019

(LAB 1 a LAB 2)

BIBLIOGRAFIA - QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

1. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, 8ª ed., 2006. Há outras edições em português e versões em inglês.
2. Arthur I. Vogel, *Química Analítica Qualitativa*, Editora Mestre JOU, 5ª ed. (1981). (Há edições mais recentes)
3. V. N. Alexeyev, *Analyse Qualitative*, 4ª ed. Moscou: Mir (1980) 592p.
4. N. Baccan; O. S. Godinho; L. M. Aleixo, *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*, 7ª ed. Campinas: Ed. UNICAMP (1997) 295p.
5. R. K. Wismer, *Qualitative Analysis with Ionic Equilibrium*, New York: Macmillan (1991) 327p.
6. H. E. Toma, *Coleção de Química Conceitual Volume 2: Energia, Estados e Transformações Químicas*, 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher (2013) 148p.
7. O. Fatibello Filho, *Introdução aos conceitos e cálculos da Química Analítica: 1. Equilíbrio Químico e Introdução à Química Analítica. Série Apontamentos*, 1ª Ed. São Carlos: EduFSCar (2012), 50p.

BIBLIOGRAFIA - QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA

1. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, 8ª ed., 2006 (Há edições em português e em inglês)
2. Arthur I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, 3ª ed., 1960. Há tradução espanhola em dois volumes da 2ª edição. Há tradução, para o português, da 4ª edição.
3. I. M. Kolthoff, E.B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, MacMillan, 4ª ed., 1969.
4. O. A. Ohlweiler, *Química Analítica Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª ed., 1982 (2 volumes).
5. W. B. Guenther, *Química Quantitativa: Medições e Equilíbrios*, Editora E. Blücher e Editora da Universidade de São Paulo, 1972.
6. N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E. S. Godinho, J.S. Barone, *Química Analítica Quantitativa elementar*, Edgard Blucher, 3ª ed., 2001.
7. D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, LTC, 6ª ed., 2005.
8. A. I. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, Guanabara S.A., 4ª ed., 1981. (Há edições mais recentes).

SÉRIE APONTAMENTOS



Orlando Fatibello Filho

Introdução aos conceitos e cálculos da química analítica

1. Equilíbrio Químico e Introdução à
Química Analítica Quantitativa

SÉRIE APONTAMENTOS



Orlando Fatibello Filho

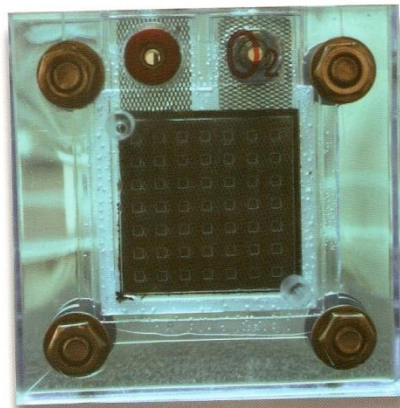
Introdução aos conceitos e cálculos da química analítica

2. Equilíbrio Ácido-Base e Aplicações
em Química Analítica Quantitativa

Henrique E. Toma

2 Coleção de
Química Conceitual

**Energia, Estados e
Transformações
Químicas**

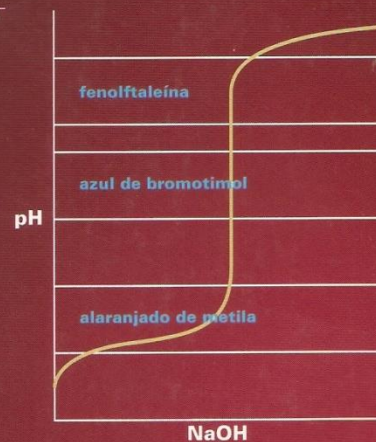
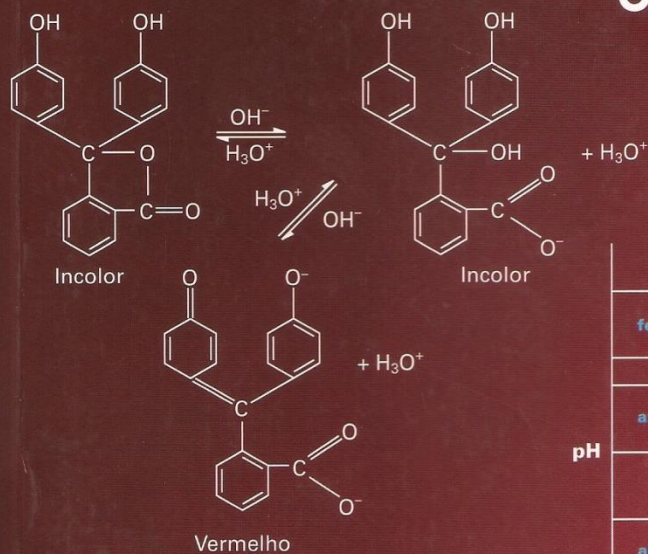


Blucher

QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA ELEMENTAR

3.^a edição revista, ampliada e reestruturada

N. Baccan
J. C. de Andrade
O. E. S. Godinho
J. S. Barone



Instruções Iniciais

1. **É INDISPENSÁVEL O USO DE ÓCULOS DE SEGURANÇA** durante todo o tempo de permanência no laboratório, ainda que o(a) aluno(a) não esteja efetuando algum experimento.
2. **NÃO USAR LENTES DE CONTATO**, ainda que os olhos estejam protegidos por óculos de segurança.
3. **É INDISPENSÁVEL O USO DE AVENTAL** de algodão. O avental não deve ser de tecido sintético facilmente inflamável.
4. **É RECOMENDÁVEL O USO DE LUVAS NITRÍLICAS AO MANUSEAR SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS**
5. O(A) aluno(a) deve **TRAJAR CALÇAS COMPRIDAS E SAPATOS FECHADOS**. Não será permitida a entrada de alunos(as) usando bermudas, shorts e chinelos ou sandálias.
6. **IMPORTANTE. O ALUNO QUE NÃO ESTIVER DE AVENTAL, TRAJANDO ROUPAS APROPRIADAS, E COM ÓCULOS DE SEGURANÇA SERÁ IMPEDIDO DE PERMANECER E REALIZAR EXPERIMENTOS NO LABORATÓRIO. NÃO HAVERÁ REPOSIÇÃO DAS AULAS PERDIDAS.**
7. **PRENDER OS CABELOS**, evitando que estes caiam no rosto, sobre o frasco contendo reagentes químicos ou próximos ao fogo.
8. O laboratório é um lugar de trabalho sério. **EVITE QUALQUER TIPO DE BRINCADEIRA.**
9. O trabalho de laboratório poderá ser individual ou em grupo. Antes de iniciar e após o término dos experimentos, mantenha sempre **LIMPA A APARELHAGEM E A BANCADA DE TRABALHO.**
10. **ESTUDE**, com atenção os experimentos antes de executá-los, registrando, no **caderno de laboratório** as observações e conclusões que fez, após a execução dos mesmos. É necessário manter um livro de Química Analítica na bancada para que os integrantes possam consultá-lo.

As lavagens de vidrarias são realizadas inicialmente com água corrente da torneira e posteriormente com pequenos volumes de água destilada (NOS DOIS CASOS ECONOMIZE ÁGUA). Em alguns casos, é necessário o emprego de sabão ou detergente.

12. Quando forem usadas soluções de limpeza tais como: ácido muriático (HCl comercial), água régia (mistura de HNO_3 e HCl p.a. concentrados) ou potassa alcoólica (NaOH ou KOH em etanol) deve-se proceder com cuidado para EVITAR O CONTATO COM A PELE OU ROUPA. JAMAIS PIPETAR essas soluções aspirando com a boca (CUIDADO, SÃO SUBSTÂNCIAS CORROSIVAS). Os materiais devem ter sido previamente limpos com água e detergente. Não coloque essas soluções em recipientes sujos. Essas soluções devem ser reaproveitadas, retorne-as ao frasco estoque após o uso. Mantê-las na capela. Enxaguar a vidraria com água de torneira, e por último com água destilada. (Veja item limpeza de material de vidro).
13. Cuidado ao trabalhar com substâncias inflamáveis. Mantenha-as longe do fogo.
14. Verifique sempre se não há VAZAMENTO DE GÁS COMBUSTÍVEL ao abrir ou fechar a torneira de gás. Certifique-se de que as mangueiras de borracha ou plástico estão em boas condições (sem furos) e adaptadas corretamente ao bico de Bunsen e à torneira de saída de gás.
15. TODAS AS OPERAÇÕES NAS QUAIS OCORRE DESPRENDIMENTO DE GASES TÓXICOS DEVEM SER EXECUTADAS NA CAPELA (COMO POR EXEMPLO: EVAPORAÇÕES DE SOLUÇÕES ÁCIDAS, AMONIACAIS, ETC).
16. Ao observar o cheiro de uma substância não se deve colocar o rosto diretamente sobre o frasco que a contém. Abanando com a mão por cima do frasco aberto, desloque na sua direção uma pequena quantidade do vapor para cheirar.

