

QFL-1111 – EQUILÍBRIO
QUÍMICO
AGOSTO 2022

EMENTA

1. Classificação dos métodos de análise; introdução aos conceitos de seletividade e sensibilidade; introdução aos conceitos amostragem e preparação de amostras; eliminação de interferentes; calibrações e medições; resultados; avaliação e significado de resultados obtidos. **2.** Soluções tampão (Efeito do íon comum; Equação de Henderson-Hasselbalch; cálculos de pH em sistemas inorgânicos e bioquímicos. **3.** Solubilidade e produto de solubilidade; processo de solubilização e sua relação com equilíbrios ácido base; equilíbrios de óxido redução e complexação. **4.** Conceito de grupos analíticos; precipitação fracionada e a importância do pH do meio. **5.** Pilhas, potencial padrão e equação de Nernst. Importância do potencial padrão na co-existência de íons (ou compostos) em solução. Cálculo de Constantes de Equilíbrio. **6.** Equilíbrios de complexação e sua relação com os demais tipos de equilíbrios.

Docentes:

Profa. Dra. Silvia Serrano: B2 Superior - Sala 253 – shps@iq.usp.br

Prof. Dr. Mauro Bertotti: B2 Superior – Sala 258 – mbertott@iq.usp.br

Dra. Nathalia Florencia: nathalia@iq.usp.br

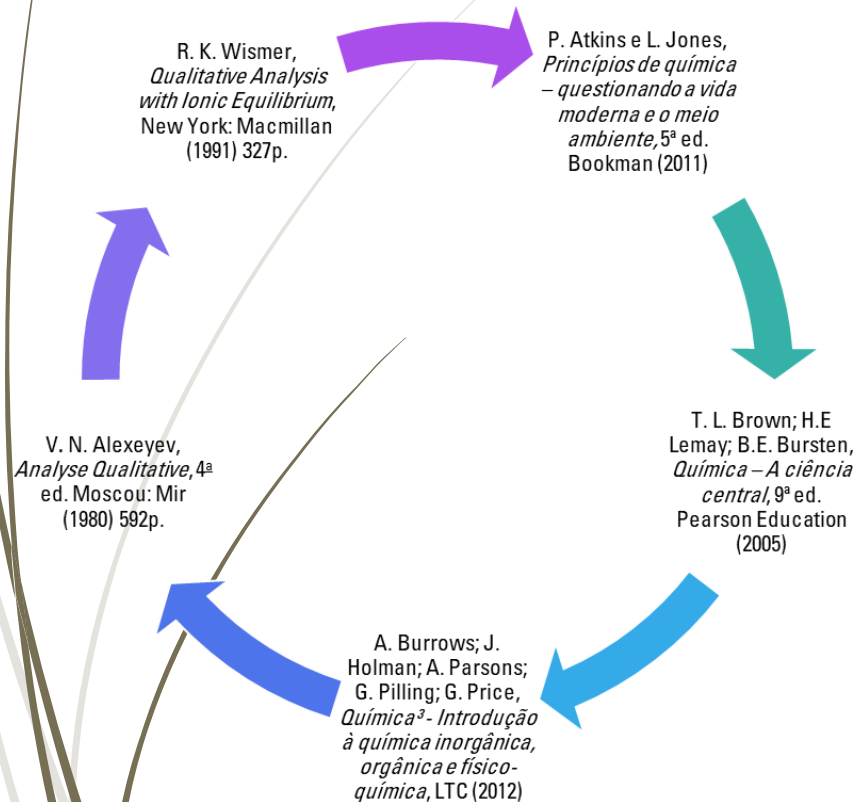
Monitores Graduação:

Luna dos Santos - 1901.santos@usp.br

Flora Pinheiro Cauli Carvalho: cauli_2004@usp.br

Monitores Pós-Graduação:

Eleilton da Silva: eleilton.eds@usp.br



• Bibliografia recomendada

- **A.** I. Vogel, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, 7ª ed. London: Longman (1996)
- **N.** Baccan; O.S. Godinho; L.M. Aleixo, *Introdução à Semimicroanálise Qualitativa*, 7ª ed. Campinas: ed. UNICAMP (1997)
- **H.** E. Toma, *Coleção de Química Conceitual Volume 2: Energia, Estados e Transformações Químicas*, 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher (2013)
- **O.** F. 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)

Critério de avaliação

ML = média aritmética de 3 Análises e 2 Testes $MP = (P1+P2)/2$

MP = Média das Provas Teóricas e ML= Média de Laboratório

$MF = (MP \times ML)^{1/2}$, se $MP \geq 4,0$. Se $MP < 4,0$, então $MF = MP$

Avisos

- Não haverá prova substitutiva! Entretanto, o aluno que por motivos de saúde não comparecer a uma das provas teóricas, poderá realizar uma prova substitutiva mediante apresentação de atestado médico.
- Não haverá substituição das atividades de laboratório.

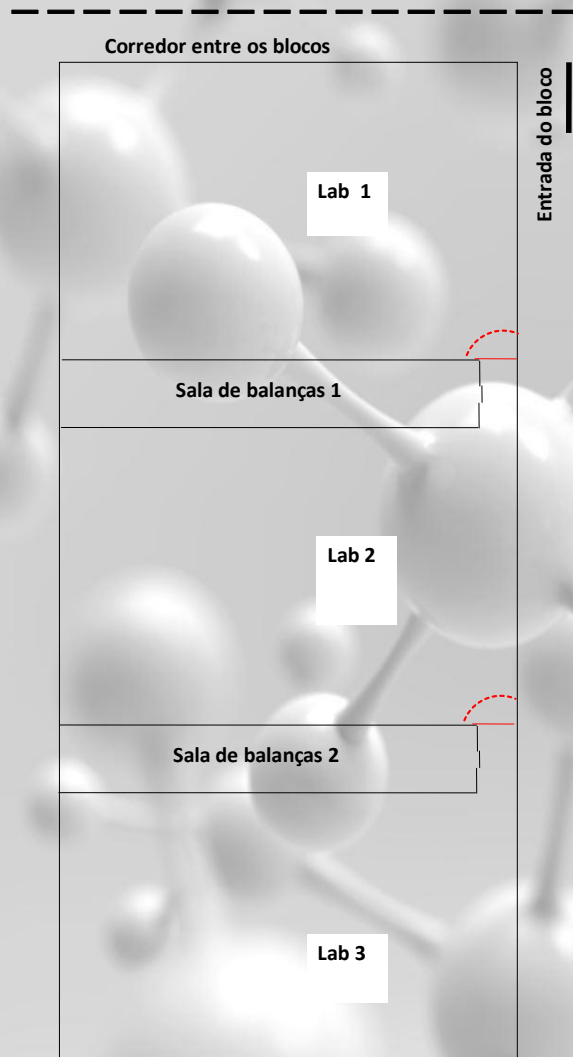


Figura 4. Ilustração dos Laboratórios Química Analítica.

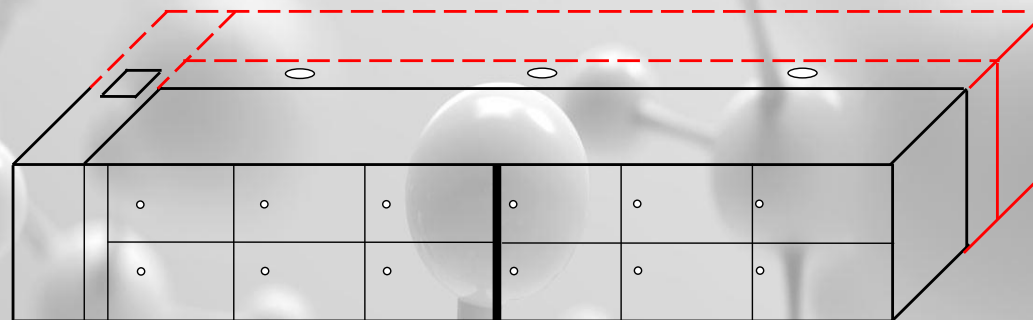


Figura 5. Ilustração de uma bancada dupla (central) existente nos Laboratórios Química Analítica.

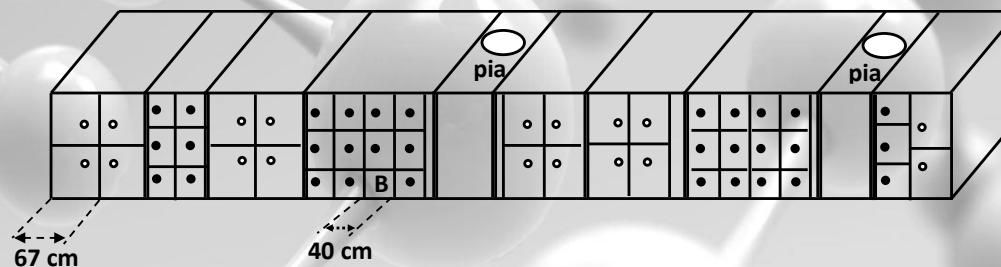


Figura 6. Ilustração de uma bancada lateral (ao lado das janelas) nos Laboratórios Química Analítica.



Foto 1. Ilustração de um dos laboratórios de Química Analítica.

