

Universidade de São Paulo  
Instituto de Química de São Carlos

**Química Geral Experimental**  
**Disciplina 7500017**

São Carlos  
2020

Química Geral Experimental.  
Práticas de Laboratório de Química Geral para Engenharias

**Autoria:**

Profa. Maria Olímpia de Oliveira Rezende  
Prof. Hidetake Imasato

**Revisão:**

Prof. Danilo Manzani  
Prof. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

**Apoio Técnico:**

Karina Escrivão Henrique  
Walter André da Costa  
José Fernando Nascimento  
Nízia Sophia Mayer Denari

Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo  
São Carlos, fevereiro de 2020

## APRESENTAÇÃO

Esta apostila, que descreve a execução de atividades práticas de química geral, está dividida em duas partes: a primeira trata do conteúdo dos relatórios, ou seja, como apresentar e discutir o que foi executado na prática, além de noções de segurança, de descarte adequado dos resíduos gerados durante a execução das aulas e do tratamento dos dados. Na segunda parte estão as aulas que serão ministradas ao longo do semestre letivo.

As aulas práticas têm como objeto de estudo Técnicas de pesagem (Experimento 1), Equilíbrio químico (Experimento 2), Cinética química (Experimento 3), Sistemas redox (Experimento 4) e Termodinâmica (Experimento 5).

O conhecimento adquirido com a execução das práticas laboratoriais aqui apresentadas tem como objetivo ajudar os alunos a compreender o universo microscópico e a ir sempre mais além.

*Boa leitura!*

## Sumário

PARTE I – NOÇÕES GERAIS DE LABORATÓRIO.....	5
1. CONTEÚDO DO RELATÓRIO.....	5
2. NORMAS DE SEGURANÇA.....	8
3. TÉCNICAS DE LABORATÓRIO.....	9
3.1 Utensílios de vidro.....	9
3.2 Utensílios de porcelana.....	11
3.3 Utensílios de metal.....	11
3.4 Outros materiais.....	12
3.5 Manuseio de sólidos.....	13
3.6 Manuseio de líquidos.....	13
3.7 Aquecimento de substâncias.....	14
PARTE II – PRÁTICAS DE LABORATÓRIO.....	18
Experimento 1: Aferição volumétrica de material de laboratório: erros e medidas.....	18
Experimento 2 – Equilíbrio ácido-base	
Parte I - Preparo e padronização de solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>	
Parte II - Preparo e padronização de soluções de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	
Parte III – Reações envolvendo equilíbrios ácido-base (fortes e fracos)	
Parte IV - Hidrólise de sais e solução tampão	
Experimento 3 - Relógio de Iodo: cinética química.....	25
Experimento 4 – Sistemas redox.....	29
Parte I - Reações redox: permanganometria e iodometria.....	29
Parte II - Estudo da interação entre metais.....	30
Experimento 5- Calorimetria e Termodinâmica.....	33
<b>Bibliografia</b> .....	40

## PARTE I – NOÇÕES GERAIS DE LABORATÓRIO

### 1. CONTEÚDO DO RELATÓRIO

Os relatórios DEVEM conter:

#### 1.1 Introdução

Deve-se contextualizar o tema da aula prática com a teoria envolvida no estudo citando-se as referências bibliográficas consultadas. A teoria que envolve a prática inicia-se do assunto mais amplo e finaliza-se com o mais específico. A introdução deve conter, no mínimo, 1 e, no máximo, 2 páginas.

#### 1.2 Objetivos

Neste item devem-se apresentar as metas a serem atingidas com a realização do experimento.

#### 1.3 Metodologia

Neste item discriminam-se os materiais e reagentes (identificando-se detalhes dos fabricantes ou fornecedores) e relacionam-se as metodologias que serão executadas. Em parágrafos adicionais, podem-se explicitar a periculosidade dos reagentes a serem empregados, cuidados no manuseio, as primeiras intervenções se houver exposições acidentais e as formas corretas de descarte para impedir danos ambientais.

#### 1.4 Resultados e Discussão

Neste item apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos no experimento, levando em consideração os objetivos da aula. Os resultados devem ser, preferentemente, sintetizados em tabelas, dessa forma a apresentação fica mais clara e didática. Devem ser contempladas as reações químicas envolvidas, cálculos, tabelas, gráficos, e discussão dos dados obtidos, relacionando-os com a teoria estudada. Todos os cálculos que envolverem réplicas deverão ter seus resultados apresentados como:

$$\bar{x} \pm e$$

Onde  $\bar{x}$  é a média aritmética das medições;

$e$  é o erro calculado aplicando-se a distribuição de t de Student, que permite avaliar-se a faixa de tolerância estatística de uma média:

$$e = \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Onde  $t$  = valor t de Student tabelado (verificar Tabela 1);

$s$  = desvio padrão das determinações ( $s = \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$ )

$n$  = número de determinações.

**IMPORTANTE:** para escolher o valor de t adequado, deve-se relacioná-lo ao número de graus de liberdade do experimento e o grau de confiança desejado. Exemplo: foram feitas 5 determinações, então tem-se  $n = 5$ ; e graus de liberdade = 4 (GL =  $n - 1$ ). Logo, o valor de t para 95% de confiança a ser usado é para  $n = 4$  (2,776) (Tabela 1).

**Tabela 1:** Valores de t tabelados para 95% de confiança

<b>N</b>	<b>T</b>
<b>1</b>	12,706
<b>2</b>	4,303
<b>3</b>	3,183
<b>4</b>	2,776
<b>5</b>	2,571

Fonte: (MILONE, 2009)

### 1.5 Conclusões

Fechamento das ideias do relatório. A conclusão deve conter uma descrição de como os objetivos da prática foram alcançados e devidamente justificados em casos negativos e apresentar um resumo (bastante sucinto) dos resultados.

### 1.6 Contextualização (quando for solicitado)

Este item consiste na apresentação de um problema ambiental em que se aplicaria a metodologia estudada.

### 1.7 Referências Bibliográficas

Apresentação da origem dos textos que foram citados no relatório. Devem-se utilizar fontes confiáveis, isto é: livros de nível superior, artigos científicos, teses, dissertações, legislações.

Não serão aceitas referências de sítios como Wikipedia, EBah e relacionados, visto que não é possível confirmar a veracidade das informações neles contidos.

Como referências bibliográficas para a execução e compreensão dos assuntos aqui abordados, sugerem-se:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004: ABNT, 2004. 71 p.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. 308 p.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2012. 736 p.

BENJAMIN, M. M. **Water Chemistry**. Long Grove: Waveland Press, 2010. 688 p.

BOEHNKE, D. N.; DEL DELUMYEA, R. **Laboratory experiments in environmental chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 2000. 279 p.

CHRISTIAN, G.D. **Analytical chemistry**. New York: John Wiley, 1994. 830 p.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe Editora, 2011, 453p.

HOWARD, A. G. **Aquatic environmental chemistry**. London: Oxford Science Publications, 1998. 90 p.

JARDIM, W. F.; Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

LABORATÓRIO DE RESÍDUOS QUÍMICOS. Universidade de São Paulo, Campus de São Carlos, SP. Disponível em: <http://www.ccsc.usp.br/residuos/index.html>. Acesso em: 10 mar. 2016.

LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. Green chemistry – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v.26, n.1, p. 123-129, 2003.

NUNES, R.R.; REZENDE, M.O.O. **Recurso solo: propriedades e usos**. São Carlos: Cubo, 2015. 832 p.  
Disponível para download gratuito em <http://www.iqsc.usp.br/iqsc/sites/recursosolo>.

SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: CENGAGE Learning, 2010. 999 p.

SOUSA-AGUIAR, E.F.; ALMEIDA, J.M.A.R.; ROMANO, P.N.; FERNANDES, R.P.; CARVALHO, Y. Química verde: A evolução de um conceito. **Química Nova**, v.37, n.7, p. 1257-1261, 2014.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry: A global perspective**. London: Oxford University Press, 2010. 530 p.

VOGEL, A I. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 462 p.

## 2. NORMAS DE SEGURANÇA

São normas que visam a um trabalho laboratorial seguro para todos os alunos. Somada a essas normas, deve-se utilizar a intuição e o bom senso para reconhecer perigos em potencial. É necessário familiarizar-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 a localização e o funcionamento ao responsável pelo laboratório.

1. Fogo é um perigo constante. Conheça a localização dos extintores mais próximos e como utilizá-los. O laboratório deve ser também equipado com um chuveiro e um cobertor para extinção de fogo. Se o cabelo ou roupas pegarem fogo, apaga-se 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 laboratório. Vidros quebrados e produtos químicos, tais como ácidos concentrados, podem cair ou formar uma poça no chão. Também é exigido o uso de avental, de preferência longo e de mangas compridas, para a proteção das pernas e dos braços.
3. A utilização de óculos de proteção é obrigatória durante todo o tempo. Não se recomenda utilizar 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, lavá-los 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 isto pode 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 na capela.
6. Evitar ingerir reagentes químicos. Não comer e nem beber no laboratório. Lavar bem as mãos antes de sair do laboratório.
7. Ao utilizar uma pipeta para retirar líquidos de frascos utilize sempre um pipetador (ou pera). Em nenhuma hipótese realize esta operação utilizando a boca para sugar o líquido.
8. Nunca adicione água em ácidos. Sempre o ácido na água.
9. Nunca realize experimentos não autorizados e nem trabalhe sozinho no laboratório.
10. 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 manipular com segurança.
11. Não jogue material sólido nem reagente dentro das pias. O descarte e disposição de reagentes devem ser feitos em recipientes apropriados e identificados para posterior tratamento.

### 3. TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

O comportamento no laboratório é um fator determinante na sua segurança e no desenvolvimento eficiente dos experimentos. Para desenvolver as atividades laboratoriais de forma organizada, deve-se estudar previamente o roteiro da aula, preparando uma estratégia de trabalho em que deverão ser incluídos, por exemplo, os cálculos para o preparo de soluções e a toxicidade das substâncias envolvidas. O seu local de trabalho deve estar sempre limpo, devendo ser evitados obstáculos inúteis ao seu redor e em tomo de seu sistema ou equipamento em uso. Quando montar um sistema, chamar o responsável pelo laboratório, antes de iniciar o experimento, para uma verificação final. Deve-se 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 dos utensílios mais comuns usados em laboratório, bem como, algumas das técnicas de manipulação geralmente empregadas.