| Semana | Data (dd/mm) | Temas |
|--------|--------------|---|
| 1 | 05/08 | Apresentação da disciplina Princípios de química analítica |
| | 06/08 | Aferição de material volumétrico |
| | 06/08 (L) | LAB 1: Limpeza de material e início de aferição |
| 2 | 12/08 | Erros e tratamento de dados/Equilíbrios ácido base |
| | 13/08 | Equilíbrios ácido base |
| | 13/08 (L) | LAB 2: Aferição de material volumétrico e preparo da solução de NaOH 0,10 M LAB 3: Padronização da solução de NaOH 0,10 M Reações de SO_4^{2-} e CO_3^{2-} |
| 3 | 19 e 20/08 | Semana Temática da Oceanografia |
| 4 | 26/08 | Equilíbrios ácido base |
| | 27/08 | Volumetria de neutralização |
| | 27/08 (L) | LAB 3: Padronização da solução de NaOH 0,10 M |
| 5 | 02-07/9 | Semana da Pátria |
| 6 | 9/09 | Volumetria de neutralização |
| | 10/09 | Equilíbrio de formação de sais pouco solúveis |
| | 10/09 (L) | LAB 4: Titulação de amostra de H_2SO_4 |
| 7 | 16/09 | Prova de Teoria 1 |
| | 17/09 | Equilíbrio de formação de sais pouco solúveis |
| | 17/09 (L) | LAB 5: Preparo e Padronização de solução de HCl 1M |
| 8 | 23/09 | Volumetria de precipitação |
| | 24/09 | Separações por precipitação seletiva |
| | 24/09 (L) | LAB 6: Determinação da quantidade de carbonato em mineral por titulação de retorno |
| 9 | 30/09 | Equilíbrios de formação de complexos |
| | 01/10 | Equilíbrios de formação de complexos |
| | 01/10(L) | LAB 7: Determinação de haletos em água do mar pelo método de Mohr – Reações de Cl^-, Br^-, I^- e CO_3^{2-} com Ag^+ |
| 10 | 07/10 | Prova de Teoria 2 |

$$\frac{M_F}{M_T} = \frac{\sum_{k=1}^n M_k}{12}$$

12

| | | | |
|----|--------------|--|--|
| | 08/10 | Volumetria de complexação | |
| | 08/10 (L) | LAB 8: Reações de íons comuns em amostras de água do mar (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e CO₃²⁻). Análise Qualitativa 1 Precipitação de BaSO₄ para o experimento do dia 15/10 (Lab 9) | |
| 11 | 14/10 | Volumetria de complexação | |
| | 15/10 | Volumetria de complexação | |
| | 15/10 (L) | LAB 9: Determinação de SO₄²⁻ em água do mar por titulação com EDTA | |
| 12 | 21/10 | Prova de Teoria 3 | |
| | 22/10 | Equilíbrios Redox | |
| | 22/10 (L) | LAB 10: Identificação de metais de transição (Fe³⁺, Al³⁺ e Mn²⁺) /Análise Qualitativa 2/Preparo de solução de Na₂S₂O₃ 0,10 mol L⁻¹ | |
| 14 | 28/10 | Equilíbrios Redox | |
| | 29/10 | Equilíbrios Redox | |
| | 29/10 (L) | LAB 11: Padronização de solução de Na₂S₂O₃ 0,10 mol L⁻¹ e determinação de Cu²⁺ | |
| 15 | 04/11 | Volumetria redox | |
| | 05/11 | Volumetria redox | |
| | 05/11 (L) | LAB 12: Determinação de O₂ dissolvido em amostras de água | |
| 16 | 11- 14/11 | Viagem Didática/Sistema Oceano II | |
| 17 | 18/11 | Exercícios | |
| | 19/11 | Resolução de dúvidas | |
| | 19/11 (L) | Resolução de dúvidas | |
| 18 | 25/11 | Prova de Teoria 4 | |

QUÍMICA ANALÍTICA

Avaliação

$$M_F = \sqrt{M_T \cdot M_L}$$

M_F = Média Final

M_T = Média de Teoria

M_L = Média de Laboratório

$$M_T = \frac{\sum_{n=1}^4 P_T}{4}$$

Onde P_T = Provas de Teoria

Para
aprovação:

$$M_L = \frac{\sum_{n=1}^{12} A_L}{12}$$

A_L = atividades de laboratório que podem ser:
resultado de análise, teste de laboratório, relatórios

$MF \geq 5,0$

Prova substitutiva só para quem
perder a prova por motivo de
saúde (com atestado)

INFORMAÇÕES IMPORTANTES

Importantíssimo: Os laboratórios serão franqueados aos alunos apenas no horário correspondente às aulas práticas. Só é permitida a permanência de alunos matriculados na disciplina. **O visitante nunca entra no Laboratório. É o aluno visitado que sai!**

NÃO HAVERÁ REPOSIÇÃO DE AULAS

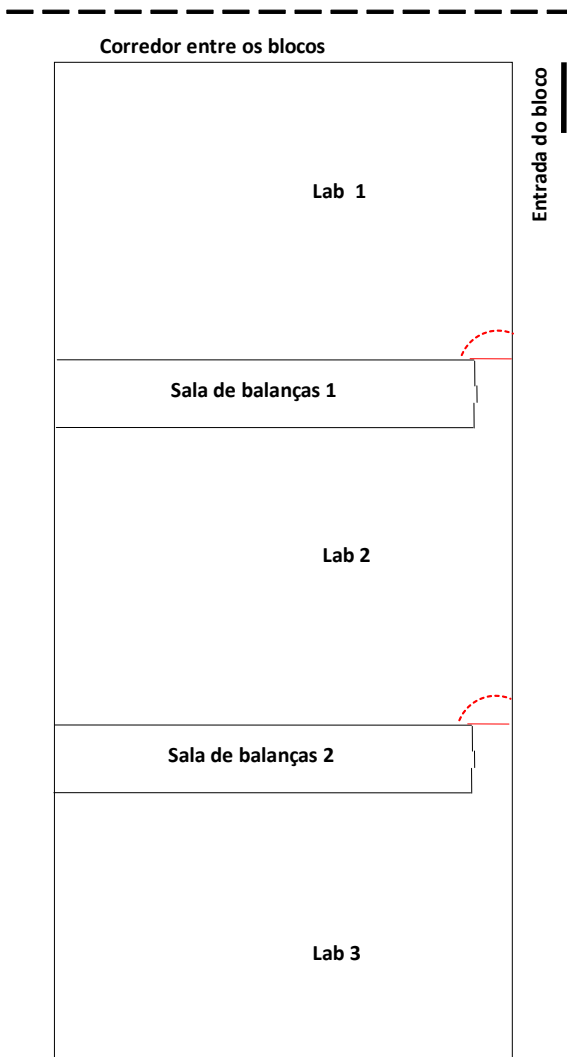


Figura 4. Ilustração dos Laboratórios Química Analítica.

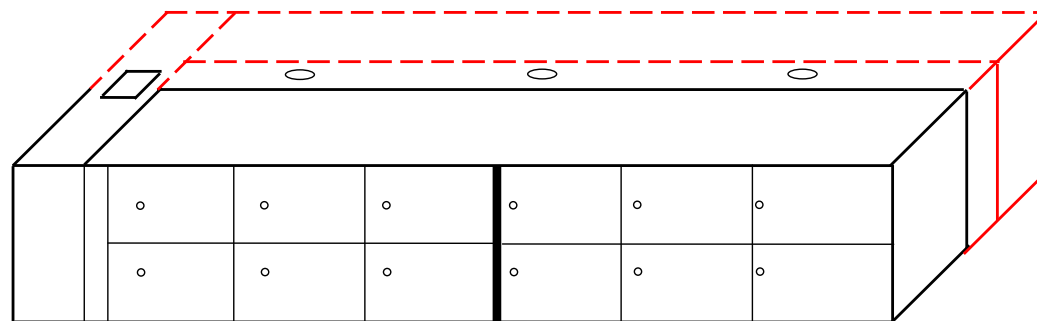


Figura 5. Ilustração de uma bancada dupla (central) existente nos Laboratórios Química Analítica.

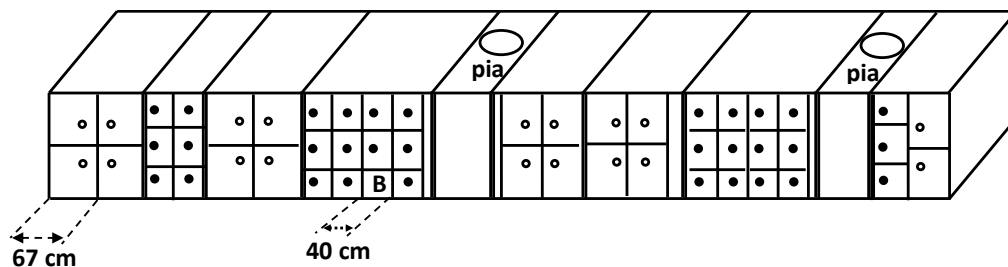


Figura 6. Ilustração de uma bancada lateral (ao lado das janelas) nos Laboratórios Química Analítica.

Lavagem e Aferição do Material

1 balão volumétrico de 100 mL

1 pipeta de 25 mL

1 bureta de 50 mL

LAB 1: LIMPEZA DE MATERIAL DE VIDRO

Todo material de vidro que vai ser utilizado deve estar rigorosamente limpo. Para isso, deve-se lavá-lo com água e detergente, enxaguá-lo várias vezes com água de torneira e, por último, com pequenas porções de água destilada (5 a 10 mL). Após isso, se for observada a presença de gordura (pequenas gotículas de água nas paredes) ou outro resíduo na inspeção visual, pode-se recorrer ao tratamento com potassa-alcoólica 10%. Esse material de limpeza é altamente corrosivo e deve ser manuseado com o máximo cuidado. Qualquer respingo deve ser abundantemente lavado com água. Nunca adicionar a potassa alcoólica a um recipiente sujo; este deve ser, previamente, lavado com água e detergente e escoado ao máximo. **Jamais pipetar solução de limpeza aspirando com a boca.**

Após alguns minutos de exposição, retorna-se a potassa alcoólica para o seu frasco de origem, escoando o máximo possível e tampa-se esse frasco. Lava-se o material com água corrente (6 ou 7 vezes) e, a seguir, com pequenas porções de água destilada.