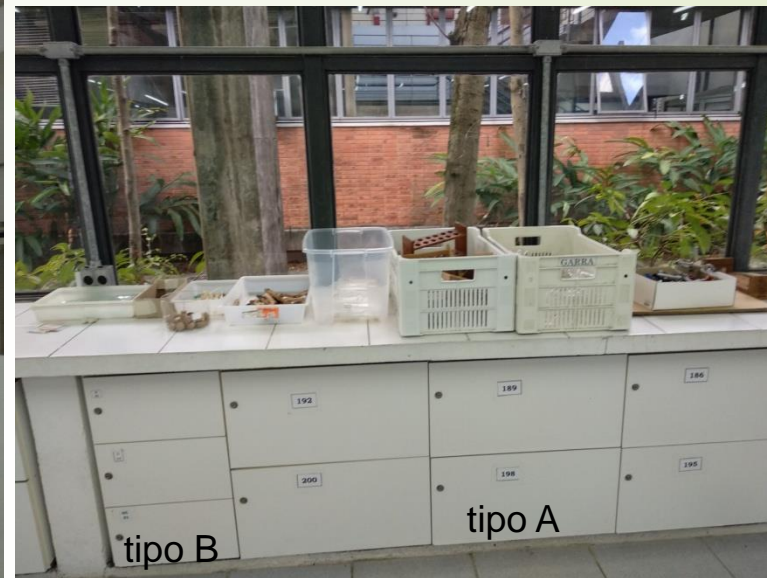


Foto 2. Ilustração da bancada lateral com armários do tipo A e do tipo B.

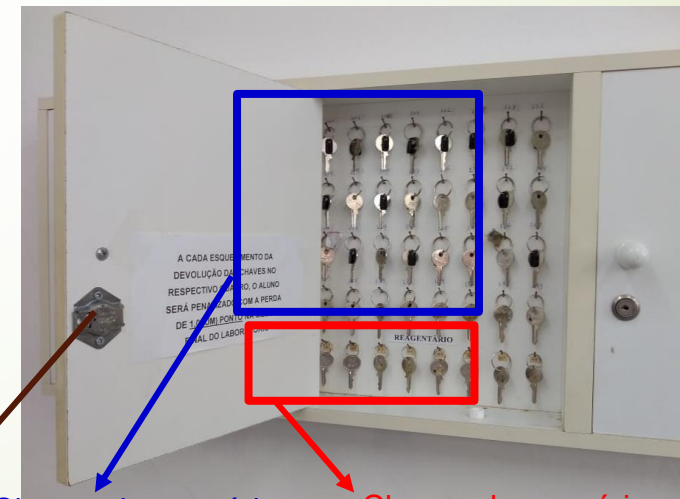


Figura 3. ilustração do armário tipo A com os materiais de apoio: (a) semi-aberto; (b) aberto



Foto 4. Ilustração do quadro das chaves dos armários.

Ao final da aula o quadro deverá estar completo.



Chaves dos armários com material de laboratório.

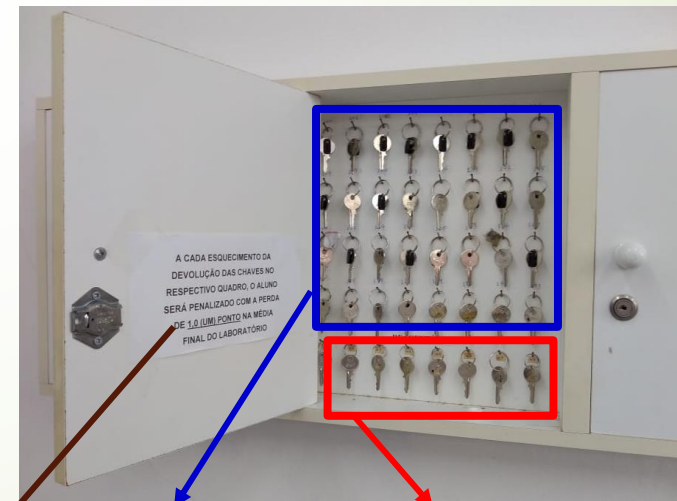
Chaves dos armários dos reagentários



Figura 6. ilustração do armário tipo A com os materiais de apoio: (a) semi-aberto; (b) aberto



Figura 5. Ilustração do quadro das chaves dos armários.



Chaves dos armários com material de laboratório.

Chaves dos armários dos reagentários

Ao final da aula o quadro deverá estar completo.



Foto 6. (a) Ilustração da caixa plástica de reagentes Especiais comuns de bancada. (b) Ilustração ampliada da caixa de plástica de reagentes Especiais comuns de bancada.



Foto 7. Ilustração dos reagentes no interior da capela.

Esse KIT REAGENTÁRIO deve ser guardado num armário TIPO B (Bancadas laterais). O primeiro aluno da bancada simples que chegar para a aula retira o KIT do armário, conforme indicação na lista de presença (**Por exemplo, bancada 2: reagentário N02**). O último aluno da bancada simples ao ir embora, no final da aula, deve guardar esse KIT REAGENTÁRIO no respectivo armário, trancá-lo e devolver a chave no quadro. A Foto 7 ilustra o armário Tipo B com o KIT REAGENTÁRIO e a Foto 8 ilustra o KIT REAGENTÁRIO



Foto 8. Ilustração do armário Tipo B com o KIT REAGENTÁRIO.



Foto 9. Ilustração do KIT REAGENTÁRIO (N02).

Caso seja necessário reencher algum frasco do KIT, nas prateleiras do fundo dos LAB. 1 e LAB. 3 há frascos de um litro com as respectivas soluções. Se as soluções dos frascos estoque terminarem, leve o frasco estoque para a sala dos técnicos e solicite a reposição da solução. A Figura 12 (a) ilustra estas prateleiras e a Figura 12 (b) ilustra alguns dos frascos das soluções estoques do KIT REAGENTÁRIO.



Foto 10 (a). ilustração das prateleiras com os frascos das soluções estoques do KIT REAGENTÁRIO.



Foto 10 (b). Frascos das soluções estoques do KIT REAGENTÁRIO.



Foto 11 (a). ilustração das prateleiras com os frascos das soluções estoques e frascos com reagentes solidos.



Foto 11 (b). ilustração de alguns frascos com reagentes solidos.

e) A Tabela 6 lista os reagentes inflamáveis, comum aos três laboratórios, que estão dispostos na capela da sala dos técnicos Esses reagentes devem ser utilizados neste local. A Figura 15 ilustra a sala dos técnicos e a Figura 16 ilustra a capela com os reagentes inflamáveis.



Foto 12 A. Ilustração da sala dos técnicos

TABELA 6. REAGENTES INFLAMÁVEIS – CAPELA DA SALA DOS TÉCNICOS.

(USAR NA PRÓPRIA SALA DOS TÉCNICOS)

Nº	Nome	cor da substância sólida	Fórmula
1	Clorofórmio		
2	Éter etílico		
3	Acetona		
4	Álcool etílico		

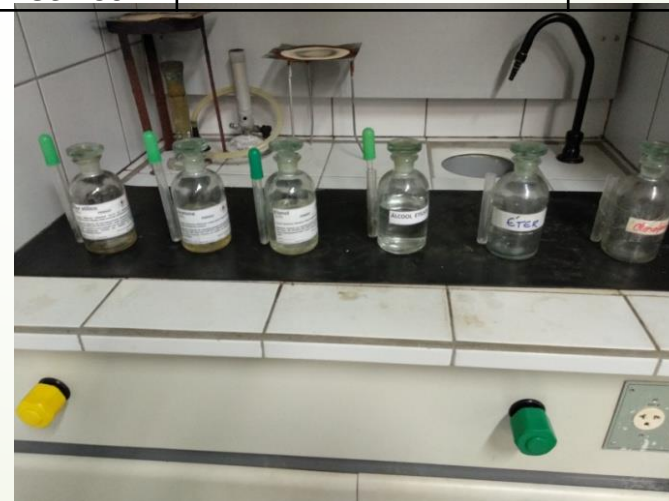
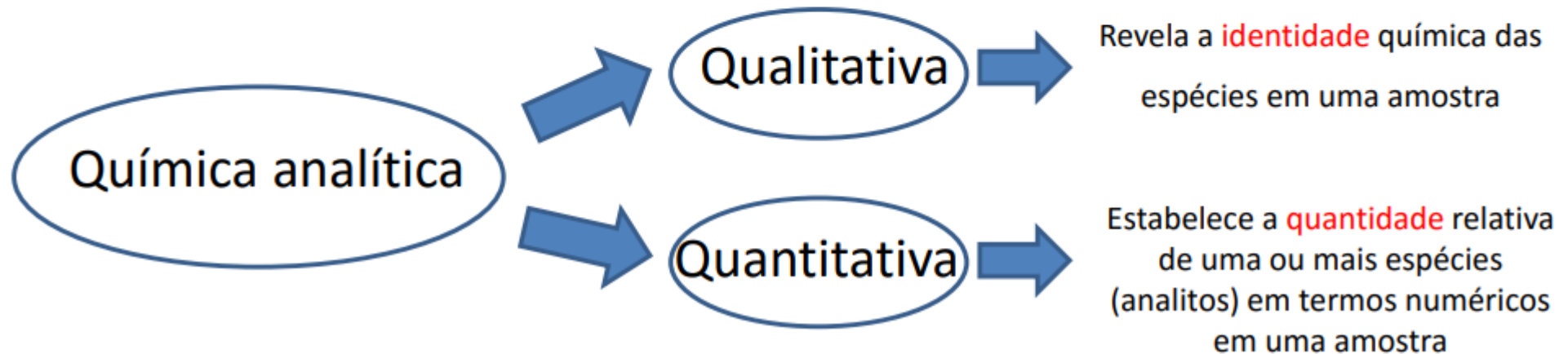


Foto 12 B. Ilustração da capela sala dos técnicos e frascos de reagentes inflamáveis.

QUÍMICA ANALÍTICA

Química Analítica é o ramo da química que envolve a separação, identificação e determinação das quantidades relativas dos componentes de uma amostra.