#### 3.1 Utensílios de vidro

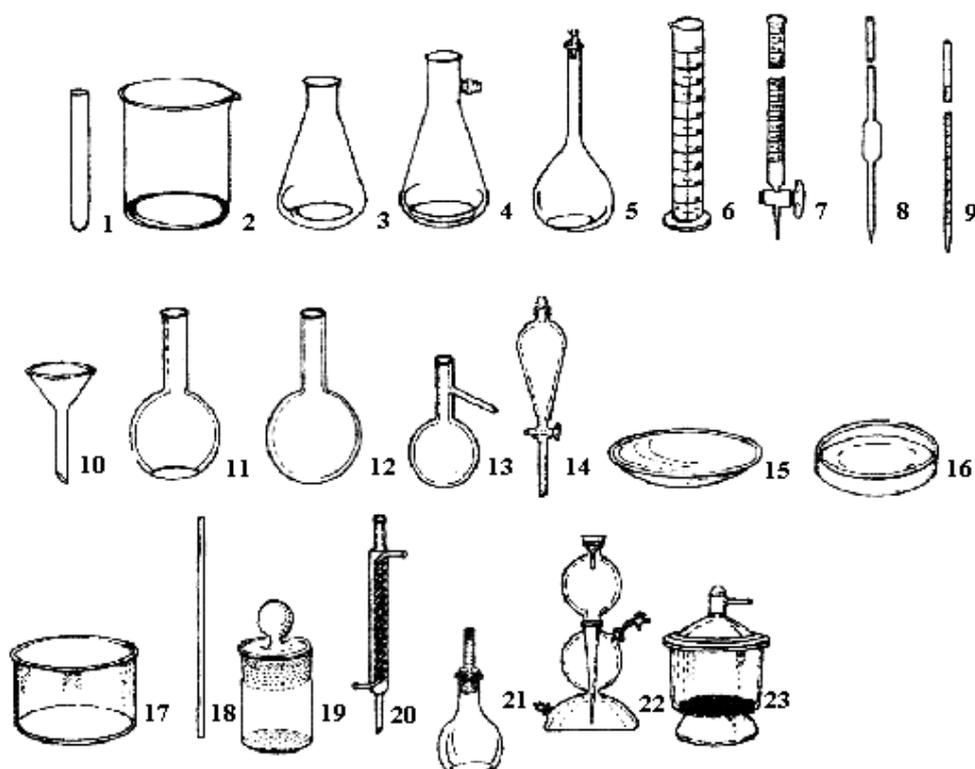
Antes de utilizar qualquer material de vidro verificar se o mesmo não está quebrado ou se não possui trincas. Vidros quebrados podem causar cortes profundos e frascos trincados, quando aquecidos, podem quebrar, com consequências imprevisíveis. Todo o material de vidro quebrado deve ser entregue ao responsável pelo laboratório, para possível recuperação.

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, enxágue-o de duas a três vezes com pequenas porções da solução a ser utilizada. Cuidado ao empregar soluções de limpeza que contenham ácidos ou álcalis, pois os respingos podem destruir suas roupas bem como causar queimaduras sérias. Não as utilize sem a supervisão do responsável pelo laboratório.

A Figura 1 ilustra os materiais de vidro de uso comum no laboratório.

Figura 1. Utensílios de vidro usados em laboratório



Fonte: Química Geral de John B. Russell

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. Proveta ou cilindro graduado: usado para medidas aproximadas 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 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

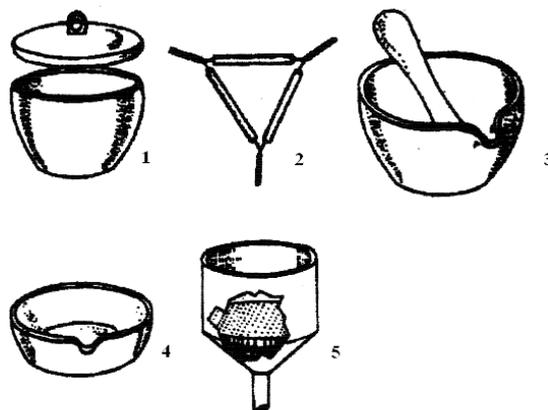
20. Condensadores: utilizados na condensação de vapores em processos de destilação ou de aquecimento sob refluxo
21. Picnômetro: utilizado na determinação da densidade de líquidos
22. Aparelho de Kipp: utilizado na produção de gases, tais como, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>
23. Dessecador: utilizado no armazenamento de substâncias sob pressão reduzida ou em atmosfera com baixo teor de umidade.

**Observação: não secar na estufa vidraria graduada ou volumétrica, pois o aquecimento e posterior resfriamento deformará o vidro, comprometendo as medidas subsequentes.**

### 3.2 Utensílios de porcelana

Na Figura 2 estão ilustrados os utensílios mais comuns feitos de porcelana.

Figura 2. Utensílios de porcelana usados no laboratório

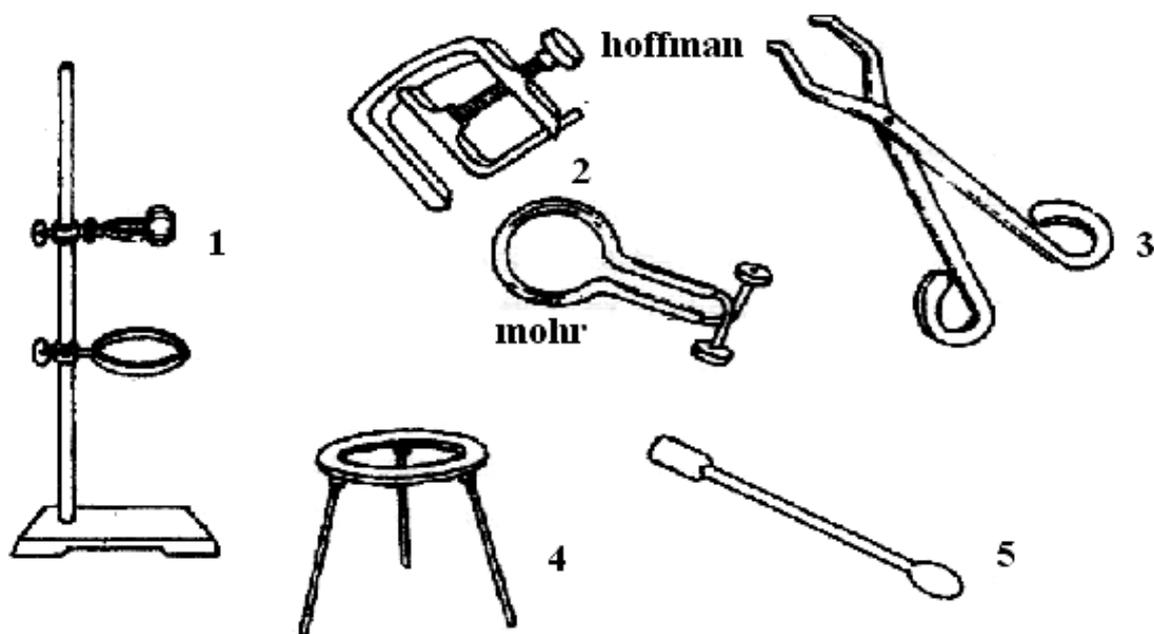


1. Cadinho: usado em calcinações de substâncias
2. Triângulo de porcelana: usado para sustentar cadinhos de porcelana em aquecimentos diretos no bico de Bunsen
3. Almofariz e pistilo: usados para triturar e pulverizar substâncias sólidas
4. Cápsula: usada na evaporação de líquidos
5. Funil de Büchner: usado em conjunto com um kitassato para filtrações a vácuo.

### 3.3 Utensílios de metal

Vários utensílios usados em um laboratório de química são metálicos. Alguns deles são representados na Figura 3.

Figura 3. Utensílios metálicos usados no laboratório

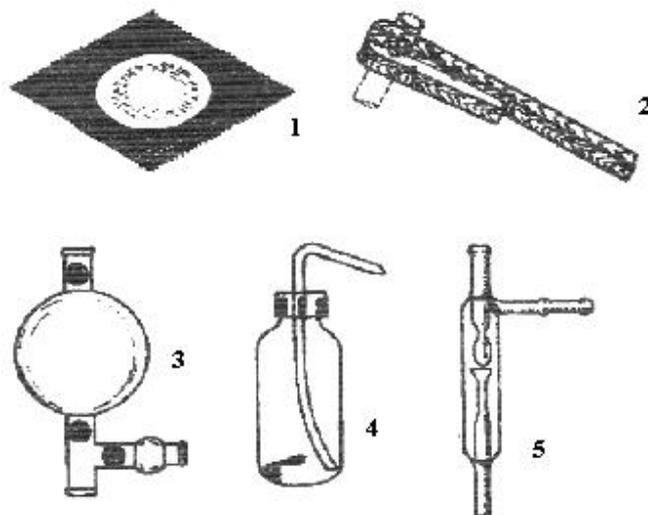


1. Suporte universal, mufa e garra: usados na sustentação de peças para as mais diferentes finalidades. A garra metálica pode ser específica para determinadas peças. Por exemplo, garra para buretas (garra dupla). Garra para destiladores (formato arredondado) e anel para funil
2. Pinças de Mohr e de Hofmann: 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 à de porcelana e de uso mais comum, devido ao preço e a grande variedade de formatos, contudo, tem limitações quanto ao ataque por substâncias corrosivas.

### 3.4 Outros materiais

Outros materiais utilizados no laboratório são mostrados na Figura 4.

Figura 4. Outros utensílios usados no laboratório



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 pera: é para ser acoplado em pipetas, auxiliando na técnica de pipetar líquidos
4. Pisseta: pode conter água destilada, álcool ou outros solventes, sendo principalmente usada em lavagens e remoção de precipitados
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 rompa feita de vidro).