Aferição de balão volumétrico

O balão deve ser limpo como anteriormente descrito, adicionando-se lavagens com pequenas quantidades de etanol para facilitar a secagem. Enxuga-se externamente com papel absorvente, deixa-se o mesmo de boca para baixo, sobre papel absorvente apoiado no suporte de funis até secagem. Tapa-se com a rolha e, sem tocá-lo diretamente com as mãos, coloca-se sobre o prato de uma balança de precisão. Anota-se a massa ou usa-se a tara da balança. Após isso, enche-se com água destilada, até o menisco, leva-se até a balança, medindo-se a massa. Anota-se a temperatura da água e calcula-se o volume do balão através da multiplicação da massa de água obtida pelo fator de conversão tabelado correspondente à temperatura de trabalho. A aferição destes materiais deve ser feita pelo menos duas vezes. Caso não haja **concordância dentro de 0,08 mL**, repetir. O ajuste do menisco é o fator de erro mais comum. Convém segurar, por traz do menisco, uma tira de papel com um traço preto (pedaço de fita isolante colada em um fundo branco, por exemplo).

Aferição da PIPETA

A pipeta previamente limpa é preenchida, por aspiração, com água destilada até acima do menisco; limpa-se a parte externa da extremidade livre com papel absorvente, esvazia-se e controla-se a vazão com o dedo indicador, acerta-se o menisco com cuidado e verte-se a quantidade de água da mesma em Erlenmeyer de 125 mL previamente limpo e pesado em balança analítica (a pesagem do Erlenmeyer deve ser efetuada com um pequeno vidro de relógio tapando-o).

O escoamento da pipeta no Erlenmeyer deve ser efetuado controlando-se a vazão com o dedo, estando a ponta da pipeta encostada na parede do recipiente (tempo de escoamento mínimo: 30 segundos). Após o escoamento, afasta-se a extremidade da pipeta da parede do recipiente com cuidado. A quantidade de líquido restante na ponta da mesma não deve ser soprada para o interior do recipiente. A seguir, mede-se a massa do conjunto Erlenmeyer + água cobrindo-o com o mesmo vidro de relógio usado na pesagem do Erlenmeyer vazio. Repete-se a aferição descrita. A seguir, calcula-se o volume da pipeta. **A diferença entre as duas determinações não deve exceder 0,025 mL. Caso não haja concordância entre duas aferições, repetir.**

Aferição da Bureta

Feita a limpeza como descrito anteriormente e com a válvula (tubo de silicone contendo esfera de vidro) instalada, enche-se a bureta até um pouco acima do traço correspondente ao zero. Verifica-se a ausência de bolhas de ar na região da válvula (próxima à esfera). As bolhas deverão ser eliminadas mediante escoamento de líquido. Caso o nível fique abaixo da marca de zero, completá-la novamente até acima da marca. Se necessário, enxuga-se a extremidade externa da ponta da bureta com papel absorvente. A seguir, acerta-se o zero, colocando por trás da bureta a tira de papel com a faixa preta. **Deixa-se escoar, lentamente, a água da bureta num Erlenmeyer de 125 mL previamente pesado em balança (coberto com vidro de relógio). Ao alcançar exatamente a marca dos 20,0 mL, fecha-se a válvula e determina-se a massa de água. Em seguida, escoar-se a bureta até a marca dos 40,0 mL no mesmo Erlenmeyer. A aferição deve ser repetida para comparação dos volumes relativos a cada intervalo. Caso não haja concordância dentro de 0,025 mL entre duas aferições do mesmo intervalo, repetir.**

QUÍMICA ANALÍTICA

SEPARAÇÃO, IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES NUMA DADA AMOSTRA

- ✓ **análise qualitativa:** revela a identidade química das espécies na amostra
- ✓ **análise quantitativa:** estabelece as quantidades relativas de uma ou mais espécies (ou analitos) em termos numéricos

A informação qualitativa é requerida antes da análise quantitativa.

QFL 230 – QUÍMICA ANALÍTICA

**Parte 1: Química
Analítica Qualitativa**

**Parte 2: Química
Analítica Quantitativa**

*princípios teóricos e práticos
das análises químicas*

*Aulas de
Laboratório*

Aulas Teóricas

*Colóquios e Parte
Experimental*

*Apresentação e discussão
dos conceitos fundamentais
da Química Analítica*

Normalmente, independentemente de se usar um método clássico ou instrumental de análise, as Reações Químicas envolvem:

Reações de neutralização: reações ácido – base, variação de pH do meio;

Reações de precipitação: formação de uma fase sólida;

Reações de óxido-redução: mudança do número de oxidação de um cátion, ânion ou algum elemento em ânions do tipo, MnO_4^- ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;

Reações de complexação: reações envolvendo a formação de complexos, espécies formadas por um metal coordenado a vários Ligantes, geralmente ânions.

Alguns termos importantes

Analito: substância na amostra que se quer identificar e/ou quantificar

Teste ou reação seletiva: testes ou reações ocorrem com várias outras substâncias além do analito, mas com algum grau de preferência para a substância de interesse (analito), ou seja o teste é seletivo para o analito

Teste ou reação específica: reação ou teste que ocorre somente com a substância de interesse (raro)

Como aumentar a seletividade?

- Preparo de amostra – extrações, precipitação, etc... (QFL 1200)
- Identificação de analitos (QFL 1200)
- Instrumentação (detectores seletivos) – (QFL 1201)
- Derivatização do analito (QFL 1201)
- Separação dos componentes da amostra (QFL 1201)



CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

amostra



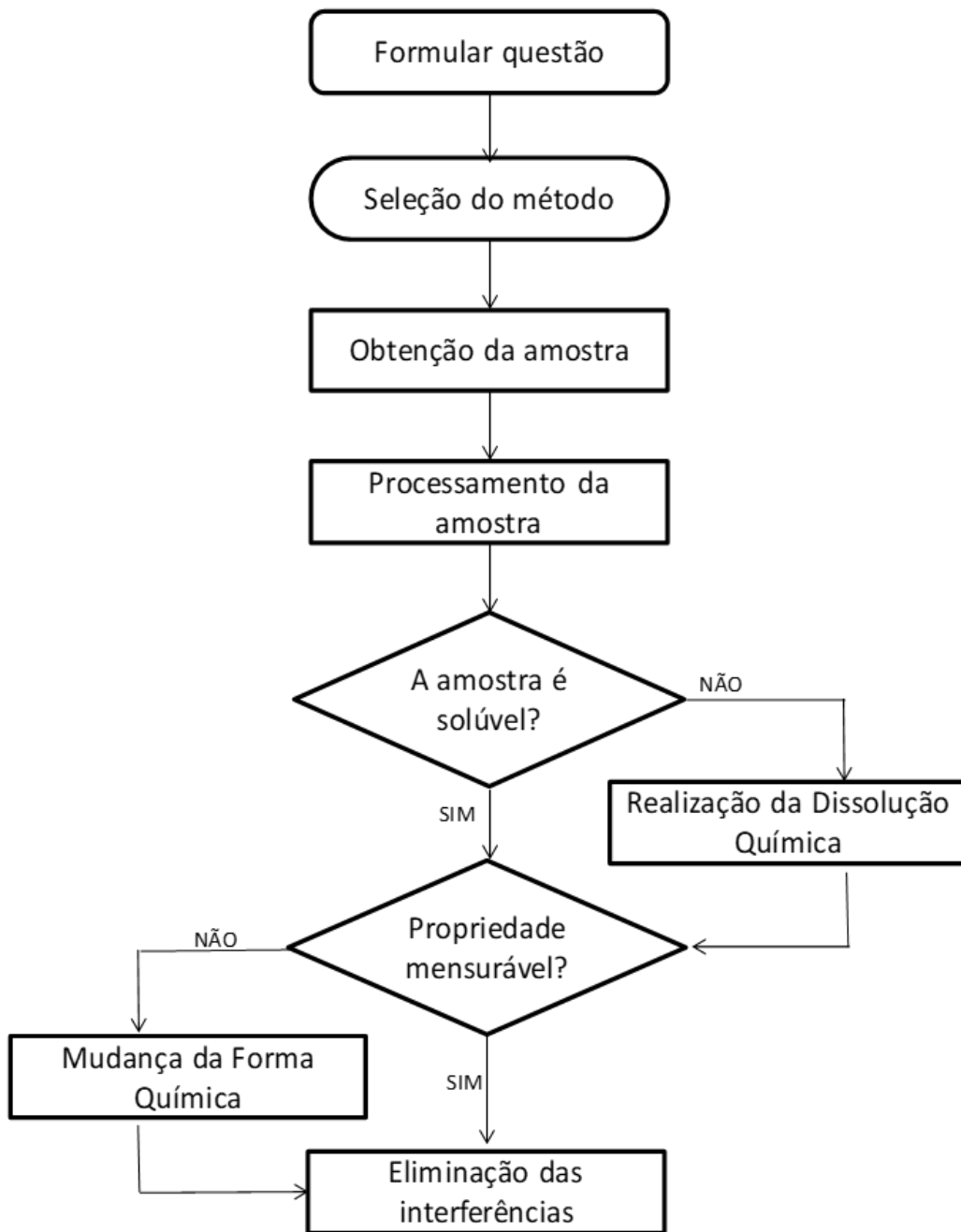
tamanho (rochas da lua, fios de cabelo, μg enzima)

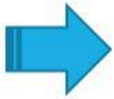


concentração do analito = massa analito/massa amostra

| Fração | Componente |
|--|---------------------|
| 1 – 100 % | Majoritário |
| 0,01 – 1 % | Minoritário |
| $< 0,01 \%$ ($\approx 100 \text{ ppm}$) - ($10^2 - 10^4$) $\mu\text{g g}^{-1}$ | Traços |
| pg g^{-1} (pico-grama = 10^{-12} g) | Ultra-traços |
| fg g^{-1} (femto-grama = 10^{-15} g) | Nano-traços |