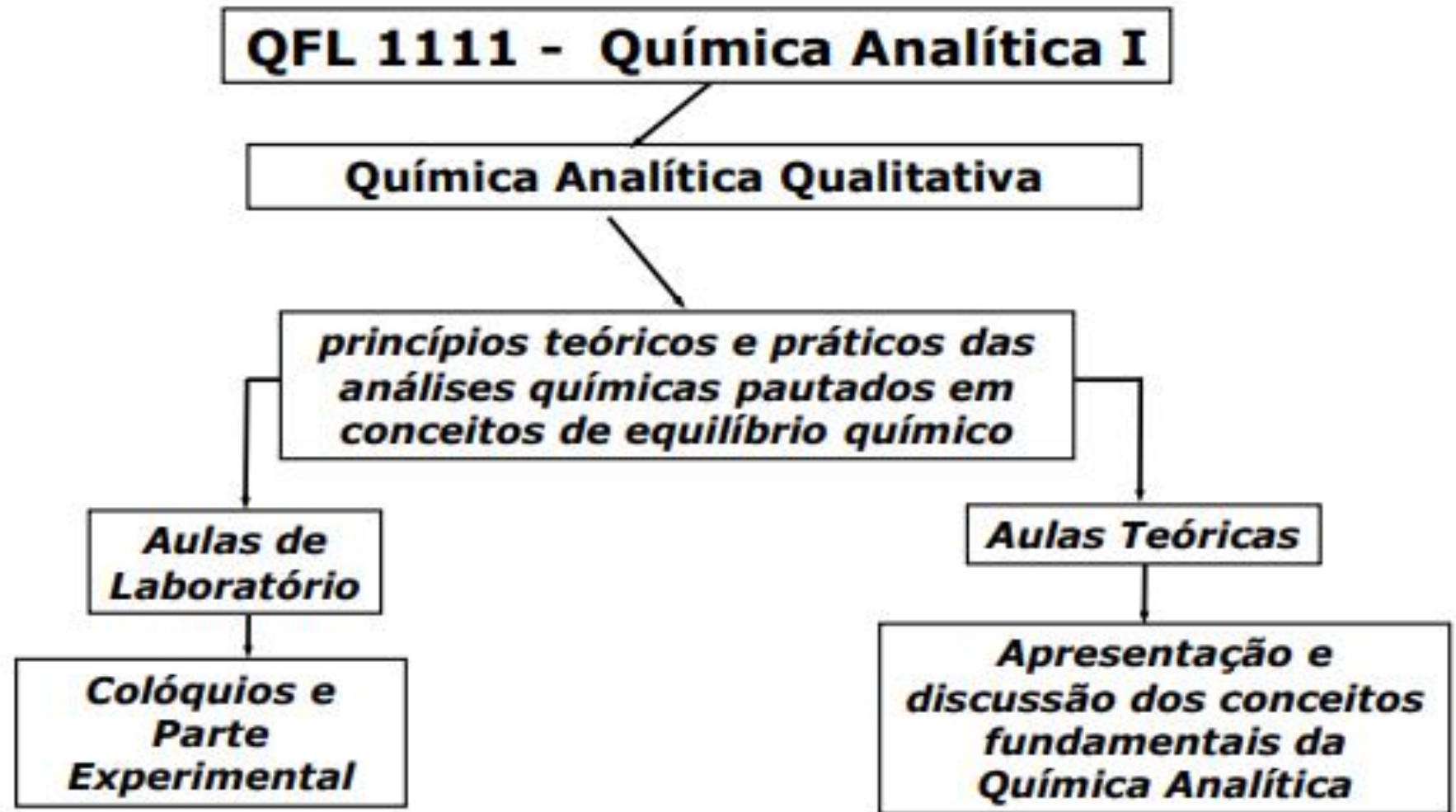


MÉTODO ANALÍTICO

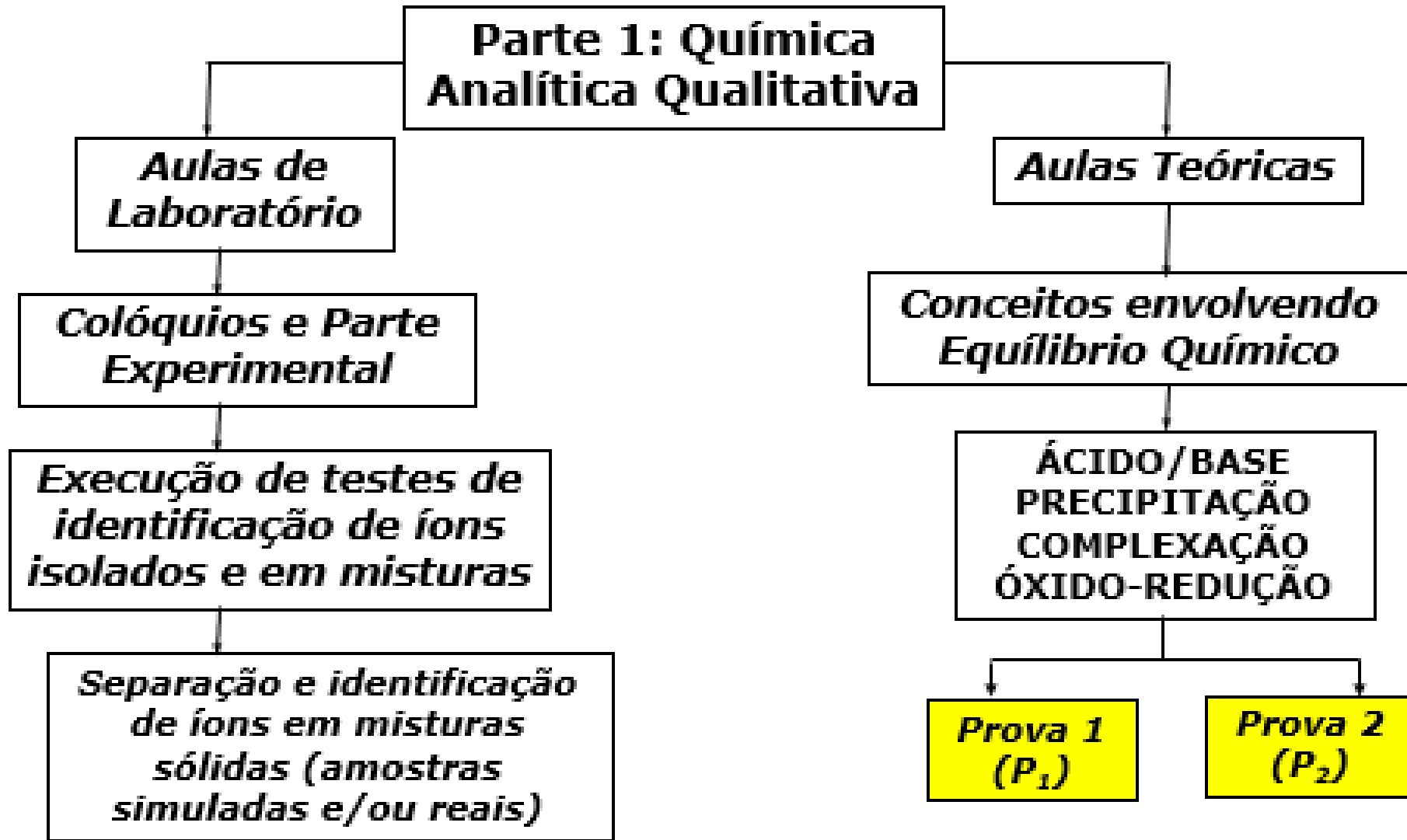
18



<https://www2.ufjf.br/nupis//files/2016/08/Aula-1-solu%C3%A7%C3%B5es-e-c%C3%A1lculos-de-concentra%C3%A7%C3%B5es.pdf>



Fluxograma 1. Apresentação geral da disciplina QFL1111 e como será ministrada



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.

Cronograma e Roteiro disponíveis no Moodle



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

QFL 1111 – Química Analítica I

Química – Integral

GUIA DE LABORATÓRIO

2º semestre de 2023

Para efetuar reações envolvendo **cátions**:

Deve-se utilizar **sais de cloreto ou nitrato**

Para efetuar reações envolvendo **ânions**:

Deve-se utilizar **sais de sódio ou potássio.**

Alguns termos importantes

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

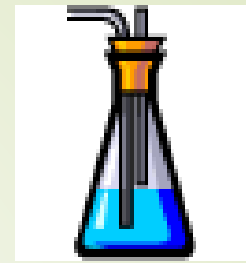
Teste ou reação seletiva: testes ou reações ocorrem com várias outras substâncias além do analito, mas com algum grau de preferência para a substância de interesse (analito), ou seja o teste é seletivo para o analito