### 3.5 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 do aumento da umidade.

Após o uso, feche bem o frasco para evitar a contaminação do reagente através da entrada de poeira ou do aumento da umidade.

### 3.6 Manuseio de líquidos

Ao transferir um líquido, evite que o mesmo escorra externamente, danificando o rótulo de identificação, impedindo a leitura do nome da substância.

Antes de derramar um líquido, incline o frasco de modo a molhar o gargalo, o que evitará que o líquido escoe bruscamente.

Ao verter líquido em um recipiente utilize um funil ou um bastão de vidro pelo qual o líquido escorrerá.

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. Lembre-se de nunca retornar 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. 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.

### 3.7 Aquecimento de substâncias

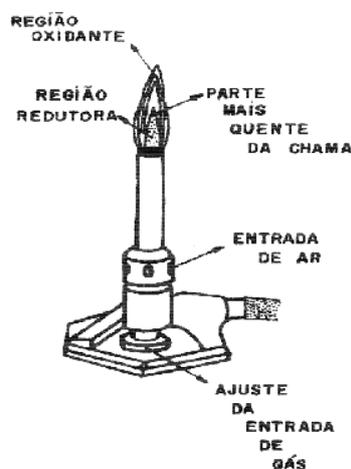
Os utensílios mais comuns utilizados no aquecimento de substâncias são: bico de Bunsen, chapa aquecedora e manta aquecedora.

#### 3.7.1. Bico de Bunsen

Alguns cuidados devem ser observados quando da realização de aquecimento de substâncias com bico de Bunsen (Figura 5):

1. jamais utilize uma chama para aquecer substâncias inflamáveis;
2. jamais aqueça substâncias em frascos volumétricos a fim de evitar alterações das propriedades destes utensílios;
3. não aqueça substâncias em recipientes totalmente fechados a fim de se prevenir aumento da pressão no interior do recipiente;
4. iniciar sempre o aquecimento de forma branda e de forma a aquecer uniformemente todo o conteúdo, 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.
6. Use uma pinça de madeira para segurar o tubo.
7. Não volte a boca do tubo de ensaio em sua direção ou na direção de seus companheiros;
8. terminado o uso do gás, verifique se todos os registros estão devidamente fechados, evitando assim o perigo de escape.

Figura 5. Bico de Bunsen



Fonte: Química Geral de John B. Russell

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 aspirado através de orifícios laterais 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 é visível apresentando uma cor amarela brilhante. Esta chama é "fria" e inadequada ao uso rotineiro 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, pouco visível (Cuidado!). Notam-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.

### **3.7.2. Placa de aquecimento**

Este instrumento deve ser empregado com muita atenção. A placa em funcionamento poderá estar quente. Diferente da chama, não haverá nenhuma evidência visível. Portanto, o cuidado deverá ser redobrado.

O aquecimento da placa se dá por meio de uma resistência elétrica. Portanto não se deve aquecer solventes inflamáveis.

Cuidado adicional se refere ao aquecimento intenso de líquidos. Estes poderão alcançar a temperatura acima da temperatura de ebulição sem que ocorra propriamente a ebulição. Se o desejo é a ebulição, deve se empregar pedras de ebulição que induzirão o fenômeno.

### **3.7.3. Mantas de aquecimento**

Da mesma forma que a placa de aquecimento, o seu funcionamento também é baseado no emprego de uma resistência elétrica. Porém, o seu formato permite acomodar balões de vidro de fundo redondo.

Para se evitar super aquecimento sem ebulição, deve-se empregar também pedras de ebulição.

O equipamento é apropriado para se aquecer líquidos associados ao emprego de condensadores (Figura 1.20) que prevenirá a evaporação do líquido para o ambiente seja em procedimentos sob refluxo (retorno do solvente ao balão sob aquecimento) ou em destilação (coleta controlada e sequencial do condensado). Devido à esta montagem, será possível o aquecimento seguro também de solventes inflamáveis, obviamente certificando-se que a água de resfriamento esteja em fluxo. Este fluxo poderá ser em circuito fechado ou em água corrente.

## **3.8 Destinação de resíduos químicos**

Este conceito está intimamente relacionado às condutas e paradigmas relacionados aos profissionais da área ambiental. Desta forma a boa formação trará benefícios, não somente técnico, mas também cidadã.

Atualmente, existe uma preocupação crescente com a minimização da produção de resíduos e de suas destinações de forma racional. Esta conscientização é mandatória não somente em empresas que usufruem ou modificam substâncias químicas, mas também nos laboratórios de pesquisa, de controle e de ensino. Para tanto, os princípios da química verde têm sido cada vez mais empregados.

O tratamento de resíduos é uma parte essencial para qualquer laboratório de ensino de química. O gerenciamento de resíduos é essencial para o desenvolvimento do profissional afim à química. Associando-se à minimização de descarte, buscando-se a otimização da utilização de reagentes e solventes, são preocupações fundamentais para se contribuir na diminuição do impacto deletério do meio ambiente.

Na sociedade, o conceito de verde é julgado como sinônimo de sustentável e é apontado como peça determinante para o desenvolvimento social e econômico, preservando-se ao máximo o bioma dos recursos naturais.

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem.

A separação dos resíduos na fonte geradora em função das características químicas e a identificação da sua origem são parte integrante dos laudos de classificação. A descrição clara e inequívoca de matérias primas, de insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado é considerada como a garantia para o tratamento e destinação seguros dos resíduos.

De acordo com as normas ABNT (NBR 12809 e 10004), os resíduos são classificados em:

- a) Classe I – Resíduos Perigosos;
- b) Classe II – Resíduos Não perigosos;
- b1) Classe II A – Resíduos Não inertes.
- b2) Classe II B – Resíduos Inertes.

Conceitualmente a periculosidade é aplicada a substâncias ou organismos vivos que, em função de propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e riscos ao meio ambiente.

Segundo essas normas, o resíduo que não for classificado como perigoso poderia ser tratado como lixo comum e, portanto, poderia ser descartado no lixo ou no esgoto urbano. Entretanto, no caso de resíduos químicos toda atenção e cuidado devem ser tomados. A melhor opção é nunca descartar em lixo ou rede de esgoto e sempre verificar a possibilidade de recuperação, reciclagem ou doação.

Para se compreender o significado de periculosidade, o diagrama de Hommel (Figura 6), também conhecido como diamante do perigo, auxilia na classificação de produtos químicos.

Figura 6. Diagrama de Hommel



Fonte: Laboratório de Resíduos Químicos  
(<http://www.ccsc.usp.br/residuos/rotulagem/index.html>)

É bom lembrar que o lema é sempre o da não geração de resíduos.

*Pergunta:* como se chama um tambor de resíduos perigosos com uma gota de champanhe?

*Resposta:* Resíduo perigoso!

*Pergunta:* Como se chama um tambor de champanhe com uma gota de resíduos perigosos?

*Resposta:* Resíduo perigoso!

## PARTE II – PRÁTICAS DE LABORATÓRIO

### Experimento 1: Aferição volumétrica de material de laboratório: erros e medidas

#### Objetivos

Introduzir a nomenclatura das vidrarias convencionais; demonstrar formas de manuseio e aferição do volume (exatidão e precisão); manusear balança analítica; verificar a calibração (exatidão) e definir tolerância do equipamento (precisão) a fim de se identificar o emprego adequado do tipo de instrumento.

#### Materiais

Água destilada; Balança analítica; Balão volumétrico de 100 mL; Béquero de 50 mL;

Bureta de 50 mL; 4 Erlenmeyers de 125 mL; Pipeta volumétrica de 25 mL; Termômetro.

#### Procedimento para aferição volumétrica de vidraria

1. Pesquisar um erlenmeyer de 125 mL, o qual deverá estar seco, e pipetar 25 mL de água (em equilíbrio térmico com o ambiente);
2. Pesquisar novamente o mesmo erlenmeyer (agora cheio de água). Por diferença de massa, calcular a massa de água escoada pela pipeta;
3. Repetir o procedimento mais duas vezes, utilizando o mesmo erlenmeyer. A massa do erlenmeyer vazio será diferente pois agora ele não estará seco, e sim úmido;
4. Pesquisar um segundo erlenmeyer de 125 mL, o qual deverá estar seco, e transferir o conteúdo de 50 mL de uma bureta neste frasco;
5. Pesquisar novamente este segundo erlenmeyer (agora cheio de água). Por diferença de massa, calcular a massa de água escoada pela bureta;
6. Repetir o procedimento mais duas vezes, utilizando o mesmo erlenmeyer utilizado no item 4. A massa do erlenmeyer vazio será diferente pois agora ele não estará seco, e sim úmido;
7. Pesquisar um terceiro erlenmeyer seco de 125 mL e transferir o conteúdo de 50 mL de um béquer neste frasco;
8. Pesquisar novamente o mesmo erlenmeyer (agora cheio de água). Por diferença de massa, calcular a massa de água escoada pelo béquer;
9. Repetir o procedimento mais duas vezes, utilizando o mesmo erlenmeyer. A massa do erlenmeyer vazio será diferente pois agora ele não estará seco, e sim úmido;
10. Pesquisar um quarto erlenmeyer de 125 mL seco e transferir o conteúdo de 100 mL de um balão volumétrico neste frasco;
11. Pesquisar novamente o mesmo erlenmeyer (agora cheio de água). Por diferença de massa, calcular a massa de água escoada pelo balão volumétrico;
12. Repetir o procedimento mais duas vezes, utilizando o mesmo erlenmeyer. A massa do erlenmeyer vazio será diferente pois agora ele não estará seco, e sim úmido.
13. Medir a temperatura da água usada na calibração e verificar o valor da densidade da água tabelado de acordo com a temperatura obtida;

Conhecendo-se a massa de água escoada e a sua densidade na temperatura da experiência, pode-se calcular o volume da pipeta pela equação  $d = m / V$ . A densidade pode ser expressa por  $\text{g mL}^{-1}$  (sólidos) ou  $\text{g cm}^{-3}$  (líquidos).