<https://edisciplinas.usp.br/mod/resize/view.php?id=2429635>





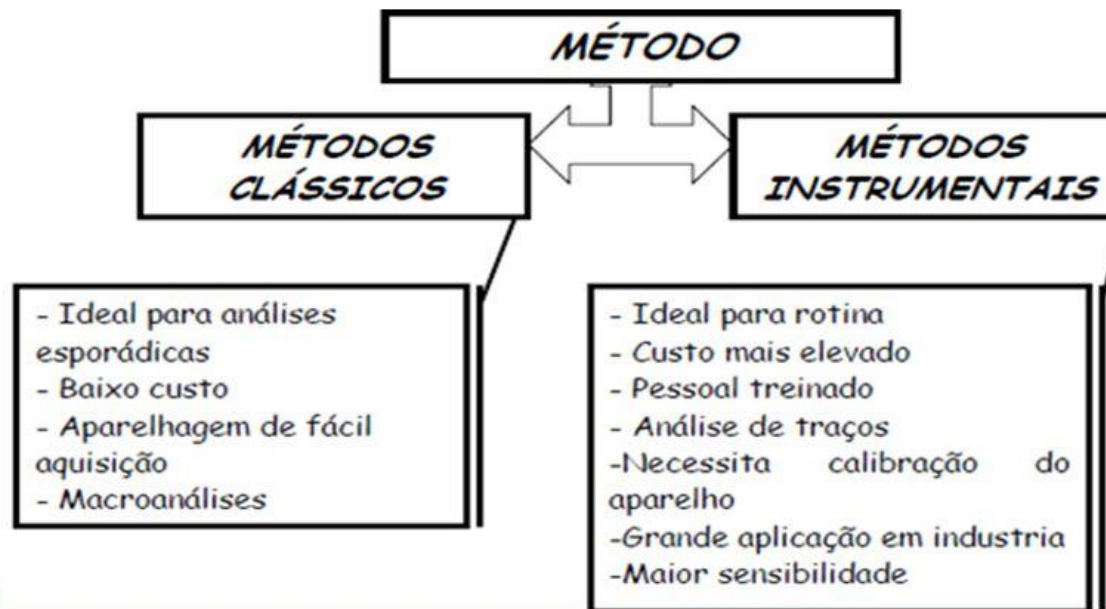
FATORES QUE DEVEM SER CONSIDERADOS NA ESCOLHA DO MÉTODO:

- 2 - A natureza do material;
- 3 - A quantidade de amostra disponível;
- 4 - A exatidão requerida;
- 5 - A composição química da amostra;
- 6 - Os recursos disponíveis;
- 7 - O tempo para realizar a análise;
- 8 - O número de amostras a analisar;
- 9 - O ensaio ser destrutivo;
- 10 - O custo operacional;

https://www.google.com.br/search?q=slides+sobre+os+m%C3%A9todos+instrumentais+de+an%C3%A1lise+qu%C3%ADmica&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiO4pX98NPTAhVBjJAKHbWSDTUQ_AUIBygC&biw=1366&bih=623#imgrc=4FbR0UnRI3paLM:

FATORES QUE DEVEM SER CONSIDERADOS NA ESCOLHA DO MÉTODO:

1 - Faixa de concentração da espécie a ser analisada: O analito é um componente majoritário (Métodos clássicos) ou um componente traço (Métodos mais sensíveis - instrumentais) ? Quanto menor o nível de concentração analisada, mais crítico será o risco de contaminação a partir de reagente e aparatos.

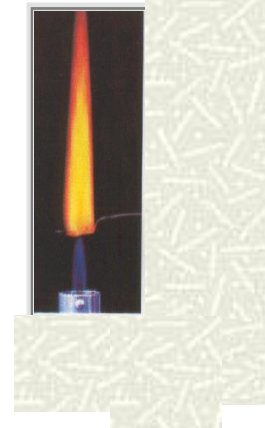


https://www.google.com.br/search?q=slides+sobre+os+m%C3%A9todos+instrumentais+de+an%C3%A1lise+qu%C3%ADmica&source=Inms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiO4pX98NPTAhVbjJAKHbWSDTUQ_AUIBygC&biw=1366&bih=623#imgsrc=MYhW0FjIYkfGM:

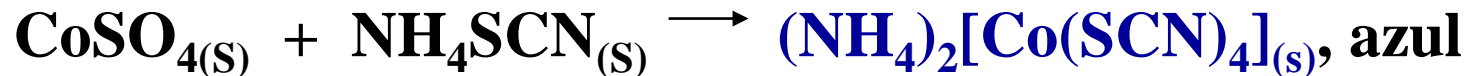
TESTES E REAÇÕES ANALÍTICAS

Via “seca”:

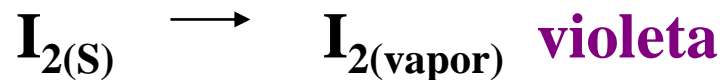
✓ coloração da chama. Ex.: Na⁺ (amarela)



✓ triturar amostra com reativo sólido:



✓ aquecimento:



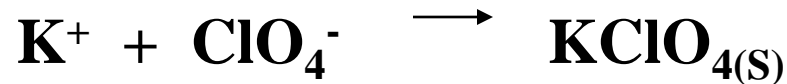
TESTES E REAÇÕES ANALÍTICAS

Via “úmida”:

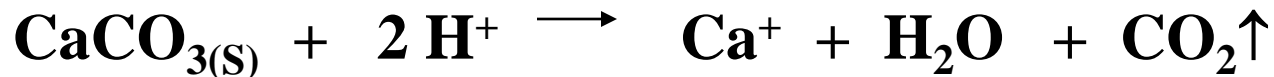
✓ mudança de cor:



✓ precipitação/dissolução:



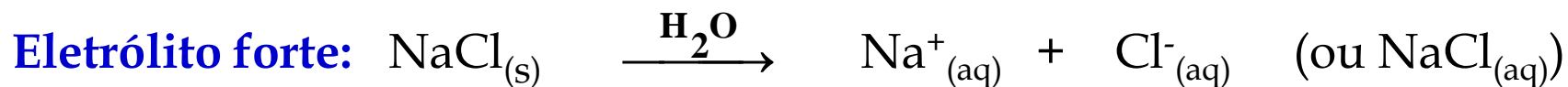
✓ despreendimento de gases:





Eletrólito forte e eletrólito fraco

Dissolução $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ **Dissociação**



Bases e Sais

Ácidos: espécies Moleculares, ionização

TESTES E REAÇÕES ANALÍTICAS

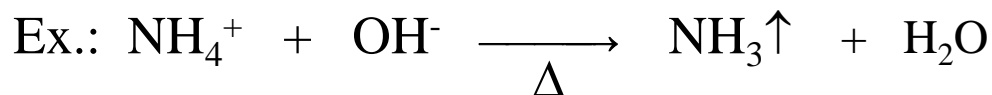
Sensibilidade

Limite de identificação: quantidade mínima de substância ou íon que pode ser identificada conduzindo uma certa reação

Diluição limite: menor concentração (concentração mínima) da espécie, que dá sempre reação positiva

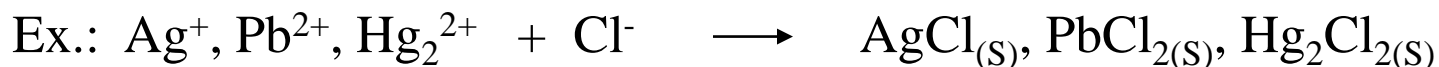
Especificidade

Reação específica: permite identificar um íon, nas condições do experimento, em presença de outros.



Seletividade

Reação seletiva: reações que dão o mesmo resultado com um grupo de íons.



ETAPAS DE UMA ANÁLISE

Química Analítica e Oceanografia

<http://www.geotraces.org/>



HOME ABOUT SCIENCE CRUISES DATA PRODUCT S&I MEETINGS LIBRARY OUTREACH NEWS&JOBS

You are here: Home > About > About GEOTRACES > Mission

QUICK LINKS

- Contact us
- GEOTRACES Researchers Analytical Expertise Database
- Data Product
- Science Highlights
- GEOTRACES Policies
- Data and Data Management
- Standards, Methods & Intercalibration
- Calendar of Meetings
- GEOTRACES Brochure

GEOTRACES MISSION

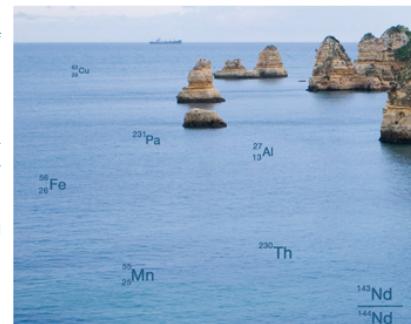
Many trace elements are critical for marine life and therefore influence the functioning of ocean ecosystems and the global carbon cycle. Some trace elements are also of concern as contaminants, while others, together with a diverse array of isotopes, are used to assess modern-ocean processes and the role of the ocean in past climate change.

Despite the recognised importance of trace elements and isotopes in the ocean, our ability to exploit knowledge of their attributes is limited by uncertainty about their sources, sinks, internal cycling and chemical speciation.

GEOTRACES now fills this critical gap with knowledge of the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes at an unprecedented scale.

GEOTRACES mission:

To identify processes and quantify fluxes that control the distributions of key trace elements and isotopes in the ocean, and to establish the sensitivity of these distributions to changing environmental conditions.