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

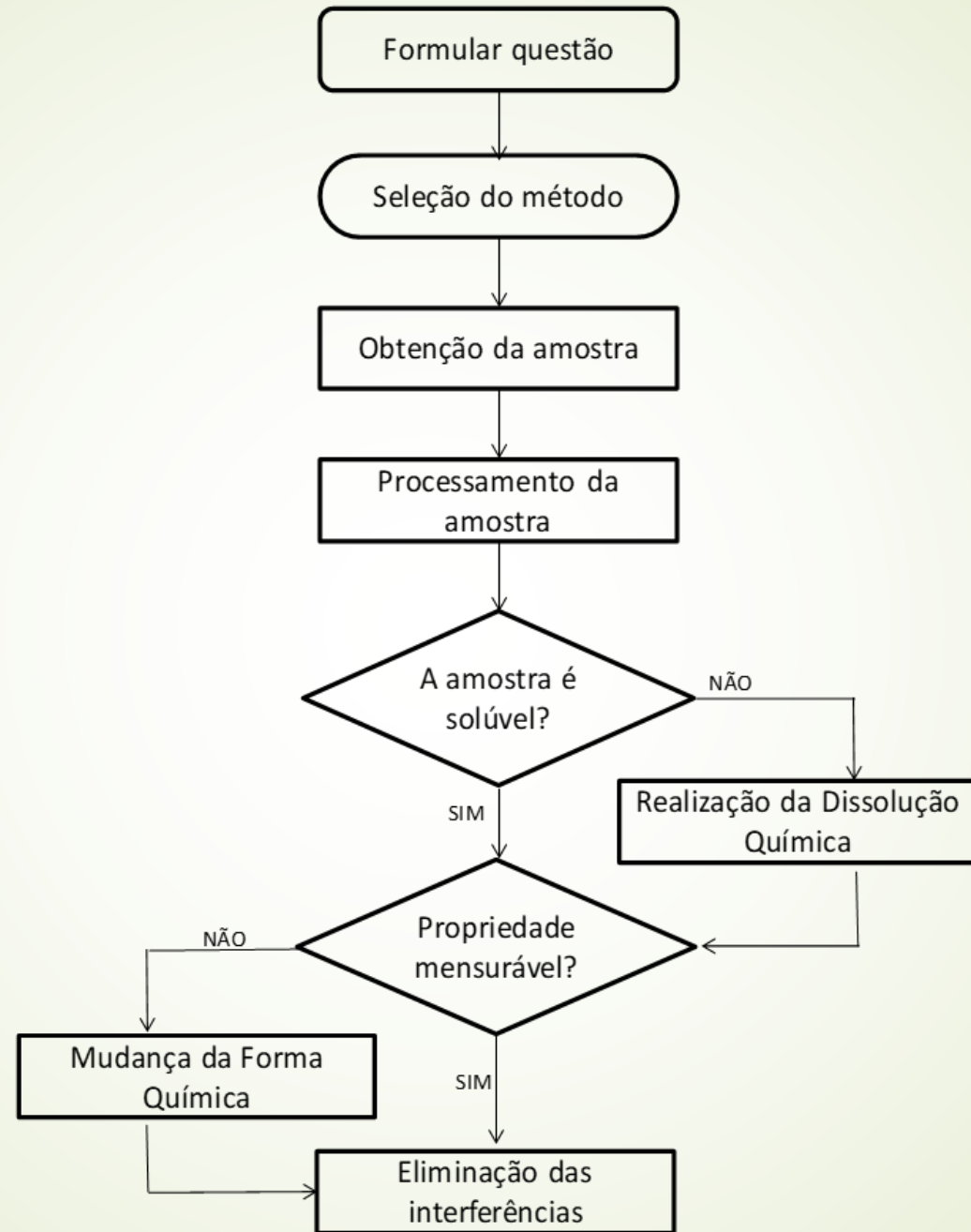
↗ tamanho (rochas da lua, fios de cabelo, μg enzima)

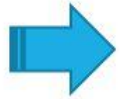
↘ concentração do analito = massa analito/massa amostra

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/resource/view.php?id=242963>

5





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:

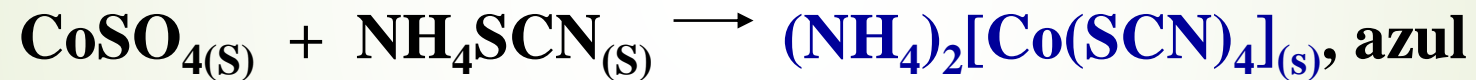
TESTES E REAÇÕES ANALÍTICAS

Via “seca”:

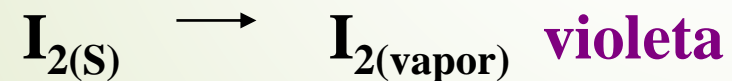
✓ coloração da chama. Ex.: Na⁺ (amarela)



✓ triturar amostra com reativo sólido:



✓ aquecimento:



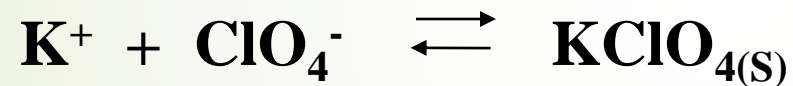
TESTES E REAÇÕES ANALÍTICAS

Via “úmida”:

- ✓ mudança de cor:



- ✓ precipitação/dissolução:



- ✓ despreendimento de gases:



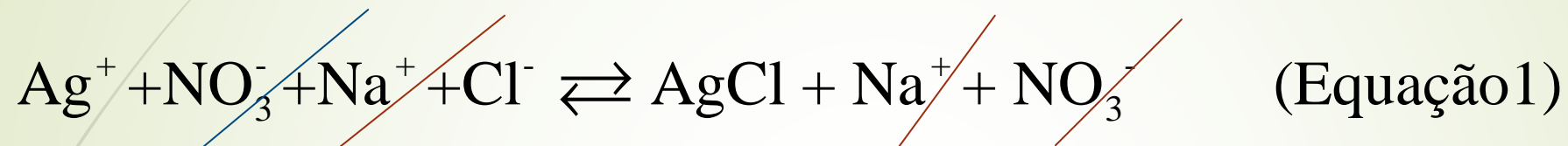
Dissolução $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ **Dissociação**

Dissolução: Solubilização de um sólido em Água

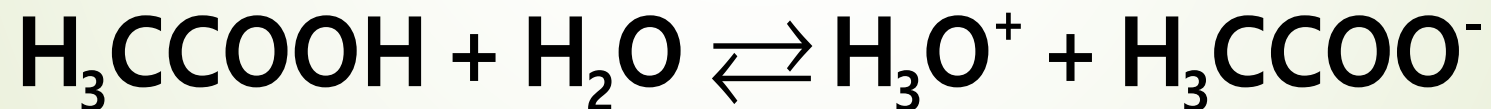
**Diluição: Adição de uma solução (líquida)
à outra solução (líquida)**



As reações devem ser escritas na forma iônica!!!

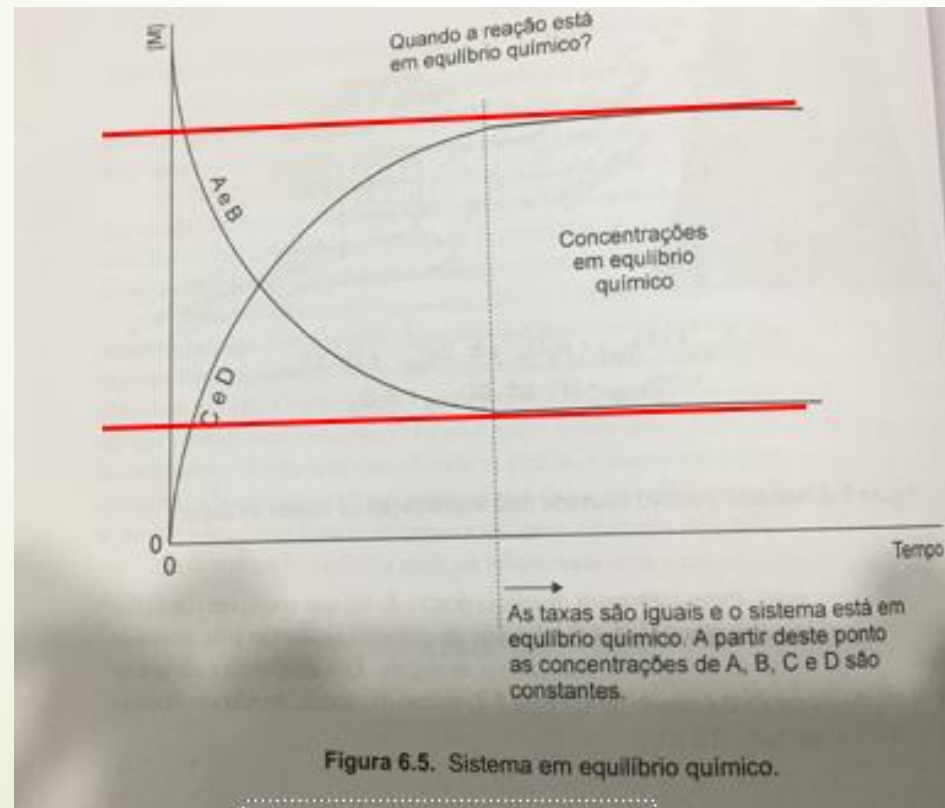
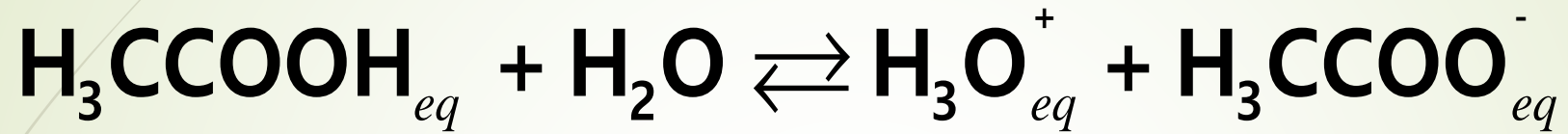


$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$ → → Equação (1) escrita na forma iônica



Eletrólito Forte em água (NaCl) = se dissocia

Eletrólito fraco em água = se ioniza



14/08/2023

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

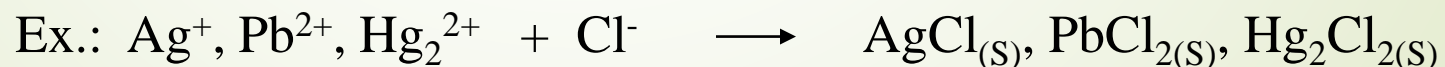
Especificidade

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.