### Recomendações

1. Como a aferição da pipeta é feita pela pesagem da quantidade de água que dela é escoada, antes de ser lavada e secada para sua calibração é necessário que o seu tempo de escoamento seja observado. Para uma pipeta de 25,00 mL este tempo é de 25 segundos, aproximadamente.
2. Observar se há alguma anormalidade na ponta da pipeta, caso haja, isto poderá influenciar na aferição da mesma.

### Questões

- 1) Qual é a importância de verificar a calibração de uma vidraria, sendo que para a mesma já é apresentada a capacidade e uma escala?
- 2) Quais são as principais diferenças entre as vidrarias caracterizadas nesta prática? E seu correto manuseio? O emprego destas diferentes vidrarias pode ser de forma indiscriminada?
- 3) Poderia ser usado outro método para fazer a medida da densidade? Qual? Descreva.
- 4) Quem está formalmente autorizado a realizar calibração de qualquer vidraria?
- 5) Qual a tolerância adotada pela vidraria calibrada nesta prática?
- 6) Como são determinados sólidos em água? Há um Valor Máximo Permitido (VMP) segundo a legislação?

**Baseado em:** BACCAN et al., 2005.

## Experimento 2 – Equilíbrio ácido-base

NOTA:

Para a execução da aula experimental número 2 – parte II (**Preparo e padronização de soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>**) demonstrar os cálculos necessários para a preparação de uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a partir do ácido concentrado (98%) e de uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl a partir do ácido concentrado (HCl 37%). Pesquise no rótulo do produto comercializado os dados necessários para a elaboração dos cálculos. Apresentar as características químicas do ácido clorídrico e ácido sulfúrico obtidos comercialmente. Destaque em especial às medidas de segurança preventivas, ciência dos primeiros procedimentos em uma exposição acidental com esses reagentes.

### Parte I - Preparo e padronização de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>

#### Objetivos

Demonstrar a importância da padronização das soluções, suas aplicações na quantificação de substâncias por meio de reações químicas. Calcular a concentração analítica da solução por meio dos dados experimentais obtidos.

#### Materiais

Água destilada; balança analítica; balão volumétrico de 1000 ml; bastão de vidro; béquer de 50 ml; béquer de 100 ml; bureta; erlenmeyer de 250 ml; proveta de 25 ml; pipeta pasteur; frasco de plástico (1 L); ftalato ácido de potássio [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)(COOK)]; hidróxido de sódio (NaOH); indicadores: azul de timol, fenolftaleína e timolftaleína;

solução de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup>; solução de ácido acético (H<sub>3</sub>CCOOH) 0,1 mol L<sup>-1</sup>; papel indicador; proveta de 10 mL; soluções dos sais presentes na Tabela 1; tubos de ensaio.

#### Procedimento

##### A – Preparo da solução de NaOH

1. Pesar cerca de 4,2 g de NaOH em pastilhas em um béquer de 100 mL;
2. Dissolvê-las em água destilada com o auxílio do bastão de vidro. Observar que a reação é exotérmica.
3. Transferir a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume até a marca com o auxílio do menisco;
4. A solução deve ser armazenada em frasco de plástico de um litro. Pesquise a razão.

##### B – Padronização da solução de NaOH

5. Preparar amostras pesando aproximadamente 0,400 e 0,500 g de ftalato ácido de potássio, previamente seco em estufa por 1-2 horas a 110°C. Pesquise e descreva no relatório as características desejadas de uma substância definida como padrão primário.
6. Transferir quantitativamente cada amostra para o respectivo erlenmeyer de 250 mL e adicionar 25 mL de água destilada.
7. Agitar com cuidado até a dissolução total do ftalato ácido de potássio.

8. Adicionar em cada amostra de ftalato ácido de potássio, 1 gota de fenolftaleína. Deve-se evitar excesso de indicador. Pesquise a razão e descreva no relatório.

9. Encher a bureta com a solução de NaOH.

10. Titular cada amostra com a solução de NaOH, até o aparecimento de uma leve coloração rosada que persista por aproximadamente 30 segundos. Este é o ponto final da titulação. Particularmente nas proximidades do ponto de equivalência as adições da solução de NaOH deverão ser lentas.

11. Repetir o procedimento com a outra massa de ftalato ácido de potássio. Notar que durante a realização da prática os volumes de NaOH necessários deverão manter proporcionalidades adequadas com as massas de ácido ftálico.

### Recomendações

1. Identificar na estrutura do ácido ftálico os grupos relevantes de Brønsted-Lowry a fim de apresentar a reação química envolvida. Em função dos coeficientes estequiométricos, apresentar também a equação matemática que permita prever o provável volume da solução de NaOH necessário para reagir quantitativamente com a respectiva massa de ácido ftálico. Atente-se que as massas a serem aplicadas durante a realização da prática serão ligeiramente diferentes daquelas previstas.

2. A solução deve ser armazenada em garrafa plástica e identificada com o título e com o nome dos alunos envolvidos.

### Questões

- 1) Qual é a importância de se padronizar soluções?
- 2) Por que se prefere padronizar uma solução de NaOH com um sal ácido na forma sólida e não com uma solução de HCl, por exemplo?
- 3) O que o sal ácido utilizado no experimento tem de especial?
- 4) Por que armazenar a solução de NaOH em frasco de plástico?
- 5) Por que se usa fenolftaleína? Poderia ser outro indicador?
- 6) Como tratar os resíduos gerados?

Baseado em: BACCAN et al., 2005.

## Parte II - Preparo e padronização de soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

### Objetivos

Padronizar soluções de HCl e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, demonstrar a importância da padronização das soluções, suas aplicações na quantificação de substâncias por meio de reações químicas e o cuidado ao trabalhar com ácidos fortes. Calcular a concentração analítica das soluções por meio dos dados experimentais obtidos.

### Procedimento

#### A – Padronização da solução de HCl

1. Pipetar 25,00 mL do ácido diluído (recém preparado pelos técnicos) para um Erlenmeyer e adicionar cerca de 75 mL de água e 1 gota da solução de fenolftaleína;

2. Titular com a solução de NaOH padronizada na parte I, até o aparecimento da primeira coloração rosa claro persistente;
3. Anotar o volume gasto e calcular a concentração analítica de HCl em mol L<sup>-1</sup>;
4. Repetir o procedimento.

#### **B – Padronização da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

1. Pipetar 10,00 mL do ácido diluído (recém preparado pelos técnicos) para um erlenmeyer, adicionar cerca de 75 mL de água e 1 gota de solução de fenolftaleína.
2. Seguir o mesmo procedimento quando da padronização da solução de HCl.

#### **Recomendações**

1. **NUNCA despeje água no ácido, SEMPRE ÁCIDO NA ÁGUA.**

#### **Questões**

- 1) O que você observou com relação ao volume gasto quando titulou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com e HCl com NaOH? Discuta apresentando as reações envolvidas.
- 2) Por que se usa um indicador? E por que a fenolftaleína é o indicador mais adequado para essa titulação?

### **Parte III – Reações envolvendo equilíbrios ácido-base (fortes e fracos)**

#### **Objetivos**

Demonstrar a diferença entre as titulações envolvendo ácidos e bases fortes e fracas. Determinar a concentração das soluções ácidas e básicas analisadas.

#### **Procedimento**

##### **A – Titulação base forte/ácido fraco**

1. Pipetar 25,00 mL de solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> para um erlenmeyer;
2. Adicionar 3 gotas do indicador timolftaleína;
3. Encher a bureta de 50 mL com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e realizar a titulação até o aparecimento da primeira coloração persistente;
4. Anotar o volume gasto e calcular a concentração analítica do ácido em mol L<sup>-1</sup>;
5. Repetir o procedimento.

##### **B – Titulação base fraca/ácido forte**

1. Pipetar 25,00 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizada anteriormente para um erlenmeyer;
2. Adicionar 3 gotas do indicador azul de timol;
3. Encher a bureta de 50 mL com solução de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e realizar a titulação até o aparecimento da primeira coloração persistente;
4. Anotar o volume gasto e calcular a concentração analítica de NH<sub>4</sub>OH em mol L<sup>-1</sup>;
5. Repetir o procedimento.

**Questões**

- 1) Qual a principal diferença visual das titulações envolvendo base fraca/ácido forte, base forte/ácido fraco com a titulação envolvendo base forte/ácido forte?

**Parte IV - Hidrólise de sais e solução tampão****Objetivo**

Compreender os equilíbrios envolvidos nas reações das soluções tampão e hidrólise de sais. Determinar os valores de pH das soluções analisadas.

**Procedimento**

1. Numerar oito tubos de ensaio de 1 a 8 e acrescentar 2 mL de água destilada e uma gota do indicador universal em cada tudo. Aos tubos numerados de 2 a 8 acrescentar 2 gotas de solução saturada dos sais já preparados. Medir o pH de cada solução utilizando papel indicador. Anotar os valores.

Tabela 1 – Valor de pH aproximado da água e das soluções salinas

<b>Sistema</b>	<b>nome</b>	<b>pH aproximado</b>
<b>1. H<sub>2</sub>O</b>		
<b>2. NaHCO<sub>3</sub></b>		
<b>3. C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub></b>		
<b>4. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub></b>		
<b>5. CH<sub>3</sub>COONa</b>		
<b>6. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>		
<b>7. NaCl</b>		
<b>8. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>		

2. Adicionar 5 mL de uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup> a 2 tubos de ensaio, numerados como 9 e 10. A cada tubo de ensaio adicionar solução de NaOH e de HCl, de acordo com a Tabela 2. Medir o pH de cada solução utilizando papel indicador.

Tabela 2 – Efeito do pH após adição de ácido e base forte à solução tampão de ácido acético/acetato

Gotas	Valor do pH com adição de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> no tubo (9)	Valor do pH com adição de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> no tubo (10)
<b>0</b>		
<b>+1</b>		
<b>+3</b>		
<b>+7</b>		
<b>+10</b>		
<b>+15</b>		
<b>+30</b>		

### QUESTÕES

- 1) Cada solução acima apresentará um pH diferente de acordo com o sal colocado, discutir as propriedades ácido-base dos sais em solução aquosa justificando assim os valores encontrados de pH.
- 2) O que acontece com o pH e com o equilíbrio químico quando adicionamos um ácido forte ou uma base forte ao tampão ácido acético/acetato de sódio?