Data Product (IDP2014)



eGEOTRACES Atlas



Data Assembly Centre



Outreach



Subscribe Mailing list



Contact us

Química Analítica e Oceanografia

Marine Chemistry 126 (2011) 89–96



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marchem



pH of seawater

G.M. Marion ^{a,*}, F.J. Millero ^b, M.F. Camões ^c, P. Spitzer ^d, R. Feistel ^e, C.-T.A. Chen ^f

^a Desert Research Institute, 2215 Raggio Parkway, Reno, NV, 89512, USA

^b Rosenstiel School, University of Miami, Miami, FL, USA

^c University of Lisbon, Lisbon, Portugal

^d Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Germany

^e Leibniz-Institut für Ostseeforschung, Warnemünde, Germany

^f National Sun Yat-Sen University, Taiwan, ROC

Química Analítica e Oceanografia

Marine Chemistry 177 (2015) 421–433



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marchem



Influence of ocean acidification on the complexation of iron and copper by organic ligands in estuarine waters



Martha Gledhill^{a,b,*}, Eric P. Achterberg^{a,b}, Keqiang Li^{a,c}, Khairul N. Mohamed^{a,d}, Micha J.A. Rijkenberg^{a,e}

^a Ocean and Earth Science, National Oceanography Centre Southampton, University of Southampton, SO14 3ZH Southampton, UK

^b GEOMAR, Helmholtz Centre for Ocean Research, 24148 Kiel, Germany

^c Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

^d Department of Environmental Science, Faculty of Environmental Studies, University Putra Malaysia, 43400 Serdang, Selangor, Malaysia

^e Department of Marine Geology and Chemical Oceanography, Royal Netherlands Institute for Sea Research, 1790 AB Den Burg, Texel, The Netherlands

Química Analítica e Oceanografia



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Marine Chemistry 111 (2008) 4–21

MARINE
CHEMISTRY

www.elsevier.com/locate/marchem

Titan: A new facility for ultraclean sampling of trace elements and isotopes in the deep oceans in the international Geotraces program

H.J.W. De Baar^{a,b,*}, K.R. Timmermans^a, P. Laan^a, H.H. De Porto^a, S. Ober^a,
J.J. Blom^a, M.C. Bakker^a, J. Schilling^a, G. Sarthou^c, M.G. Smit^a, M. Klunder^a

^a *Royal Netherlands Institute for Sea Research, Texel, The Netherlands*

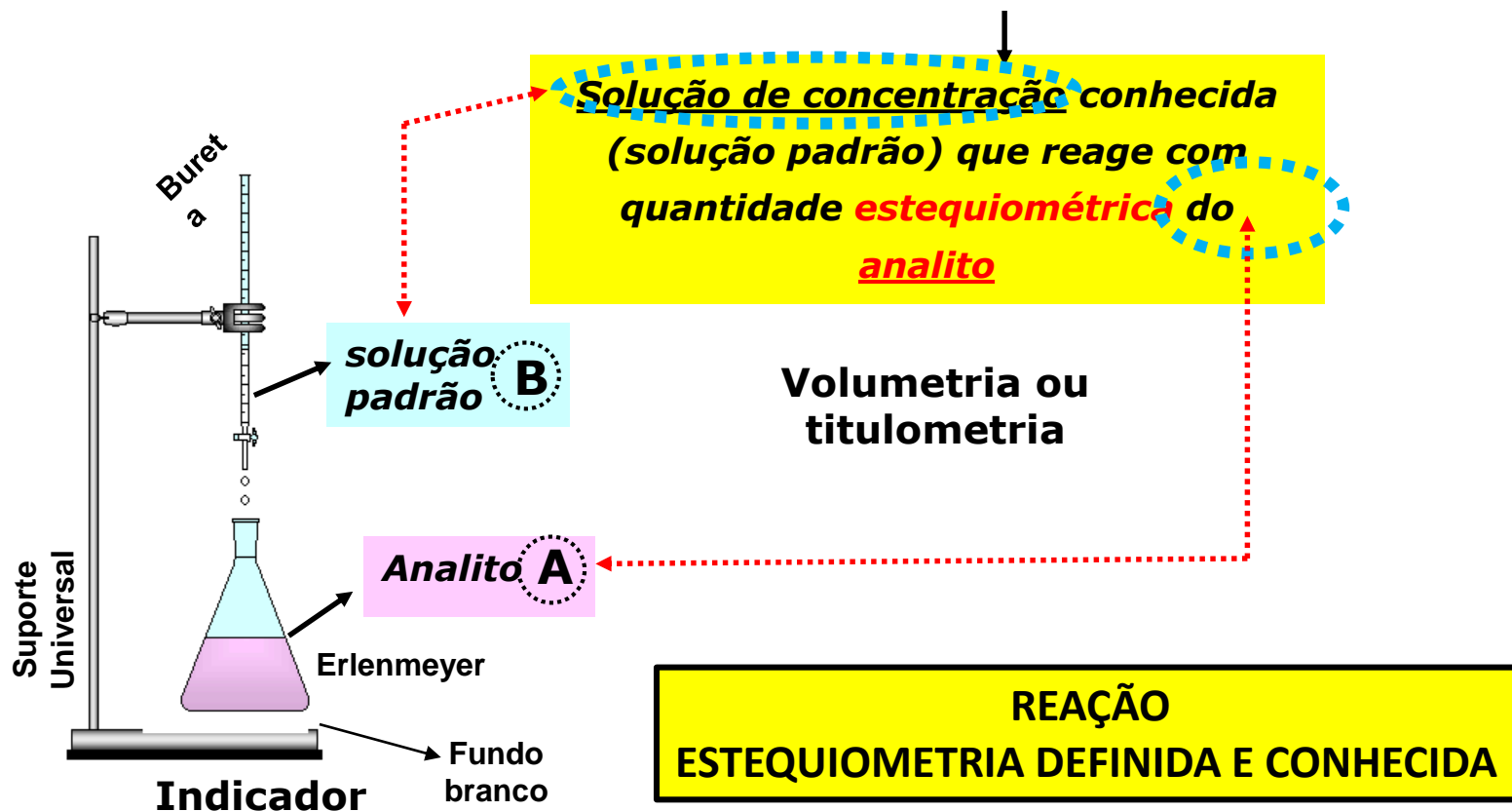
^b *Department Ocean Ecosystems, Centre for Ecological and Evolutionary Studies, University of Groningen, The Netherlands*

^c *Institut Universitaire Européen de la Mer, Brest, France*

Received 7 October 2006; received in revised form 22 July 2007; accepted 24 July 2007

Available online 2 August 2007

Técnica de determinação quantitativa de um analito baseada em medições de volumes





Indicadores

Ácido – Base

Precipitação

Óxido Redução

Complexação

No ponto estequiométrico, a quantidade de matéria contida na solução de concentração conhecida da bureta (titulante) obedece a relação estequiométrica com a quantidade de matéria contida no analito. Quanto mais próximo do valor estequiométrico o indicador mostrar que a estequiometria foi alcançada, menor será o erro da titulação.

No caso de uma reação com estequiometria 1:1, o número de mols do analito no Erlenmeyer = número de mols da solução padrão adicionados pela bureta



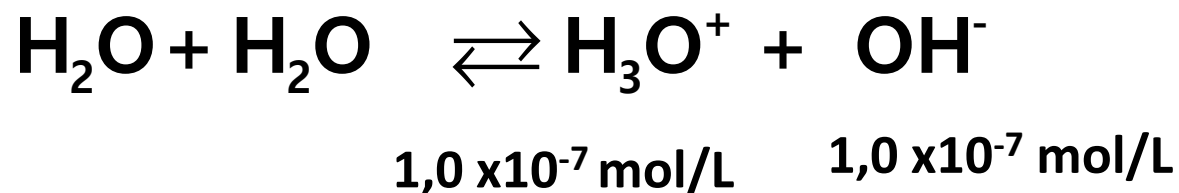
$$n_{\text{OH}^-} = 2 \times n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$C_{\text{OH}^-} (\text{mol/L}) \times \text{Vol}_{\text{OH}^-} = 2 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{Mol/L}) \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Volume em L \uparrow número de mols, n

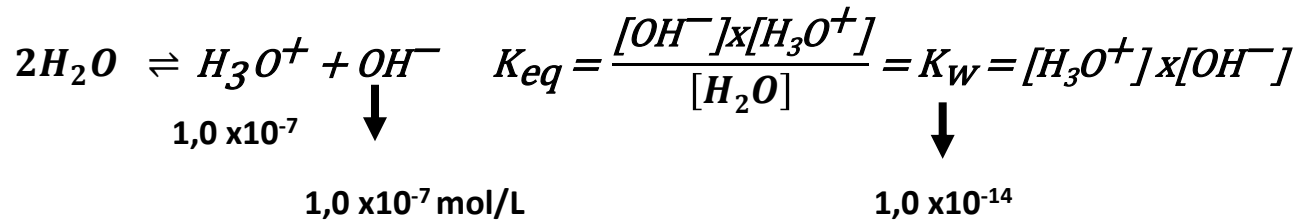
Volume em mililitros \uparrow número de milimols, mmols

Acidez ou Basicidade de uma solução



Como a adição de um ácido ou uma base pode alterar este equilíbrio?