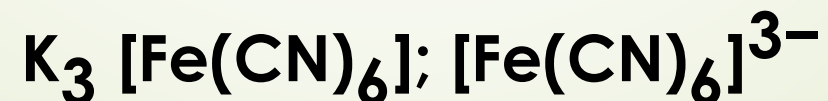
Normalmente, independentemente de se usar um método clássico ou instrumental de análise, as Reações Químicas envolvem:

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.





- **Tópicos a serem abordados na aula de hoje:**

- **Acidez da água pura**
- **Como a adição de ácidos e bases alteram equilíbrio de ionização da água**
- **A condição de equilíbrio, constantes de equilíbrio**
- **Escala operacional de pH**
- **Como a dissolução de sais inerte e não inertes alteram o equilíbrio de ionização da água**
- **Efeito do íon comum ao equilíbrio**

**Arrhenius, Svante
(Suécia)**

Teoria de Arrhenius

**Brønsted, Johannes Nicolaus
(Dinamarca) 1923**

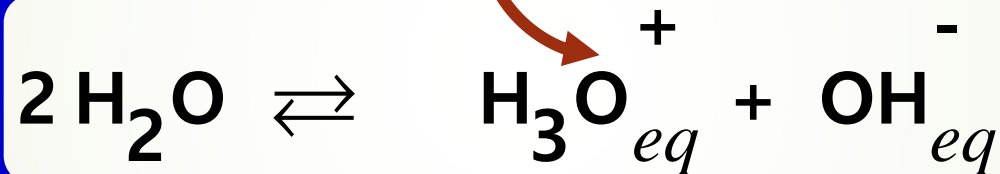
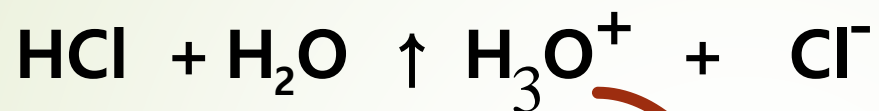
Teoria de Brønsted-Lowry

**Lowry, Thomas Martin
(Inglaterra 1923)**

**Lewis, Gilbert Newton
(EUA 1916)**

Teoria de Lewis

Via de regra: ao se diluir **ácidos Fortes e concentrados** em água, adiciona-se ácido sobre a água, sempre!!!



$$[\text{H}_3\text{O}^+] \lllll 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$[\text{OH}^-] \lllll 10^{-7} \text{ mol / L}$$

Água Pura

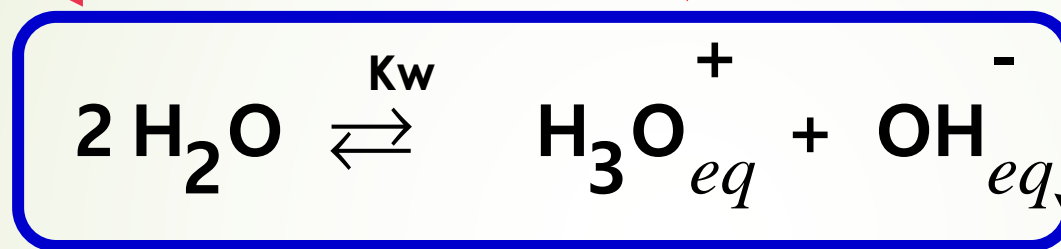
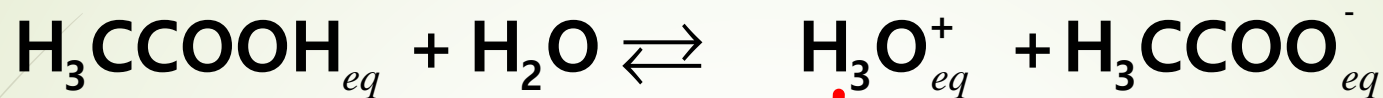
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol / L}$$

Ácidos Fracos diluídos em água

Inibição do equilíbrio de ionização da água

Efeito do íon comum sobre o equilíbrio



$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$p = -\log$$

Água pura

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$pK_w = -\log[\text{H}^+] \times -\log[\text{OH}^-] = pK_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Bases fortes dissolvidas em água, NaOH

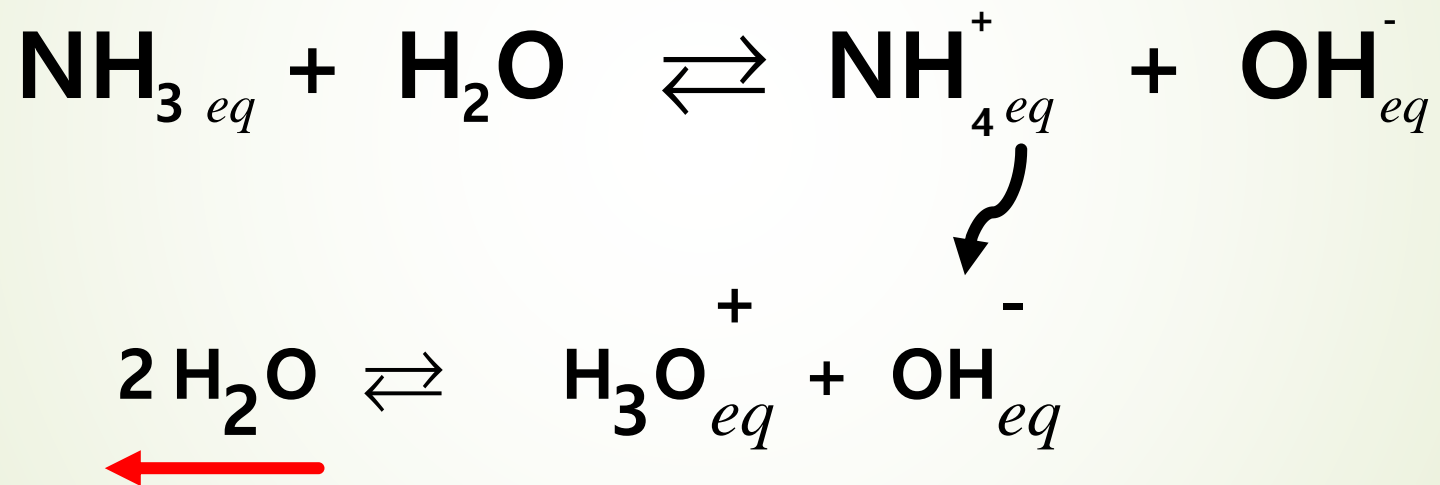
NaOH em água : $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$



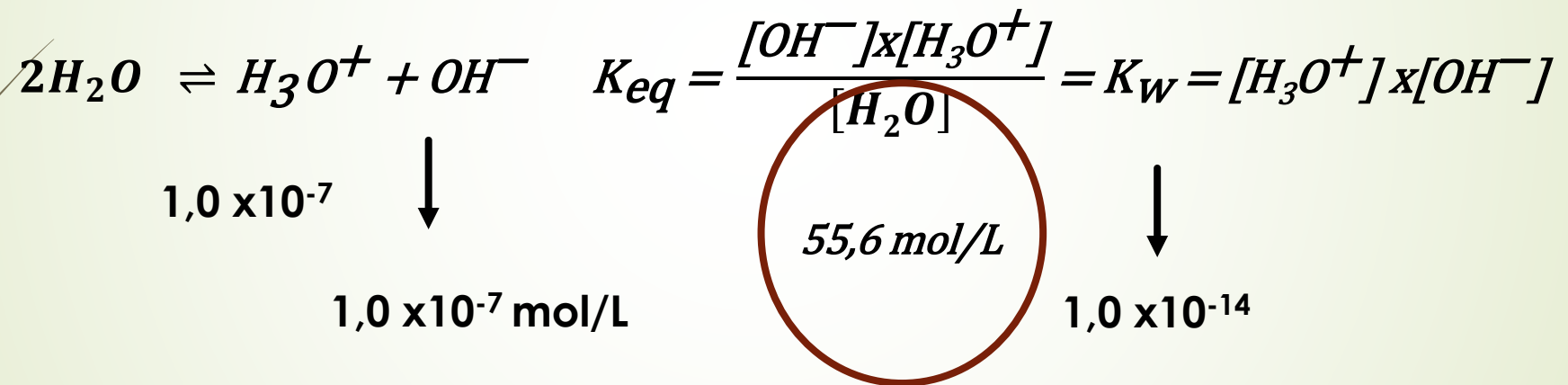
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \lllll 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$[\text{OH}^-] \lllll 10^{-7} \text{ mol / L}$$

Bases fracas diluídas em água



Equilíbrio iônico da água



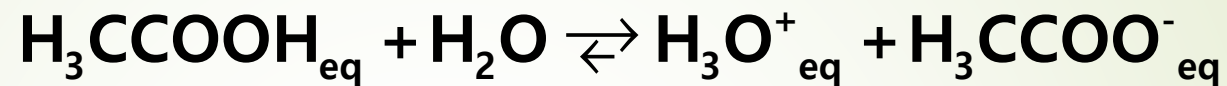
Qual a concentração de H₂O em 1 Litro de água????

m H₂O = 1000 g; considerando a densidade da água como 1,0 g/mL

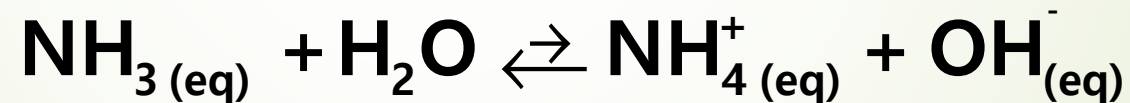
MM H₂O = 18,0 g/mol; V = 1,0 L

$$C \text{ (mol/L)} = \frac{1000g}{18 \text{ (g/mol)} \times 1,0L} = 55,6 \text{ mol/L}$$