**Baseado em:** BACCAN et al., 2005.

## Experimento 3 - Relógio de Iodo: cinética química

### Objetivos

Avaliar o efeito da concentração na velocidade de uma reação química; demonstrar o efeito da temperatura na velocidade de uma reação química e ilustrar o método de obtenção de uma curva de calibração e usá-la para determinar a concentração de uma solução desconhecida.

### INTRODUÇÃO

Todas as reações químicas se desenvolvem com uma velocidade definida que depende da natureza dos reagentes, de suas concentrações, da temperatura, da superfície exposta dos reagentes e da presença de catalisadores. Muitas reações, como a explosão de uma mistura de oxigênio e hidrogênio, ocorrem tão rapidamente que a medida de sua velocidade é extremadamente difícil. Outras, como a oxidação de ferro (formação de ferrugem), são tão vagarosas que as medidas de velocidade são também difíceis. Porém, existem muitas reações incluindo aquela que será realizada nesta prática, que ocorrem a velocidades fáceis de serem calculadas. Chama-se cinética química o estudo das velocidades das reações. Quanto à natureza dos reagentes, observa-se que as reações iônicas geralmente tendem a ser mais rápidas do que as reações que envolvem a quebra de ligações covalentes. Considerando-se a estrutura submicroscópica da matéria, uma reação química pode ocorrer somente quando os átomos, íons ou moléculas dos reagentes entram em contato através das colisões. Assim, a velocidade de uma dada reação dependerá da frequência com a qual as partículas colidem. Porém, nem todas as colisões produzem uma reação química, porque elas não têm as condições energéticas necessárias ou porque não apresentam as orientações relativas adequadas.

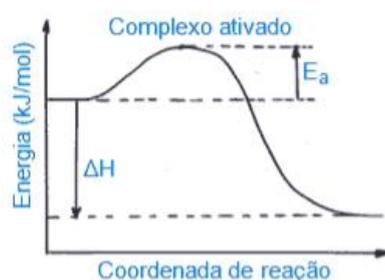


Figura 2. Gráfico com complexo ativado e energia de ativação

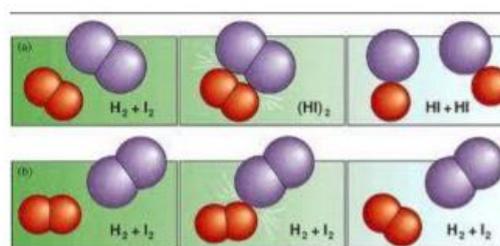


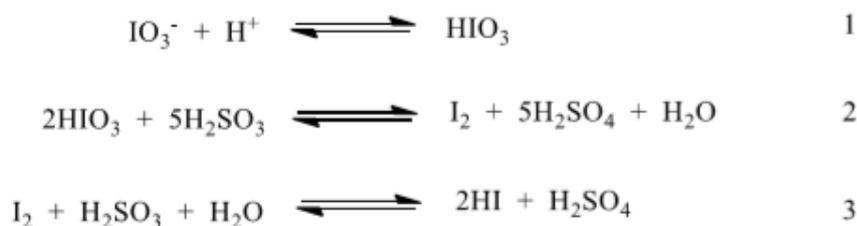
Figura 3 Esquemas de colisões

De qualquer modo, qualquer mudança de condições que aumente o número de colisões entre as partículas, aumentará a velocidade de uma reação química. Experimentalmente observa-se que as seguintes mudanças aumentam a velocidade de uma reação:

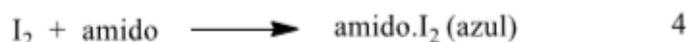
a) Aumento de concentração do reagente, com isto aumenta o número de partículas num dado volume e, portanto, as colisões serão mais frequentes. b)

Aumento da temperatura. Isto acelera as partículas e por isso ocorrem mais colisões por unidade de tempo. A velocidade de reação também aumenta porque mais moléculas terão energia suficiente para vencer a barreira de energia para esta reação. Muitas vezes a velocidade de reação dobra para cada aumento de temperatura de 10oC. c) Aumento da área superficial das partículas. Um pedaço de carvão requer certo tempo para queimar, enquanto que o carvão pulverizado pode produzir uma explosão por causa do aumento da área superficial. d) catalisadores aumentam a velocidade de reação. Inibidores podem ser usados para desacelerar velocidades de reações. Os catalisadores atuam diminuindo a barreira energética (energia de ativação).

Muitas vezes para uma reação ocorrer são necessários vários estágios elementares sucessivos antes que haja formação de produto final. O conjunto destes estágios é definido como mecanismo de uma reação e a velocidade de reação é então determinada pelas velocidades individuais de todos estes estágios. Se um deles for mais lento que os demais, a velocidade de reação dependerá da velocidade deste único estágio mais lento, que é, portanto, o determinante da velocidade. As reações que ocorrerão nesta prática são as seguintes:



Enquanto houver sulfito, o iodo molecular, I<sub>2</sub>, formado conforme a equação 2, será reduzido a iodeto como descrito pela equação 3.



Ao se acumular iodo molecular, ele formará um aduto de cor azul com o amido, equação 4, indicando com precisão o final da reação, possibilitando uma medida do tempo de reação. A fim de verificar-se o efeito da concentração dos reagentes sobre a velocidade de uma reação, será construído um gráfico a partir dos dados dos experimentos conduzidos a partir de cinco (5) soluções contendo concentrações diferentes de periodato. A concentração desconhecida de periodato de uma solução pode então ser determinada a partir do gráfico construído. Nesta prática, pode-se construir um gráfico de leitura fácil, colocando-se o inverso do tempo no eixo das ordenadas e a concentração molar no eixo das abcissas. O inverso do tempo é proporcional à velocidade média de reação. Para verificar o efeito da temperatura sobre a velocidade de uma reação, serão mantidas as concentrações das soluções dos reagentes e variada a temperatura.

### **Materiais**

Balão volumétrico de 50 mL;  
Bastão de vidro;  
Bequer de 50 mL, 100 mL e 150 mL;

Bureta;  
 Cronômetro;  
 Pipeta Pasteur;  
 Solução de iodato de potássio;  
 Solução de bissulfito de sódio;  
 Solução desconhecida;  
 Termômetro.

### Procedimento

#### A – Influência da concentração na velocidade da reação

- Solução 1: 4,28 g de  $\text{KIO}_3$  em 1 L de solução (Solução pronta);
- Solução 2: 0,852 g  $\text{NaHSO}_3$ , 4 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc a 50 mL de suspensão de amido, em 1 L de solução (Solução pronta);
- Lavar a bureta (1) com pequenas porções da solução 1 e a bureta (2) com a solução 2;
- Colocar as buretas no suporte vertical e completar seus volumes com as soluções 1 e 2, até a marca zero;
- Preparar as soluções de **A** até **E** conforme indicado na Tabela 1, do seguinte modo: no balão volumétrico de 50 mL marcado **1**, colocar, diretamente da bureta, a quantidade indicada na Tabela 1. Acrescentar água destilada até a marca de volume do balão volumétrico. Agitar bem. Para o balão volumétrico **2**, repita a operação com a Solução 2. Não esquecer de utilizar a pipeta Pasteur para ajustar o menisco do balão.
- Para efetuar a reação, transferir a solução 1 para um béquer de 150mL. Colocar um bastão de vidro nessa solução. Transferir a solução 2 para outro béquer de 100mL;
- Colocar a solução 2 na solução 1 e disparar imediatamente o cronômetro. Agitar a mistura com o bastão de vidro durante 2 ou 3 segundos. Anotar o tempo necessário para o aparecimento da cor azul;
- Repetir esse procedimento para cada solução (de B até E). Entre cada uso, lavar os béqueres com água destilada;
- Usando uma solução desconhecida (anotar o número da solução) no lugar da Solução 1, proceder à mistura conforme a Tabela 1 usando o mesmo procedimento das anteriores. Anotar o tempo e não esquecer de anotar o número da solução desconhecida.

Tabela 1 – Modo de preparo das soluções 1 e 2 e tempo de reação

Amostra	Solução 1 (mL)	Solução 2 (mL)	Tempo de reação (s)	Tempo recíproco ( $\text{s}^{-1}$ )	Concentração molar após a mistura ( $V_f = 100$ mL)	
					$\text{KIO}_3$	$\text{NaHSO}_3$
A	5,00	10,00				
B	10,00	10,00				
C	15,00	10,00				
D	20,00	10,00				
E	25,00	10,00				
Número da amostra desconhecida		10,00				

10. Fazer o gráfico padrão colocando a concentração de  $\text{KIO}_3$  no eixo horizontal e o tempo recíproco no eixo vertical. Traçar a melhor reta entre os pontos experimentais;
11. Use o gráfico como padrão para determinar a concentração da solução desconhecida.

### **B – Influência da temperatura na velocidade da reação**

1. Colocar no balão volumétrico marcado **1**, 15,0 mL da solução 1, completar o volume com água destilada até 50 mL;
2. Colocar no balão volumétrico marcado **2**, 10,0 mL de solução 2, completar o volume com água destilada até 50 mL;
3. Transferir as soluções 1 e 2 dos balões para os béqueres 1 e 2, respectivamente, e coloque os béqueres dentro de um banho de água aquecida e espere as soluções atingirem  $32^\circ\text{C}$ . Colocar um termômetro em cada béquer. Lembre-se que a temperatura deve ser medida no meio da solução;
4. Colocar a solução do béquer 2 no béquer 1 para efetuar a reação marcando o tempo como na experiência anterior, fora do banho de água aquecida;
5. Anotar o tempo e a temperatura no momento da reação;
6. Efetuar os cálculos e comparar com o resultado obtido na **amostra C** do experimento anterior;
7. Repetir o procedimento anterior, substituindo o aquecimento pelo resfriamento em banho de gelo com água. Não se esqueça de anotar a temperatura da solução, que deverá estar entre  $4$  e  $6^\circ\text{C}$ ;
8. Anote a temperatura ambiente para poder comparar seus resultados com os descritos na Tabela 1.