Equilíbrio iônico da água



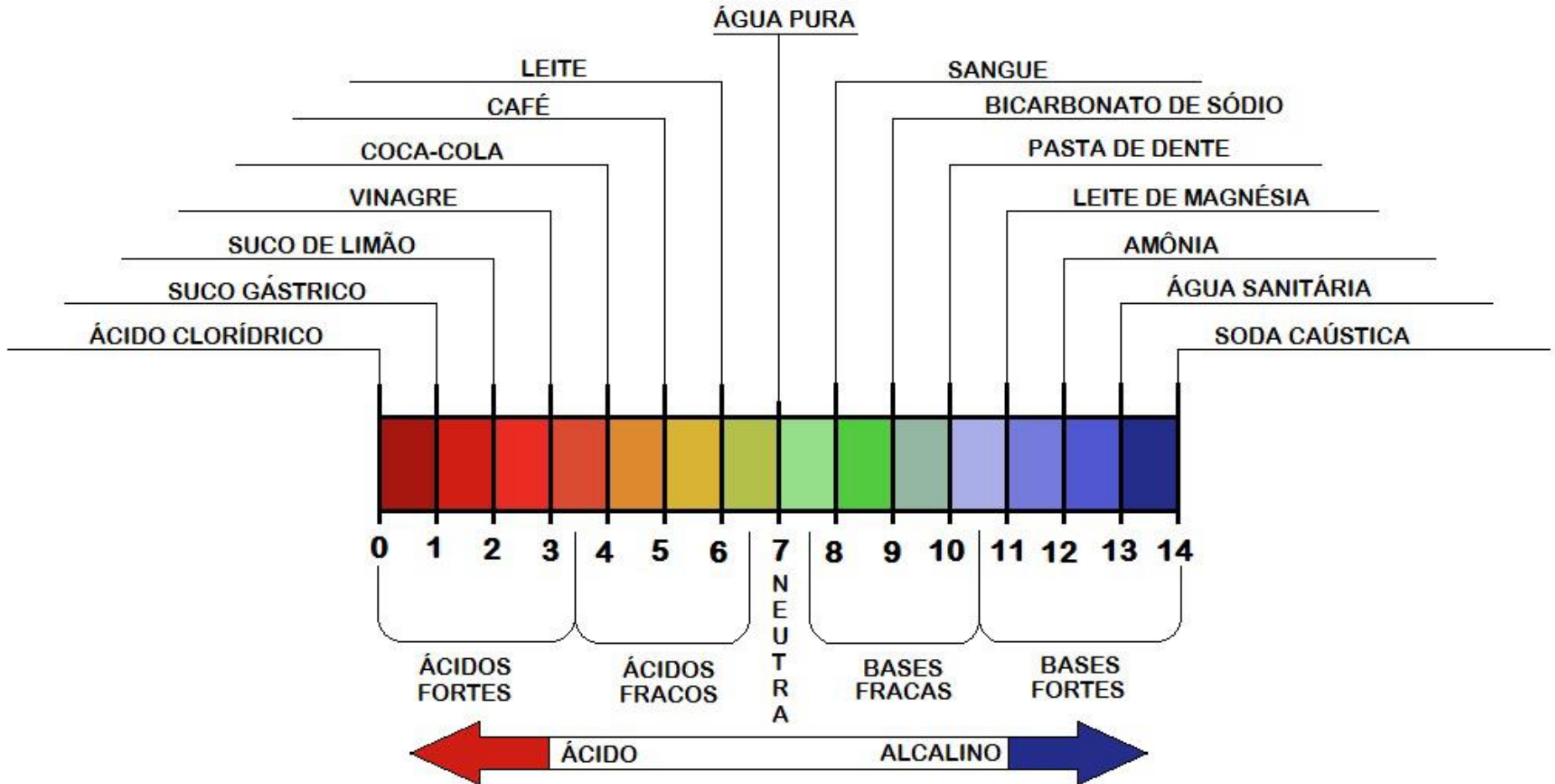
Escala operacional de pH em forma logarítmica

$$-\log K_w = -\log ([H_3O^+] \times [OH^-])$$

$$pK_w = 14 = pH + pOH$$

SHPS

ESCALA DE PH

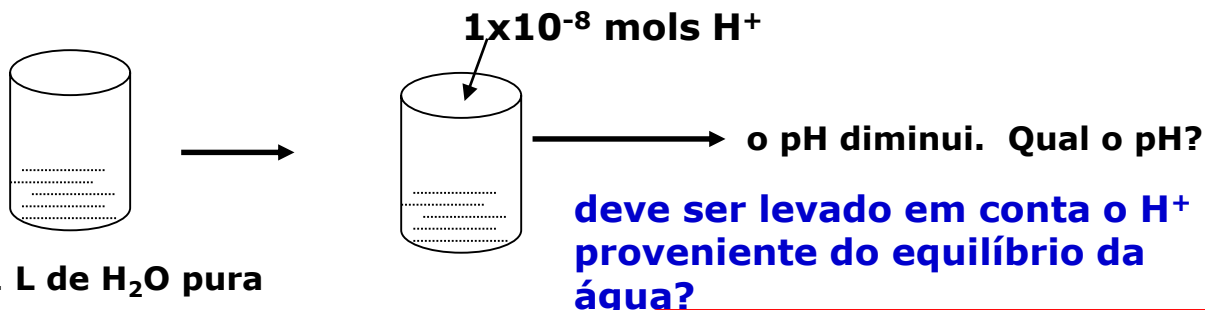


<http://www.ufjf.br/mestradoleite/files/2015/05/Disserta%C3%A7%C3%A3o-Final6.pdf>

SHPS

2) Qual o pH de uma solução de HCl 10^{-8} mol/L?

Considere a seguinte situação:



1 L de H_2O pura

$$[H^+] = 10^{-7}$$

Logo, $pH = 7$

| | H_2O | \rightleftharpoons | H^+ | + | OH^- |
|-------------|--------|----------------------|---------------------------|---|-----------------|
| início | | | 10^{-7} | | 10^{-7} |
| adição | | | 10^{-8} | | |
| Reage/forma | $-x$ | | $+x$ | | $-x$ |
| Equilíbrio | | | $(10^{-7} + 10^{-8} - x)$ | | $(10^{-7} - x)$ |

$$X_1 = \cancel{2,05 \times 10^{-7}}$$

$$X_2 = 5 \times 10^{-9}$$

$$x^2 - 2,1 \cdot 10^{-7}x + 10^{-15} = 0$$

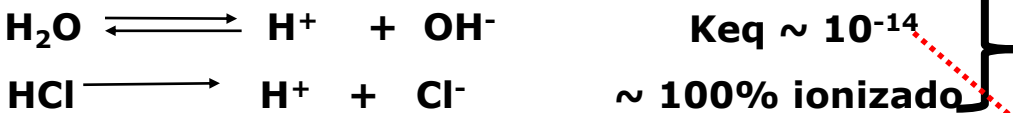
$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w$$

substituindo

$$[H^+] = (10^{-7} + 10^{-8} - x) = 1,05 \times 10^{-7} \quad pH = 6,98$$

Cálculo de pH para soluções de ácidos e bases fortes e reações de neutralização

1) Qual o pH de uma solução de HCl 0,1 mol/L?



| | H_2O | \rightleftharpoons | H^+ | + | OH^- |
|-------------|----------------------|----------------------|-------------------|---|---------------|
| início | | | 10^{-7} | | 10^{-7} |
| Adição HCl | | | 0,1 | | |
| Reage/forma | +x | | -x | | -x |
| equilíbrio | +x | | $(10^{-7}+0,1-x)$ | | $(10^{-7}-x)$ |

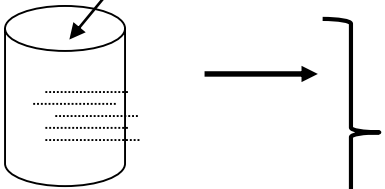
$$C_{\text{H}^+ \text{ total}} = C_{\text{H}^+ (\text{HCl})} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-7}$$

A contribuição do H^+ proveniente do equilíbrio da H_2O é desprezível

Então dizer que : $C_{\text{H}^+ (\text{total})} = (< 10^{-7} + 10^{-1} - x) \sim C_{\text{H}^+ (\text{HCl})} = 0,1$ mol/L

Logo, $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,1 = 1$
como $\text{pKw} = 14 \rightarrow \text{pOH} = 13$

3) Preparação de solução de NaOH (Massa molar: H...1; O...16; Na...23)



0,4 g NaOH $\rightarrow \eta = \frac{0,4 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 1 \times 10^{-2}$ mols em 1L

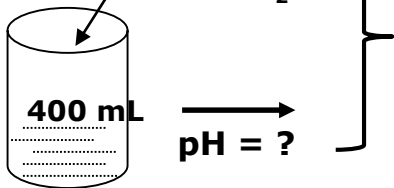
1 L de H₂O pura
Logo, pH = ?

[NaOH] = [OH⁻] = 1×10^{-2} mols/L

C (mol/L) = η / Volume (L)

pOH = 2 logo pH = 12

Diluição de solução de NaOH



Adição de 100 mL H₂O

400 mL
pH = ?