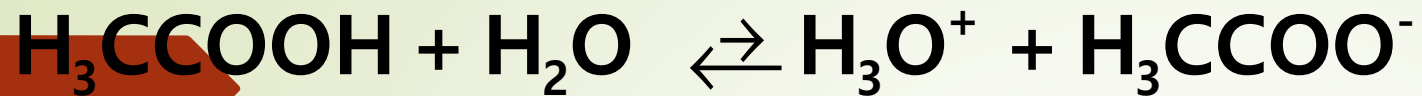
Em água pura



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]_{\text{eq}}}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_{(\text{eq})} \times [\text{OH}^-]_{(\text{eq})}}{[\text{NH}_3]_{(\text{eq})}}$$



$C_{\text{ácido}}$

0

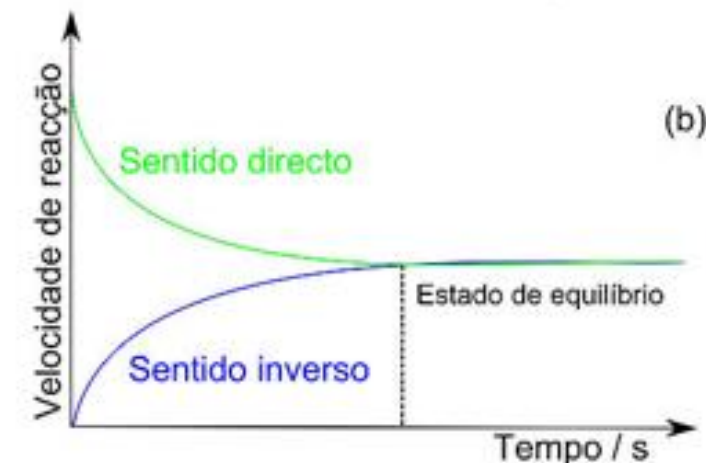
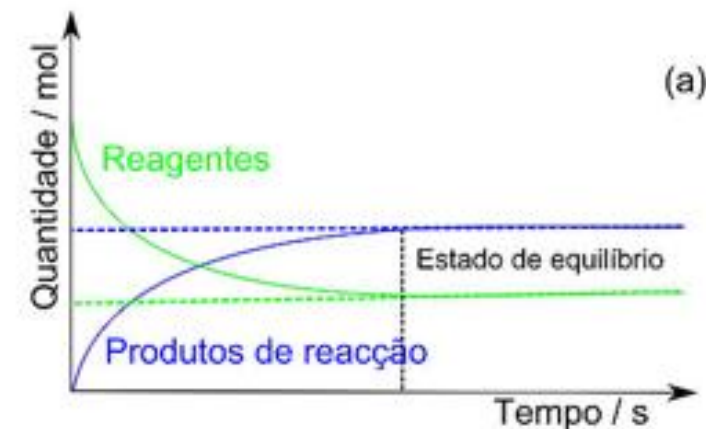
0

Equilíbrio: $(C_{\text{ácido}} - X)$

X

X

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]_{\text{eq}}}{(C_{\text{ácido}} - X)_{\text{eq}}}$$



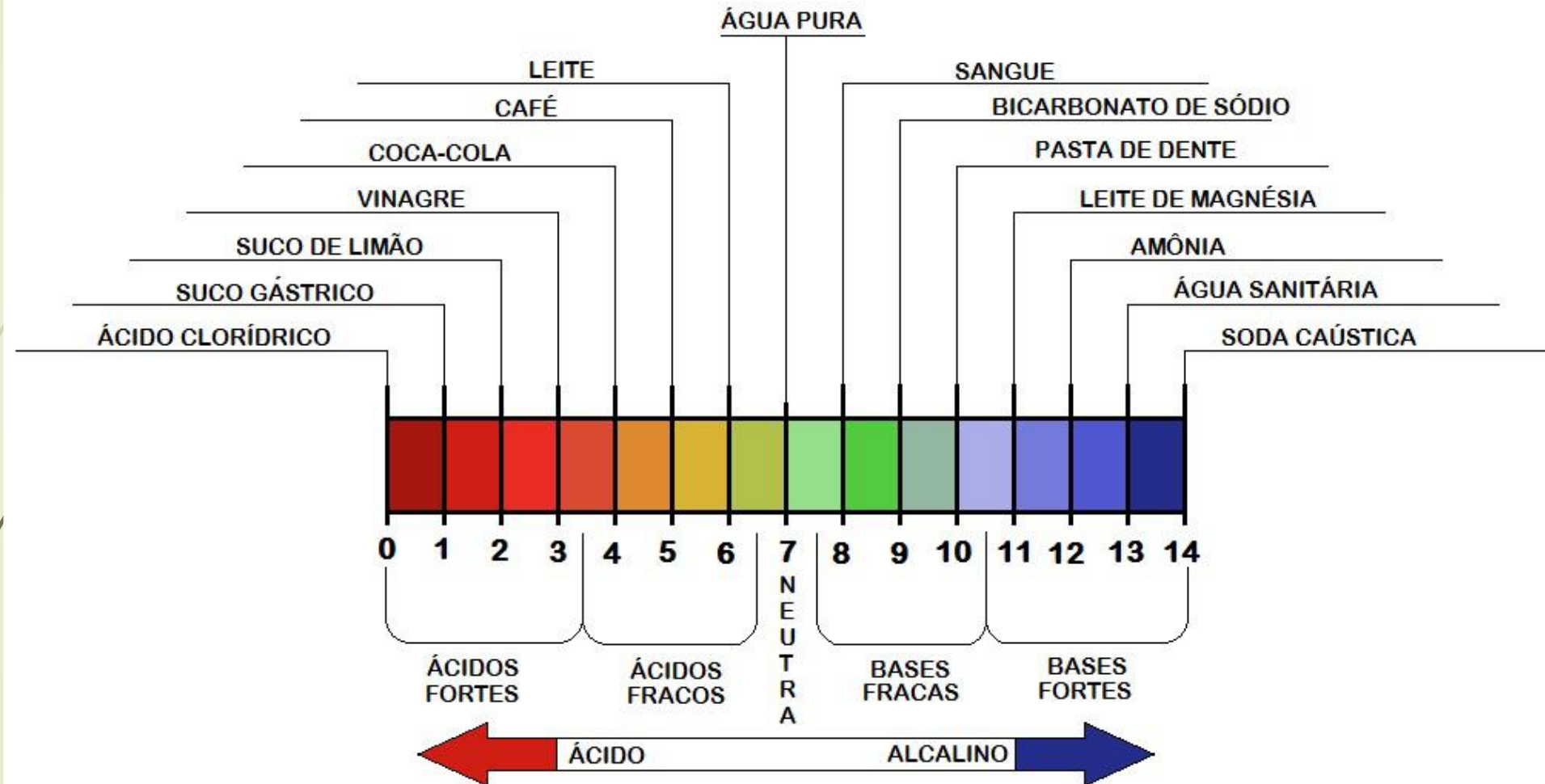
Para preparar o tampão, é preciso adicionar H_3CCOONa à solução de H_3CCOOH

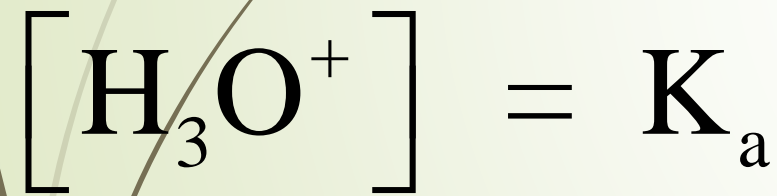
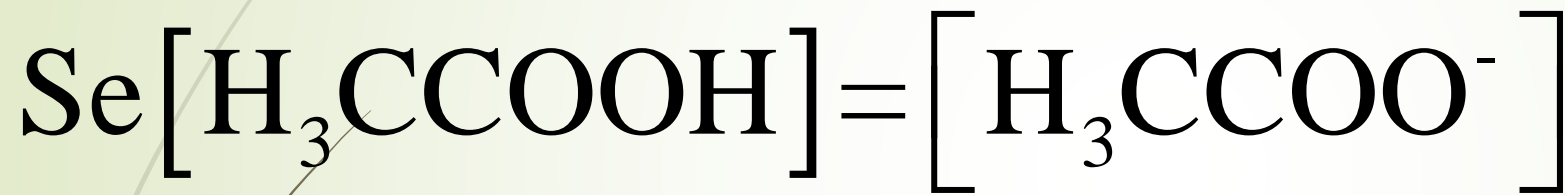
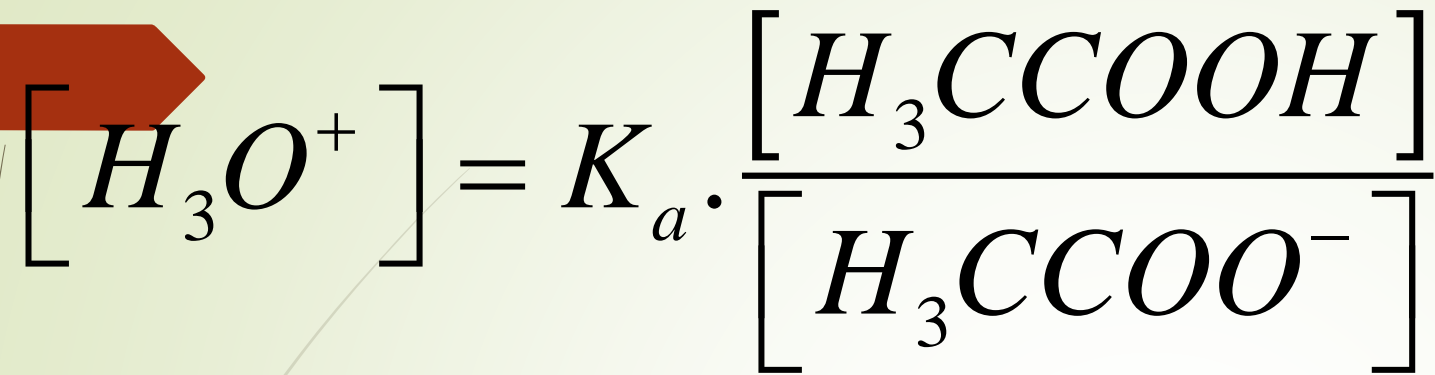
Escala operacional de pH em forma logarítmica

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

$$pK_w = 14 = pH + pOH$$

ESCALA de pH





$$-\log [H_3O^+]_{eq} = pH = pK_a$$

Definição de pKa

pH onde existe 50% do ácido protonado e 50% do ácido na forma desprotonada (sal)!!!