### **QUESTÕES**

1. Medir os diferentes tempos de reação. Com os dados trace um gráfico com o recíproco do tempo de reação em função da temperatura discutindo o resultado obtido.
2. Construa um segundo gráfico correlacionado o valor do logaritmo do recíproco do tempo e o recíproco da temperatura na escala absoluta. Qual é a informação contida na inclinação da melhor reta?
3. Descreva brevemente a teoria das colisões.
4. Como tratar os resíduos gerados?

**Baseado em:** SHAKASHIRI, 1992.

### **Bibliografia**

1. Peter Atkins & Loretta Jones. Princípio de Química, Porto Alegre, Bookman, 2006.
2. Harris, Daniel D. Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
3. Michael J. Sienko, Química. São Paulo, Cia. Editora Nacional, 1968.
4. John B. Russell. Química Geral. São Paulo, Makron Books, 1994.
5. Whitten. Davis. Peck & Stanley. General Chemistry. Seventh Edition. Thomson Learning-Brooks/cole. 2004.
6. George M. Bodner & Harry L. Pardue, Chemistry: An experimental science. New York, John Wiley & Sons, 1989.

## Experimento 4 – Sistemas redox

### Parte I - Reações redox: permanganometria e iodometria

#### Objetivos

Compreensão de reações redox; determinar a concentração de íons Fe(II) na amostra desconhecida; determinar a concentração de íons Cu(II) na amostra desconhecida.

#### Materiais

Água destilada; balança analítica; béquer 50mL; bico de Bunsen; bureta; erlenmeyer de 250 mL; erlenmeyer de 250 mL com tampa; iodeto de potássio; oxalato de sódio; proveta 100 mL; solução de ácido clorídrico; solução de ácido sulfúrico; solução de permanganato de potássio; solução de tiosulfato de sódio; termômetro; espátula; vidro de relógio.

#### A - Permanganometria

##### A1. Padronização da solução de $\text{KMnO}_4$

Pesar aproximadamente 0,1500 g (anotando-se até  $\pm 0,1$  mg) de oxalato de sódio (previamente seco a  $120^\circ\text{C}$ , por 2 horas em estufa) e colocar essa porção em um erlenmeyer de 250 mL. Dissolver o sal em 60 mL de água destilada e adicionar 15 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e aquecer a solução até cerca de  $80^\circ\text{C}$ . Titular a solução com a solução de permanganato de potássio até aparecimento de uma coloração violeta clara, tendendo a rósea, pelo menos por 30 segundos. No final da titulação a temperatura da solução titulada não deverá ser menor que  $60^\circ\text{C}$ .

**Essa solução já se encontra padronizada.**

##### A2. Determinação de íons Fe(II) em amostra desconhecida

- 1- Coloque 10 mL da amostra contendo Fe(II) em um erlenmeyer de 250 mL,
- 2- Acrescente 50 mL de água e 10 mL de ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 3- Titule com a solução padronizada de permanganato de potássio  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 4- Repetir o procedimento mais uma vez.

OBS: A solução passará por uma coloração amarelada mas o ponto final é o vermelho claro. Calcular a concentração analítica da solução de permanganato de potássio (Completar a Tabela 2 no caderno de laboratório).

Tabela 1 – Tabela de resultados – Parte A2

V $\text{KMnO}_4$ gasto (mL)	$\bar{x}$	s	e

#### B - Iodometria

##### B1. Padronização da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Colocar cerca de 50 mL de água em um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 0,5 g de KI, agitando cuidadosamente até que todo o sólido tenha dissolvido.

Adicionar 10 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e 10,00 mL da solução de KIO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A solução deve apresentar uma coloração marrom. Titular com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contido na bureta, agitando sempre, até que a cor marrom se torne amarela. Neste ponto adicionar 5 mL da solução amido (indicador) o que acarretará em uma mudança de cor para azul escuro. Continuar a titulação até a cor azul desaparecer. Anotar o volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumido.

**Essa solução já se encontra padronizada.**

### B2. Determinação do teor de cobre (Cu<sup>2+</sup>) em uma amostra desconhecida

- Pipetar 25,00 mL de uma amostra de Cu<sup>2+</sup> para um erlenmeyer de 250 mL com tampa. Adicionar 3 g de iodeto de potássio e 10 gotas de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>. Deixar a mistura em repouso por cerca de 5 minutos em lugar escuro, fechando o frasco;
- Titular com a solução de tiosulfato até que a solução esteja com um precipitado em suspensão na cor amarela. Adicionar 3 mL de amido aparecendo assim a cor azul escuro;
- Prosseguir com a titulação até a cor azul desaparecer. Completar a titulação o mais rápido possível. Anotar o volume consumido de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Repetir a titulação mais uma vez;
- Calcular a concentração da solução em gramas por litro e completar a tabela 4 no caderno de laboratório.

**Tabela 2** – Tabela de resultados – Parte B2

$V_{total} Na_2S_2O_3 (mL)$	$[Cu^{+2}] (mol L^{-1})$	$\bar{x} (mol L^{-1})$	$s$	$e$

### Recomendações

- CUIDADO: permanganato de potássio pode manchar roupas e queimar a pele!!!!!!

### Questões

- Por que é necessário aquecer a solução de KMnO<sub>4</sub> antes da titulação?
- Cite duas aplicações da técnica de permanganometria e iodometria.
- Como devem ser tratados os resíduos químicos gerados?

**Baseado em:** BACCAN et al., 2005.

## Parte II - Estudo da interação entre metais

### Objetivos

Verificar o comportamento de reações redox espontâneas, apontando as que reagem espontaneamente ou não. Construir uma tabela redox com os pares eletroquímicos estudados.

### Materiais

Bastão de chumbo; bastão de zinco; béquer 50 mL; papel alumínio; hexano; pedaços de cobre, zinco e ferro; solução de AlCl<sub>3</sub>; solução de FeCl<sub>3</sub>; solução de hexacianoferrato (III) de potássio; solução de FeCl<sub>2</sub> (recém preparada); solução de HgCl<sub>2</sub>; solução de KBr 0,1 mol L<sup>-1</sup>; solução de KI 0,1 mol L<sup>-1</sup>; solução de

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; solução de  $\text{CuSO}_4$ ; solução de  $\text{ZnSO}_4$ ; tubo de ensaio.

### Procedimento

#### A – Estudo da interação entre os metais Al e Hg

1. Utilizar uma tira papel alumínio previamente lixada com palha de aço;
2. Colocar uma gota de solução de  $\text{HgCl}_2$  (cloreto de mercúrio II);
3. Aguardar de 2 a 4 minutos, lavar com água a superfície do alumínio, secá-la com papel toalha, sem friccionar, e expô-la ao ar;
4. Observar o que acontece;
5. Remover o resíduo branco, aguardar mais alguns minutos e observar o que acontece.
6. Observar o que ocorre ao se adicionar gotas de  $\text{Hg}^0$  (mercúrio metálico) a um béquer contendo solução de  $\text{AlCl}_3$  (cloreto de alumínio). Preparada pelos técnicos de laboratório.
7. Comparar o que ocorre no béquer e no papel alumínio.
8. Escrever as reações químicas envolvidas, no caderno de laboratório.

#### B – Verificação do sentido espontâneo da reação $\text{Zn} \parallel \text{Pb}$

1. Em um béquer colocar 10 mL de solução de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (acetato de chumbo);
2. Mergulhar nessa solução um bastão de zinco limpo, deixando-o, para melhor observação, suspenso na solução;
3. Em outro béquer, adicionar 10 mL de uma solução de  $\text{ZnSO}_4$  (sulfato de zinco) e mergulhar um bastão de chumbo;
4. Verificar o que acontece.
5. Escrever as reações químicas envolvidas, no caderno de laboratório.

#### C – Cu, Zn e Fe e seus íons

1. Colocar pequena quantidade (ponta da espátula) dos metais cobre, zinco e ferro em 6 diferentes tubos de ensaio devidamente identificados (sendo o mesmo metal em dois tubos diferentes);
2. Adicionar a cada um deles aproximadamente 40 gotas de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  dos íons dos outros metais, ou seja: **TUBO 1:**  $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ ; **TUBO 2:**  $\text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ ; **TUBO 3:**  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ ; **TUBO 4:**  $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+}$ ; **TUBO 5:**  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$ ; **TUBO 6:**  $\text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$ ;
3. NÃO ESQUECER DE IDENTIFICAR OS TUBOS ADEQUADAMENTE, INDICANDO METAL E ÍON ADICIONADO!!!!!!!
4. Observar o que ocorre e determinar qual metal é o agente redutor mais forte e qual é o mais fraco;
5. Estabelecer também quais são os íons que apresentam características de agente oxidante mais forte e mais fraco;
6. Construir uma série redox com esses pares.

#### D – $\text{Fe}^{3+} // \text{Fe}^{2+}$

1. Em um tubo de ensaio adicionar 20 gotas de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  e 40 gotas de solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KBr}$ . Num outro tubo adicionar 20 gotas de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  e 40 gotas de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KI}$ ;
2. Adicionar 20 gotas de hexano a cada mistura, agitar e observar o que acontece;

3. Para testar a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , preparar duas misturas como as anteriores, SEM A ADIÇÃO DE HEXANO, e adicionando a cada uma um pouco de solução de hexacianoferrato (III) de potássio;
4. Se  $\text{Fe}^{2+}$  estiver presente, haverá a formação de um precipitado azul;
5. Colocar o par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  na série redox junto com os halogênios (cloro, bromo e iodo).