NaOH 0,01 mol/L

Na diluição o nº de mols não se altera

Na diluição $\eta_{\text{antes}} = \eta_{\text{após}} \rightarrow$

$M_{\text{antes}} V_{\text{antes}} = M_{\text{após}} V_{\text{após}} = 4 \times 10^{-3}$ mols

$M_{\text{após}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mols} / 0,5 \text{ L} = 8 \times 10^{-3} \text{ mols/L} = [\text{OH}^-]$

pOH = 2,10 logo pH = 11,90

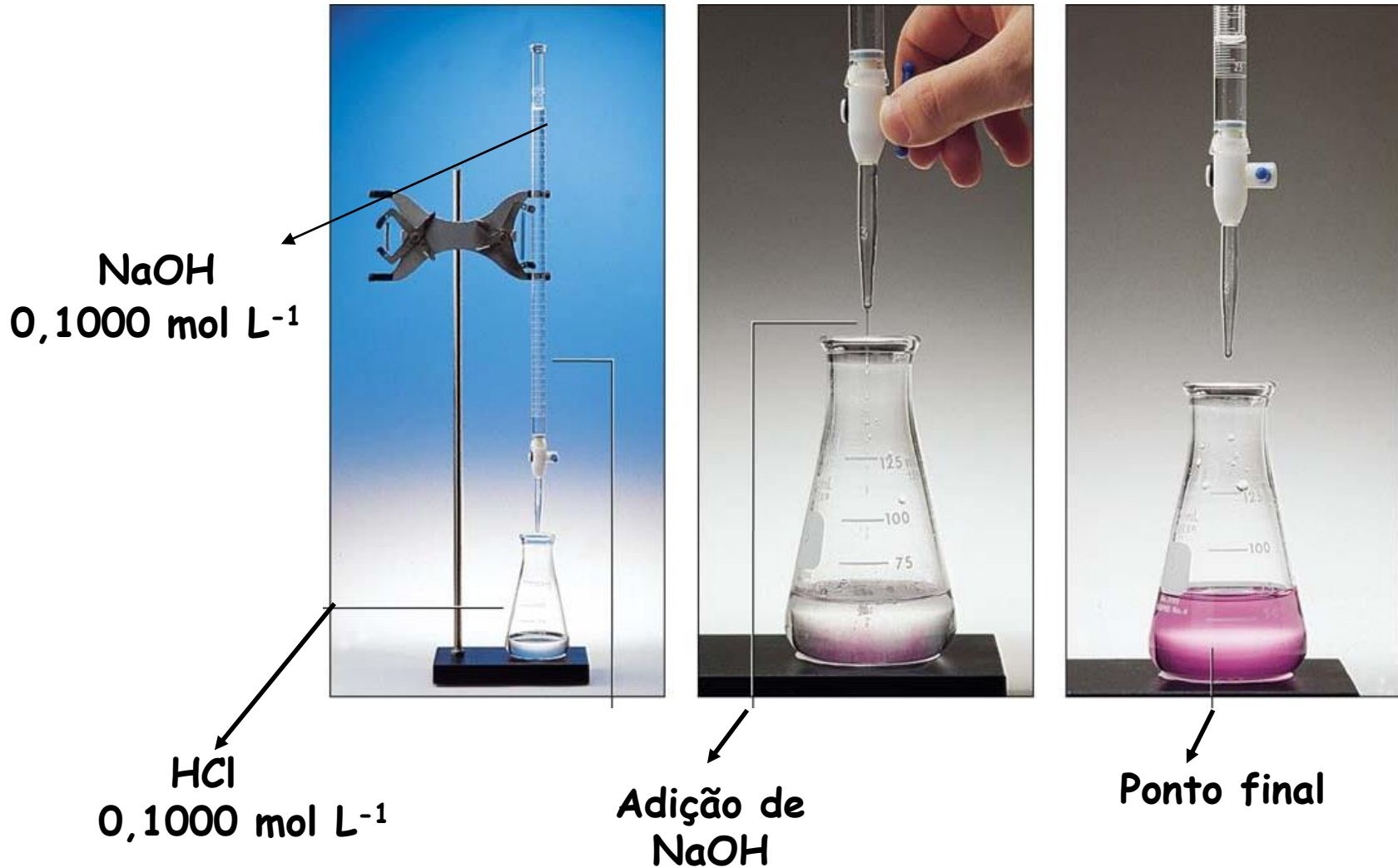
$\eta = \frac{400 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,01 \text{ mol/L}}{4 \times 10^{-3} \text{ mols}} = 0,008 \text{ mol/L}$

Use número de mols, facilita a resolução.

- Padrão Primário
- Padrão Secundário
- HCl e NaOH podem ser considerados Padrões Primários ou Padrões Secundários?

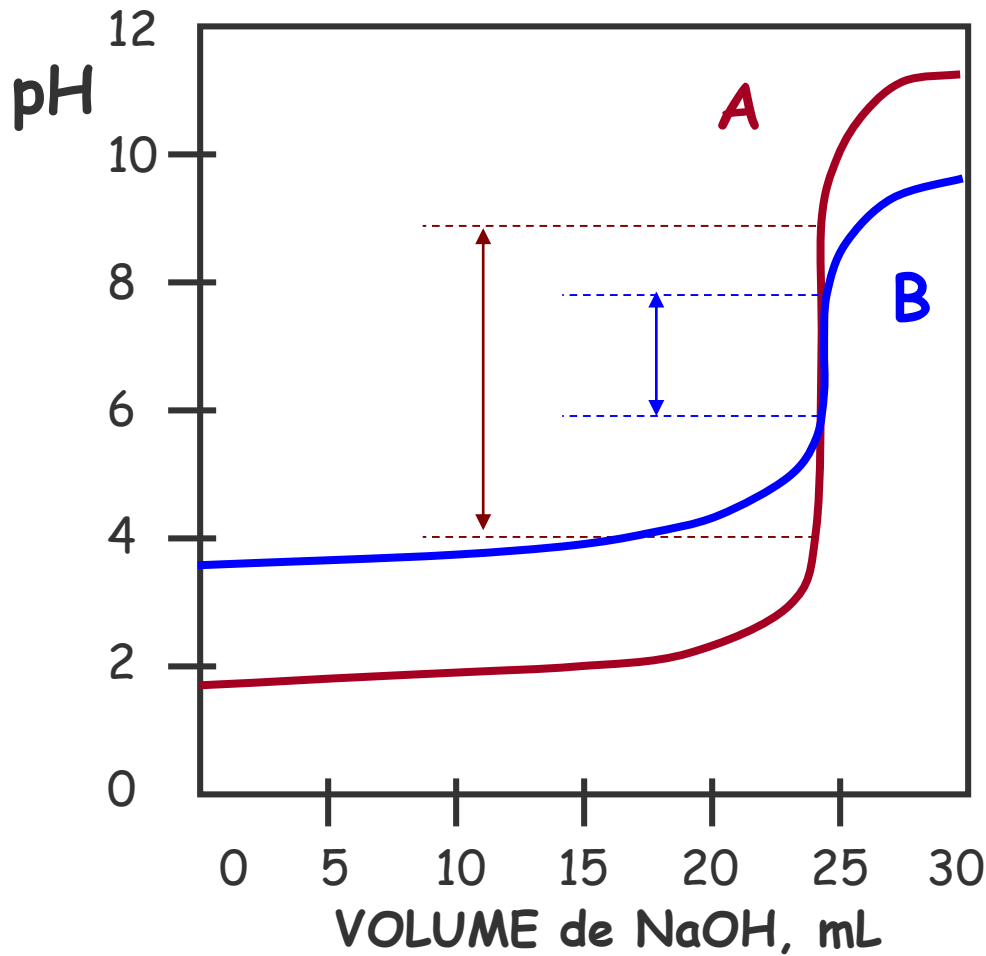
Titulação ácido forte com base forte

Sequência experimental



EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

O salto depende da concentração



CURVA A:

50,00 mL HCl 0,0500 M com
NaOH 0,1000 M

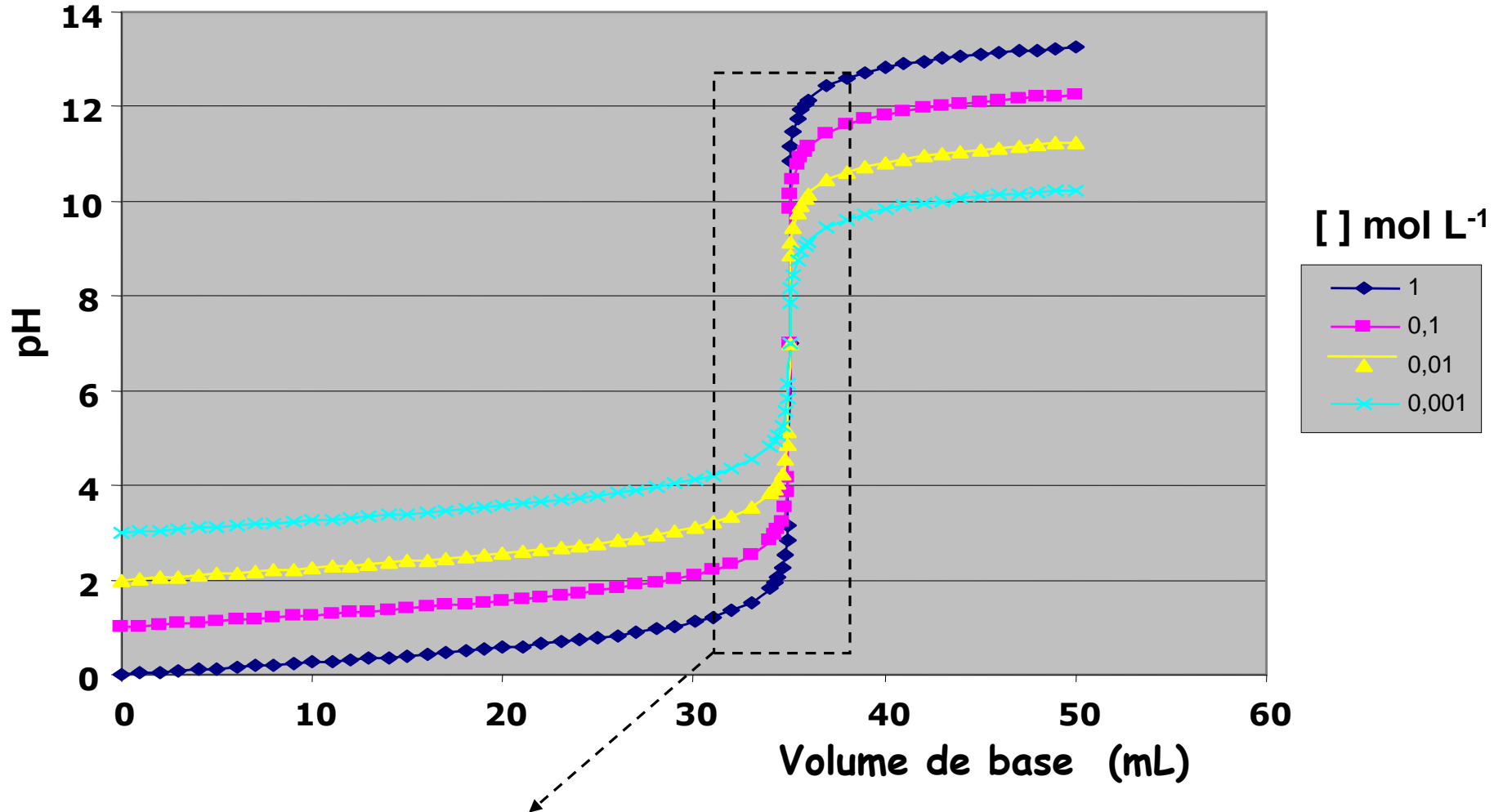
variação de pH no PE é grande

CURVA B:

50,00 mL HCl 0,000500 M com
NaOH 0,001000 M

variação de pH no PE é menos
pronunciada

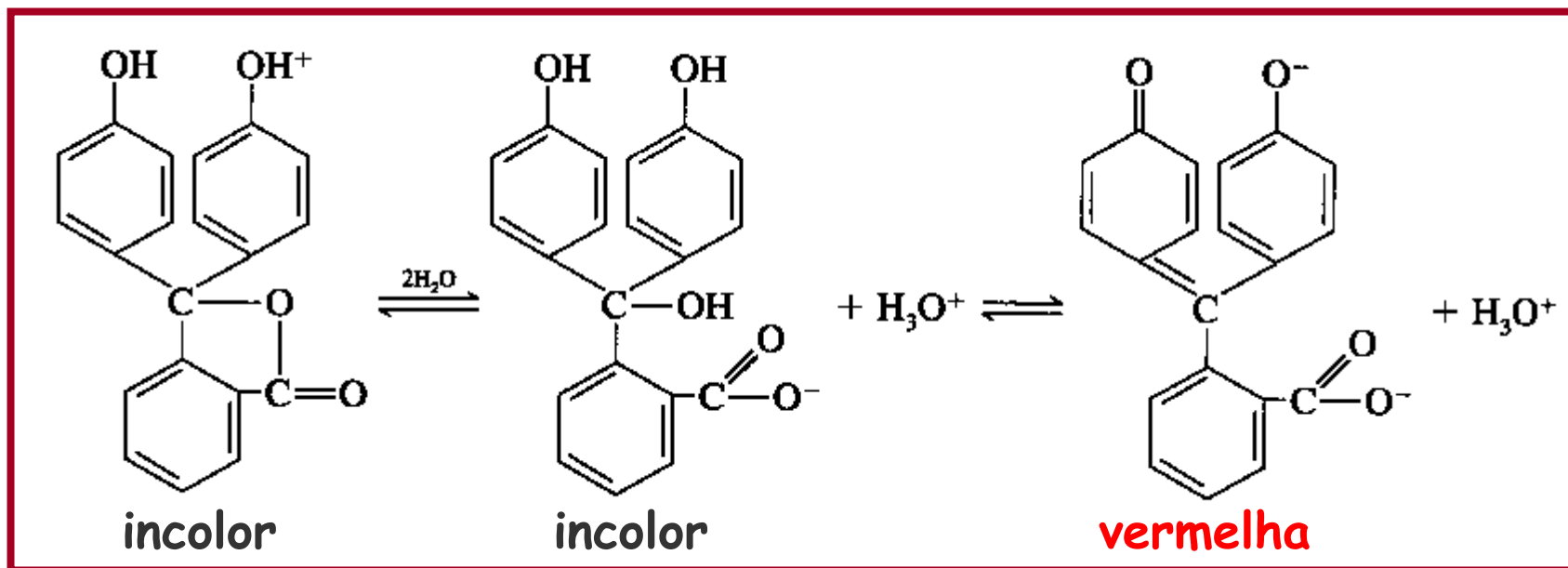
Titulação ácido forte com base forte



Quanto $>$ $[\text{espécies}]$ envolvida na titulação $>$ o salto de pH próximo ao PE e, portanto, $<$ o erro na titulação e $>$ o número de indicadores possíveis de serem empregados

ESTRUTURA DAS FTALEÍNAS

FENOLFTALEÍNA





Quim. Nova, Vol. 29, No. 3, 593-599, 2006

Lembrem o indicador é um ácido ou uma base fraca!!! Não poderia ser forte, senão nosso titulante seria gasto para titular o indicador e não nosso analito em solução!!!

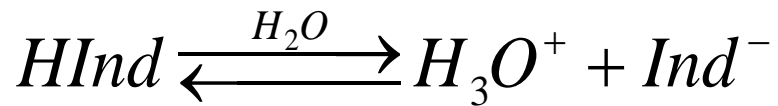
Figura 1. Fórmula estrutural da fenolftaleína

FENOLFTALEÍNA

Ácido Fraco com $K_a = 3,5 \times 10^{-10}$

| | | | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| <i>pH abaixo de 8</i> | | <i>pH entre 8,0 e 10,0</i> | | <i>pH entre 10,0 e 12,0</i> |
| incolor | \rightleftharpoons | rosa | \rightleftharpoons | carmim ou roxo |

pK = 9,5



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

$$[HInd] = 10x [Ind^-]$$

$$[Ind^-] = 10x [HInd]$$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

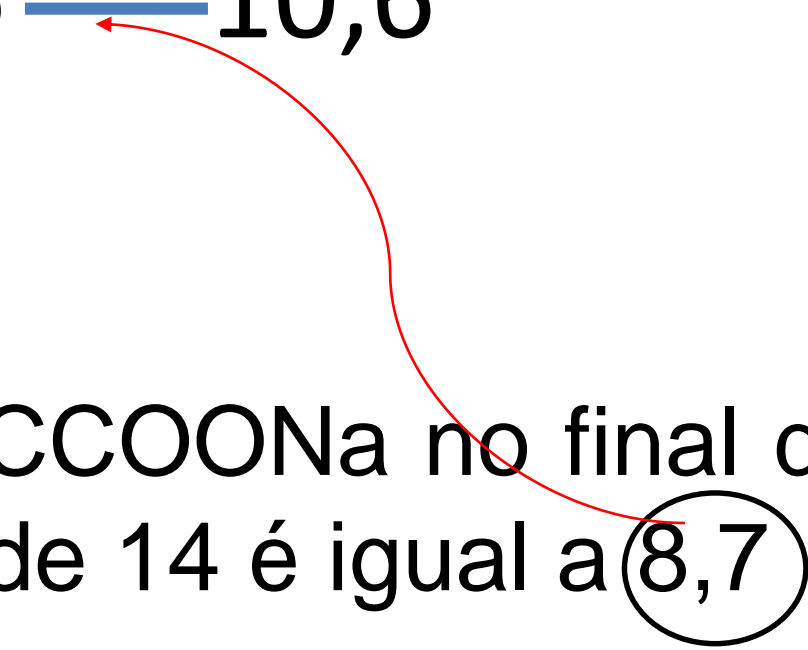
$$pH = pka + \log \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

$$\rightarrow pH = pka \pm 1$$

$\text{pK}_{\text{a}}_{\text{FENOLFTALEÍNA}} = 9,6 \therefore$

pH de viragem 8,6 — 10,6

pH da solução de H_3CCOONa no final de nossa titulação no Slide 14 é igual a (8,7)



Erros e Desvios

Não é possível obter o valor verdadeiro de uma grandeza através de medições experimentais. Há sempre uma incerteza associada à medição experimental.

O número de algarismos significativos expressa o erro da medição, pois o último algarismo significativo deve ser aquele no qual se encontra o erro da medição. Ou seja, o último dígito deve ser o algarismo duvidoso da medição.

massa medida em balança analítica que possui precisão de $\pm 0,1$ mg: 8,3567 g \therefore

$$m > 8,3566 \text{ mas } < 8,3568$$

Expressar como $m = 8,35$ g está certo?

Expressar como $m = 8,35682$ está certo?

Zeros à direita do número são considerados significativos se o valor tiver sido obtido experimentalmente: **57,00** há 4 significativos

Zeros à esquerda do número: **0,00057** há 2 significativos

Exercício: 25,0 mL de uma solução de NaOH com concentração desconhecida foi titulada com solução de HCl 0,1000 mol/L ou 0,1000 molL⁻¹ gastando-se 25 mL de uma bureta de 50mL. Qual a concentração da solução de NaOH?

- a) 0,1000 mol/L
- b) 0,100 mol/L
- c) 0,10 mol/L
- d) 0,1 mol/L

Este princípio vale também para operações matemáticas, lembrando que um número puro tipo $\div 2$ ou $\times 2$, este 2 não entra no cálculo dos algarismos significativos

Erro de uma Medida

Erro absoluto

$$E = X - X_v$$

E = erro absoluto

X = valor medido e

X_v = valor tabelado

$$E_R = \frac{E_{\text{absoluto}}}{\text{Valor Tabelado}}$$

Erro de uma Medida

Exemplo: o teor de cloro num dado material é 33,30%, mas o resultado encontrado por um analista foi de 32,90%. Calcular o erro absoluto e o erro relativo

$$\text{Erro absoluto} = 32,90 - 33,30 = -0,40\%$$

$$\text{Erro relativo} = (-0,40 / 33,30) \cdot 100 = -1,2\%$$