Quem não souber em
que meio deve ser
executada uma
reação e porque esse
meio deve ser
utilizado, terá sérios
problemas para
interpretar os
resultados

pH

Em um dia de análise:
Quem ficar apenas
contando gotinhas de
ácido ou base, ao
invés de medir o pH
experimentalmente,
sai do nada para lugar
nenhum!!!!

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Exercícios

1- Calcular o pH de 100mL de solução 0,20 mol/L de Na_2CO_3

Dados: K_{a1} do $\text{H}_2\text{CO}_3 = 4,4 \times 10^{-7}$ e K_{a2} do $\text{H}_2\text{CO}_3 = 5,6 \times 10^{-11}$

2 – Calcular o pH de 100mL de solução 0,20M de H_3CCOOH

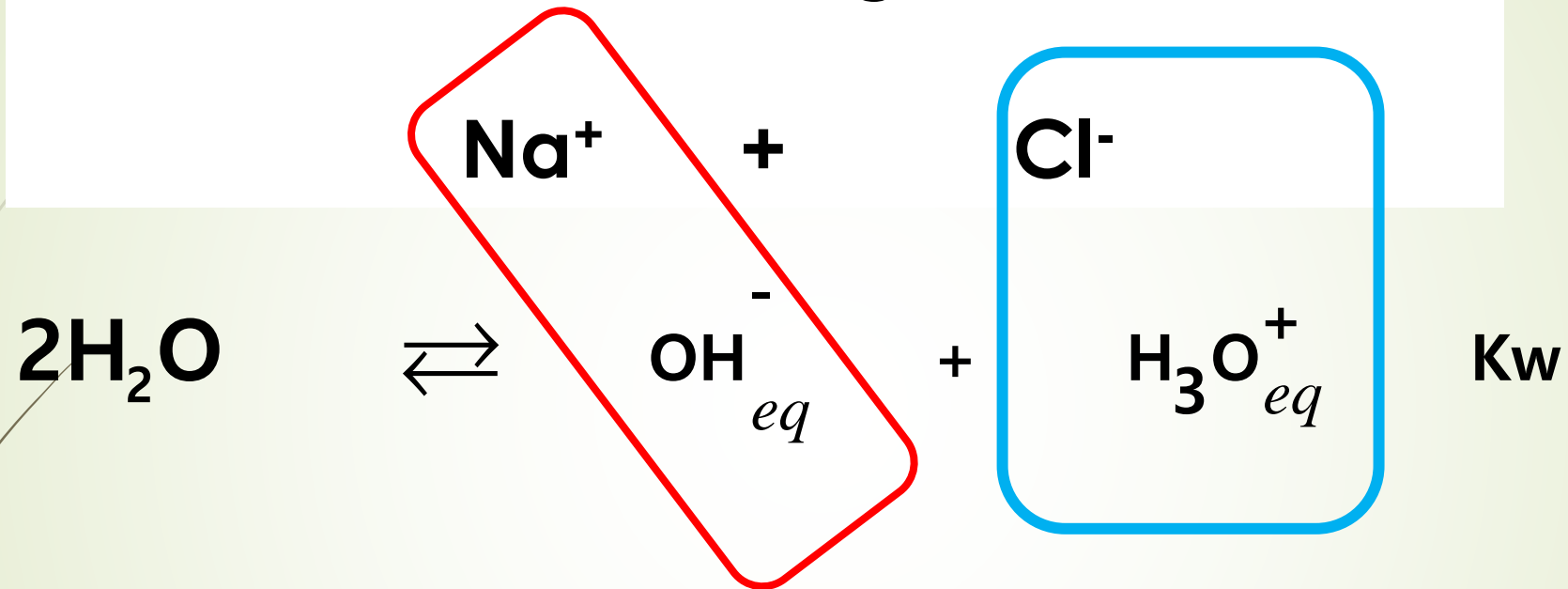
Dados: K_a do $\text{H}_3\text{CCOOH} = 1,75 \times 10^{-5}$

3 - Calcular o pH de 100mL de solução 0,20M de $\text{H}_3\text{CCOONH}_4$

Dados: K_a do $\text{H}_3\text{CCOOH} = 1,75 \times 10^{-5}$ e K_b do $\text{NH}_4\text{OH} = 1,75 \times 10^{-5}$

CONCEITO DE HIDRÓLISE

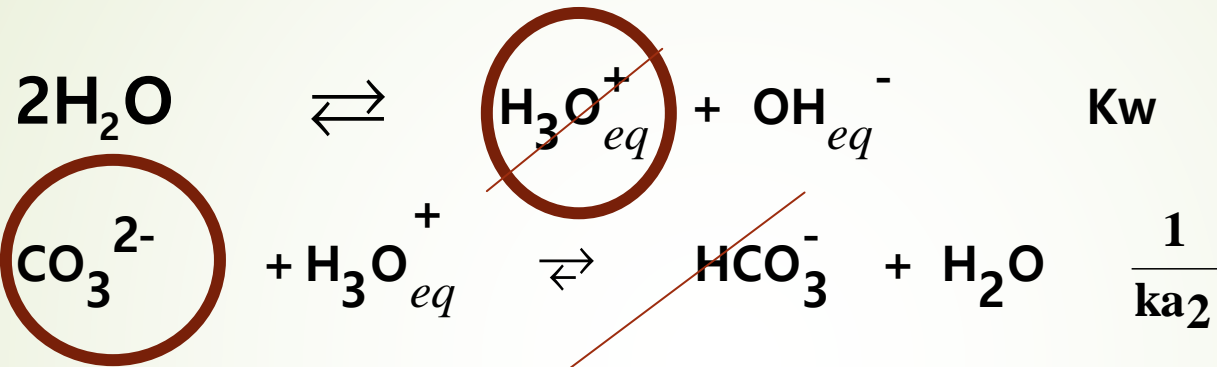
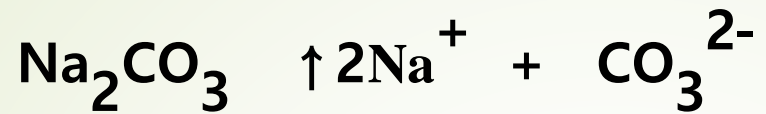
Sal inerte em água: NaCl



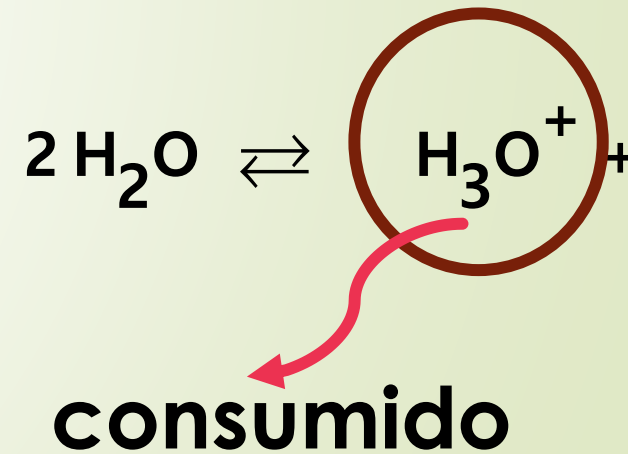
Dissolução de sal inerte em H₂O não altera o pH da água

pH da água pura = 7,0

Sal inerte em água **NÃO** inerte em água: Na₂CO₃



pH > 7

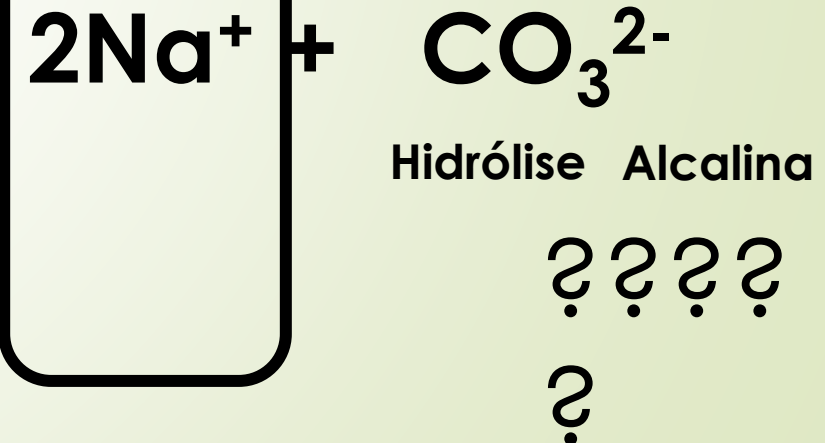


Vai haver hidrólise do ânion CO_3^{2-} quando a solução é alcalina?
Quem vai definir o pH do meio?