#### **Recomendações**

1. Ao manipular hexano, faça-o em capela e LONGE DE CHAMAS;
2. BROMO: vapor é irritante e causa queimaduras. Manipule-o na capela.
3. CLORO: vapor causa irritação aos olhos e dificuldade de respiração;
4. IODO: forte ação corrosiva na pele. Manipule-o na capela.
5. Usar óculos de segurança e;
6. NUNCA DESCARTAR RESÍDUO DE MERCÚRIO E HEXANO PIA ABAIXO!

#### **Questões**

- 1) Discutir o comportamento das reações do item A, correlacionando com uma possível contaminação ambiental por mercúrio, em um solo rico em alumínio.
- 2) Com base nas observações experimentais (itens B e C) faça uma analogia com o que poderia acontecer com o meio ambiente, na presença destes metais.
- 3) No item E, qual é o precipitado azul formado?
- 4) Com todas as reações em mãos, construir uma tabela de potencial de redução com todos os metais/não metais envolvidos na prática, não esquecendo o eletrodo de hidrogênio como referência. Quem é o mais oxidante? E o mais redutor?
- 5) Como tratar os resíduos químicos?

**Baseado em:** BACCAN et al., 2005.

## Experimento 5- Calorimetria e Termodinâmica

### Introdução

#### Conceitos Gerais

Para a compreensão dos conceitos envolvidos na Termodinâmica é preciso distinguir o *sistema* e seus *arredores* ou *meio ambiente*. Em conjunto constituirão o *universo*. Como de praxe a maioria já teve a oportunidade de ouvir que a *entropia* (identificada pela letra *S*) do universo está continuamente aumentando desde o *Big-Bang*, indicando como o curso natural a expansão do universo, ou seja, *espontâneo*.

Entretanto, as transformações físicas e químicas poderão ocorrer em situação *espontânea* ou em condição de *equilíbrio* (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003). Um exemplo bem conhecido de equilíbrio é a coexistência do gelo e água em estado líquido sob a pressão atmosférica. Observe que a temperatura desta mistura se mantém fixa. No contexto, pode-se considerar que uma das fases seria o *sistema* e a segunda como *arredores*. De acordo com a Termodinâmica, enquanto o gelo recebe calor dos arredores a temperatura constante, a fase líquida estaria cedendo calor ao gelo na mesma temperatura. Neste exemplo, como a pressão é constante e igual à pressão atmosférica, o calor trocado ( $dQ$ ) corresponde à variação da *entalpia* (representado pela letra *H*). Notar que neste exemplo, tanto o gelo como a água líquida estão livres para alterar os seus respectivos volumes.

O que seria, então, a definição de condição de equilíbrio (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003)? Em termos da determinação experimental da variação da *entropia* emprega-se a relação  $dS = dQ/T$ .<sup>1</sup> Deduza que a variação de entropia do gelo (*sistema*) no exemplo acima teria o mesmo valor, mas de sinal oposto, ao do líquido (*arredores*). Ou seja, algebricamente, a soma das variações das entropias seria nula (*equilíbrio*).

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{gelo}} + dS_{\text{água líquida}} = \frac{dQ_{\text{gelo}}}{T} + \frac{dQ_{\text{água líquida}}}{T} = \frac{dQ_{\text{gelo}}}{T} - \frac{dQ_{\text{gelo}}}{T} = 0 \quad \text{Equação 1}$$

Expressando de outra forma:<sup>2</sup>

$$dS_{\text{gelo}} - \frac{dQ_{\text{gelo}}}{T} = 0 \quad \text{Equação 2}$$

ou:

$$dS_{\text{gelo}} - \frac{dH_{\text{gelo}}}{T} = 0 \Rightarrow dH_{\text{gelo}} - TdS_{\text{gelo}} = 0 \quad \text{Equação 3}$$

Considerando dois blocos metálicos com temperaturas distintas em contato sob pressão atmosférica como universo, constitui um exemplo que demonstra a espontaneidade do fluxo de calor do bloco mais quente ( $T_1$ ) para o mais frio ( $T_2$ ):

<sup>1</sup> Como aprendido nas aulas de *Cálculo* a letra *d* é empregado para se expressar variações infinitesimais, ou seja pequenas variações tendendo a zero. Nesta aplicação da Termodinâmica é conveniente para garantir a condição de reversibilidade de uma transformação física ou química. Os termos reversível e equilíbrio estão relacionados e, coloquialmente são empregados como sinônimos.

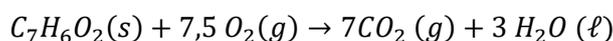
<sup>2</sup> Ao se assumir o gelo como o *sistema*, para a determinação da variação da entropia deve-se identificar a transformação em condição de equilíbrio.

$$dS_{\text{universo}} = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{-dQ_2}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = dQ_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad \text{Equação 4}$$

Empregando o exemplo da mistura constituída pelo gelo e água líquida, pode-se estabelecer uma parede virtual. Como no caso ocorre o fluxo de energia e de moléculas de água através dessa parede imaginária, diz-se que o gelo é um *sistema aberto*. No entanto, no caso das duas peças metálicas com temperaturas distintas em contato haverá apenas a transferência de energia. Neste caso a parede é definida como *diatérmica*. Como não há fluxo de átomos entre os blocos, diz-se também que cada um dos blocos será *sistema fechado*. Como as peças poderão expandir ou contrair em função da variação de temperatura pode-se considerar a parede como flexível. Ao se considerar os dois blocos como universo, assumiu-se que eles estão separados do resto do laboratório. Se não ocorrer fluxo de calor para o laboratório, então os dois blocos estariam separados por uma parede *adiabática*. (ATKINS; PAULA, 2003)

Migrando para a reação de queima de material combustível na presença do comburente (reagente coadjuvante), uma vez vencida a barreira da energia de ativação da combustão das primeiras moléculas de combustível pelo auxílio de uma faísca ou outro meio qualquer, como a energia térmica produzida é muito grande, a queima das moléculas remanescentes será viabilizada de forma autossustentada. Esta reação é um bom exemplo para se identificar o controle cinético (taxa temporal de reação) e caracterização termodinâmica de uma transformação química (espontaneidade).

A seguir será descrita a combustão de 1 mol de ácido benzoico mantendo hipoteticamente a temperatura em 298 K (25 °C).



Calor de reação ( $\Delta H^0$ ):(LIDE, 2005)  $-3226,7 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 Variação de entalpia ( $\Delta S^0$ ):(LIDE, 2005)  $0,1246 \text{ kJ mol}^{-1}K^{-1}$

O sobrescrito “0” corresponde à condição padrão.<sup>3</sup>

Notar que há produção de calor, representando pela diminuição da entalpia (sinal negativo) ao ocorrer a combustão. Pode-se concluir que o conteúdo total de entalpia dos reagentes era maior que a dos produtos. Por outro lado houve aumento da entalpia. Portanto estes dois parâmetros estão indicando espontaneidade. Analisando de forma global se houvesse interação do sistema (reação de combustão) com os arredores:

$$\Delta S_{\text{sistema}}^0 + \Delta S_{\text{ambiente}}^0 = 0,1246 + \frac{3226,7}{298} > 0$$

Que como visto acima o resultado indica uma transformação espontânea.

De outra parte a equação acima corresponde a:

<sup>3</sup> Condição padrão corresponde à concentração de substâncias em solução correspondente a 1 mol L<sup>-1</sup> e à pressão de substâncias gasosas igual a 1 barr.

$$\Delta S_{sistema}^0 + \Delta S_{ambiente}^0 = \Delta S_{sistema}^0 - \frac{\Delta H_{sistema}^0}{T} > 0$$

Isto é,

$$\Delta H_{sistema}^0 - T\Delta S_{sistema}^0 < 0$$

Esta combinação corresponde à variação de energia livre de Gibbs (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003). O valor calculado,  $-3226,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , é similar ao valor tabelado de  $-3226,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . (LIDE, 2005)

A *entalpia* se relaciona com o conteúdo de energia das moléculas constituintes, definida como *energia interna*. Compõe a energia interna as contribuições de energia cinética (translação, rotação e vibração dos átomos) e as energias potenciais. (ATKINS; PAULA, 2003) Para introduzir este conceito usualmente emprega-se o modelo de gases com comportamento de gases ideais, ou seja, ausência de energias de interações entre as partículas gasosas. A partir da teoria cinética de gases ideais demonstra-se que a energia cinética média molar para cada modo de energia cinética é: (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003)

$$\bar{E}_{modo} = \frac{1}{2}RT \quad \text{Equação 5}$$

Os parâmetros da equação são:  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  corresponde à temperatura na escala absoluta.

O número total de modos é estimado considerando o grau de liberdade determinado pelo número de coordenadas necessário para se definir as posições dos átomos da molécula em um sistema de coordenadas cartesianas. Assim, uma molécula contendo  $n$  átomos, o número total de graus de liberdade será  $3 \times n$ . (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003)

### Calorimetria e a termoquímica

Considerando a definição das contribuições das energias cinética na energia interna, será possível compreender o efeito da troca de calor do sistema com o ambiente. Assumindo-se partículas gasosas monoatômicas,  $n = 3$ : (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003)

$$dQ = 3 d\bar{E}_{modo} = 3 \frac{1}{2}RdT \quad \text{Equação 6}$$

Observa-se que o efeito imediato da troca de calor entre o sistema e o meio ambiente é a variação da temperatura. O monitoramento da temperatura permite, então, acompanhar a variação da energia interna. O parâmetro molecular que modula a eficiência de troca é definida pela capacidade calorífica molar,  $C_V$ . Para partícula de gás monoatômicas o valor será:

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = 3 \frac{1}{2}R \quad \text{Equação 7}$$

Em princípio a capacidade calorífica molar para cada modo seria  $\frac{1}{2}R$ . Entretanto a eficiência de troca varia com a temperatura. Os movimentos

translacionais são as mais fáceis de serem estimulados, seguindo-se as translacionais e finalmente as vibracionais (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003). A peculiaridade adicional está associada a cada modo vibracional. Devido à energia potencial intrínseca associada à força de ligação, adiciona-se  $\frac{1}{2}R$  à capacidade calorífica a cada modo vibracional. (ATKINS; PAULA, 2003)

Convém salientar que o número de modos translacionais de moléculas contendo mais que um átomo está associado ao centro de massa da molécula, portanto 3 modos. (ATKINS; PAULA, 2003) A priori poder-se-ia atribuir as componentes rotacionais associadas aos movimentos ao redor de cada eixo do sistema de coordenadas cartesianas. As exceções ocorrem para moléculas lineares. Apenas dois movimentos são independentes. A contribuição remanescente corresponde à combinação dos outros dois movimentos. (ATKINS; PAULA, 2003)

O subscrito  $V$  em  $C_V$  diz respeito à troca de calor através de uma parede diatérmica, porém rígida.

Ao considerar uma parede flexível poderá ocorrer um trabalho sobre o ambiente devido à expansão do sistema ou um trabalho de compressão exercido pelo ambiente sobre o sistema (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; PAULA, 2003). Ainda considerando partículas de gases com comportamento ideal para simplificar a abordagem, tem-se da equação dos gases ideais:

$$PV = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}}RT \Rightarrow d(PV) = d\left(\frac{N}{N_{\text{Avogadro}}}RT\right) \quad \text{Equação 8}$$

Pode-se deduzir que  $d(PV)$  sob pressão constante corresponde ao trabalho de expansão ocasionado pela variação do volume ocupado pelas partículas dos gases (ATKINS; PAULA, 2003).

Se a quantidade de partículas gasosas  $\frac{N}{N_{\text{Avogadro}}}$  permanecer invariável e a pressão externa ser idêntica numericamente à pressão do gás,  $P_{\text{gás}} = P_{\text{externa}} + dP$ , resulta:

$$PdV = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}}RdT \Rightarrow \frac{PdV}{dT} = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}}R \quad \text{Equação 9}$$

Conclui-se que, além da capacidade calorífica associada à variação da energia interna, nesta conformação deve-se considerar esta nova capacidade calorífica. Para um mol de partículas gasosas define-se a capacidade calorífica  $C_p$  para cada modo de energia interna:

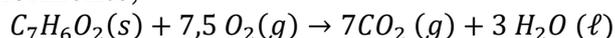
$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{d\bar{E}_{\text{modo}}}{dT} + \frac{PdV}{dT} = \frac{1}{2}R + R \quad \text{Equação 10}$$

Na termodinâmica  $dQ_p$  está associada à variação da entalpia. Portanto, a variação da entalpia e a variação da energia interna podem ser correlacionadas, finalmente, pela seguinte equação:

$$dH = dU + d(PV) \quad \text{Equação 11}$$

Para se determinar as variações de entalpia e energia interna de uma transformação emprega-se, respectivamente, um calorímetro aberto e um fechado com paredes rígidas. Um exemplo de calorímetro de paredes rígidas seria a bomba calorimétrica.

Entretanto, retomando o exemplo da combustão do ácido benzoico mencionado anteriormente,



Pela equação observa-se que  $d(PV) \neq 0$ , pois há uma variação de número de mol de gases, além de experimentalmente, na combustão há um aumento da temperatura, indicando que na prática se determina a entalpia de combustão.

$$d(PV) = R d\left(\frac{N}{N_{Avogadro}} T\right) \quad \text{Equação 12}$$

Como será possível notar no experimento, a quantidade de combustível empregada na calorimetria é muito pequena, resultando em uma baixa variação de temperatura. Assim,  $\Delta(PV)$  poderá ser estimada empregando-se a seguinte interpretação:

$$\int_{início}^{final} d(PV) = \Delta(PV) = R \int_{início}^{final} d\left(\frac{N}{N_{Avogadro}} T\right) = \left(\frac{N}{N_{Avogadro}} T\right)_{final} - \left(\frac{N}{N_{Avogadro}} T\right)_{inicial} \quad \text{Equação 13}$$

#### Objetivo da prática

A função da presente prática corresponde a aprender a operar uma bomba calorimétrica e extrair as variações de entalpia e da energia interna da combustão. Para esta finalidade será determinada a capacidade térmica (calibração) do equipamento pela combustão de amostra de ácido benzoico.

#### Bomba calorimétrica.

O calorímetro (*Figura 1*) é constituído por uma câmara cilíndrica hermética de aço inoxidável imerso em um banho de água que deveria ser idealmente isolado do resto do laboratório. O equipamento contém um agitador mecânico para minimizar imediatamente a geração de gradiente de temperatura. A temperatura é monitorada em função do tempo por meio de um termopar.



Figura 1. Foto de uma bomba calorimétrica da PARR Instrument, calorímetro, a ser usado nesta prática. No lado direito superior é mostrada a câmara de combustão do calorímetro dentro do qual são colocados os reagentes.

#### Procedimento.

Devido à limitação da disponibilidade do equipamento, a prática será demonstrativa. Para cada equipe será disponibilizado pelo Professor um conjunto de dados (temperatura de medida em função do tempo; a quantidade de ácido benzoico; massa do fio de liga de níquel antes e após a ignição) para a confecção do respectivo relatório.

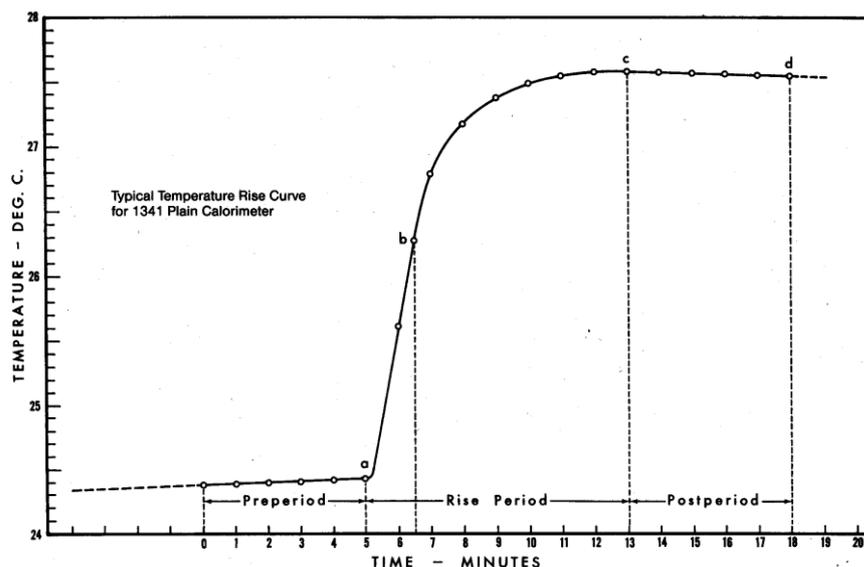
Seguem destaques baseado no manual de uso do equipamento. Os detalhes estão contidos na compilação do manual disponibilizado (“1108 Oxygen Combustion Bomb”, [s.d.]; “1341 Plain Jacket Calorimeter: Operating Instruction Manual”, [s.d.] ).

À câmara é introduzido o cadinho contendo a amostra de combustível e instalado o fio de liga de níquel para a ignição inicial do combustível. Após o fechamento da câmara, é admitida uma quantidade em excesso de oxigênio puro.

O monitoramento da temperatura envolve três períodos:

- 1) Etapa de geração da rampa de equilíbrio da troca de calor entre o laboratório e o calorímetro (*Preperiod*);
- 2) Monitoramento da troca de calor de reação com o banho após o acionamento do pulsador para a ignição inicial (*Rise Period*);
- 3) Obtenção da rampa final após a transferência quantitativa do calor gerado pela oxidação do fio de ignição e da queima do combustível (*Postperiod*).

Considerando que a aula será demonstrativa, o papel do estudante será a de **anotar em seu caderno detalhes dos procedimentos** para a confecção do relatório, construir um gráfico de Temperatura medida contra tempo de leitura a exemplo do que temos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** .



Os cálculos deverão seguir as orientações contidas no manual de operação ("1341 Plain Jacket Calorimeter: Operating Instruction Manual", [s.d.]).

Relatório.

Deverá conter:

- Procedimento
- Resultados
  - quantidade de ácido benzoico, massa do fio de liga de níquel antes e após a ignição;
  - gráfico das temperaturas coletadas em função do tempo (os dados de temperatura e tempo serão fornecidos pelo professor);
  - Cálculo detalhado devidamente justificado da entalpia da reação de combustão baseado no manual do aparelho ( $H_g$  no manual que é igual ao  $dH_{\text{combustão}}^4$ );
  - Padronização do calorímetro (capacidade térmica) baseado no manual do aparelho.
- Baseado nas Equações 11, 12 e 13 discuta se a energia interna ( $dU$ ) e a entalpia ( $dH$ ) são iguais nesta reação de combustão, comparando-se o valor da entalpia e da variação da energia interna durante a combustão.

Questões de apoio.

Estas questões não deverão ser respondidas na sequência, mas deverão compor a descrição do equipamento, justificativa dos cálculos, discussão etc.

- 1) Identificar na montagem o tipo de sistema (fechado, aberto, etc.), paredes adiabática, adiabática, rígida ou flexível (ATKINS; JONES, 2012). Evidencie na descrição denotativa<sup>5</sup> (literal) do gráfico da temperatura em função do tempo de coleta estas definições.
- 2) Qual seria a fonte de energia da ignição inicial e o seu papel para a reação? Apresente exemplos observados no cotidiano desta etapa. Apresente a pertinência dos exemplos escolhidos para a sua vida profissional e pessoal.

<sup>4</sup>  $\int dH = \Delta H$  visto nas aulas de Química no Ensino Médio

<sup>5</sup> <https://www.significados.com.br/descricao/>

- 3) Na prática realizada como foi individualizar a entalpia de combustão e a variação de energia interna da combustão?
- 4) A reação estudada poderá ser considerada como espontânea? Explique.

### **Bibliografia**

- 1108 Oxygen Combustion Bomb. Operating Instruction Manual** Parr Instruments, , [s.d.].
- 1341 Plain Jacket Calorimeter: Operating Instruction Manual.** Parr Instruments, , [s.d.].
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química.** Porto Alegre: Bookman, 2012.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química.** Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.
- LIDE, D. R. (ED.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** Boca Raton: CRC Press, Inc., 2005.