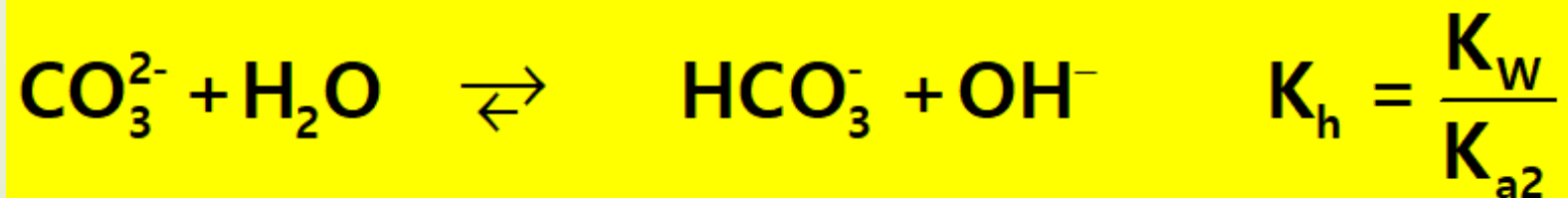
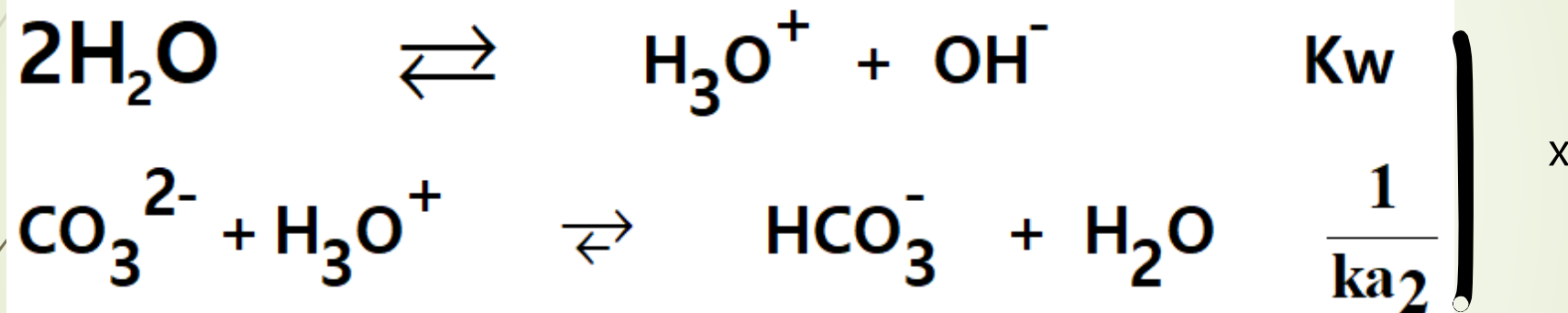
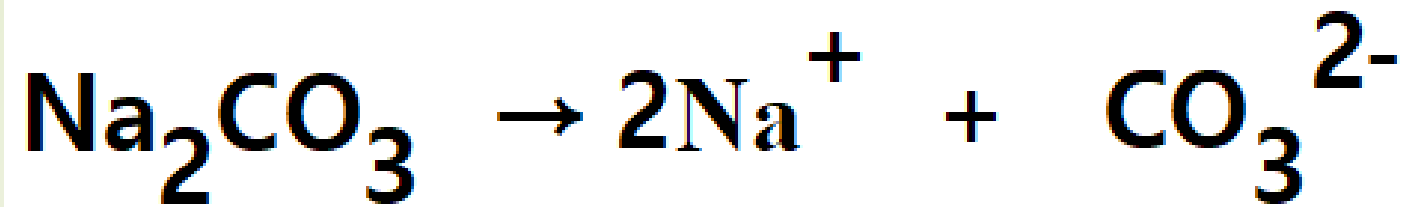


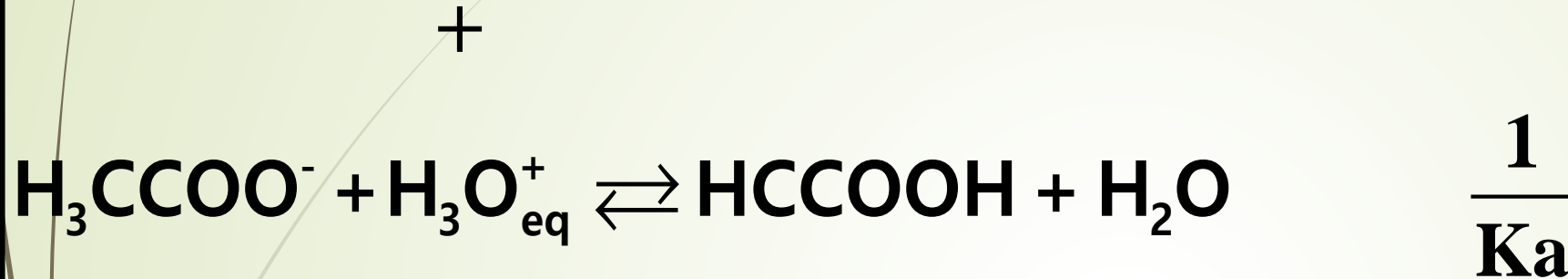
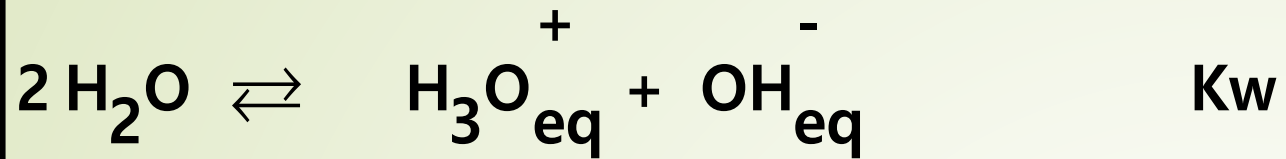
NaOH 0,5M

Na_2CO_3 0,01M:



HIDRÓLISE DE UM SAL DERIVADO DE ÁCIDO FRACO





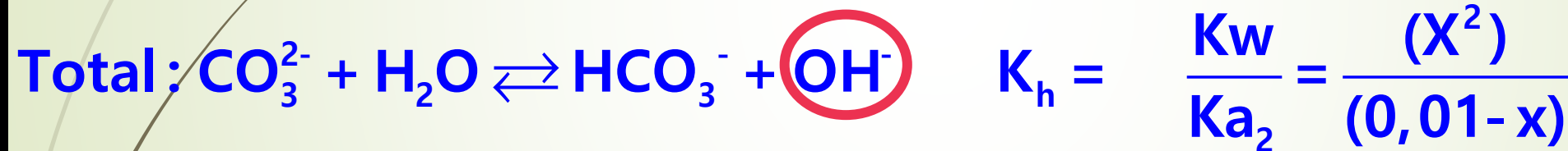
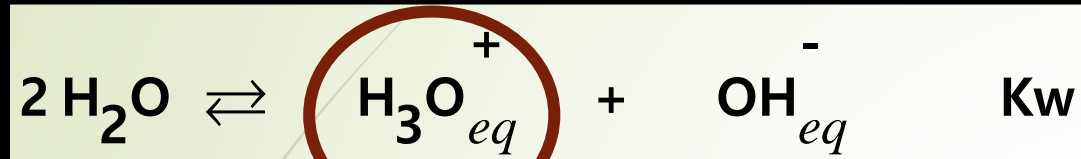
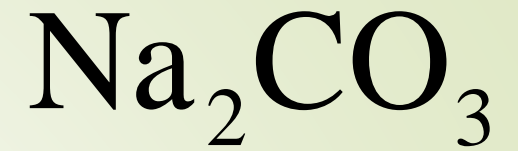
0,01

0 0

0,01-x

x x

Sal **NÃO** INERTE em água

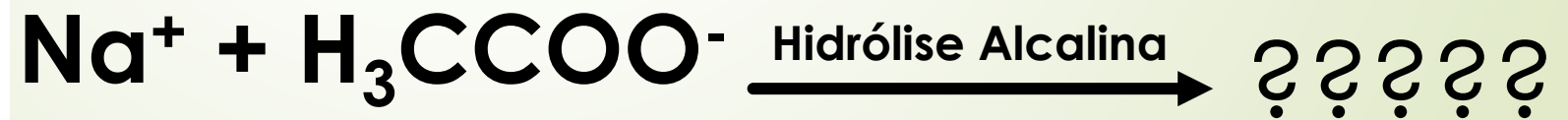
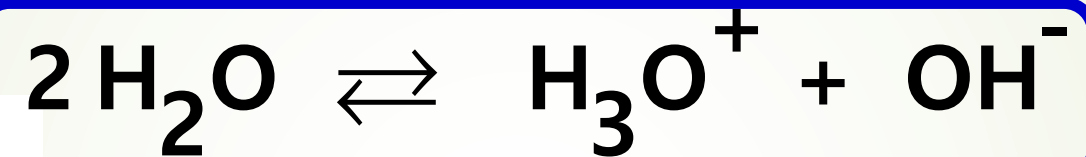


0,01	0	0
0,01-x	x	x

Sobrará OH^- em relação à água pura, $\text{pH} > 7$

Vai haver hidrólise do ânion H_3CCOO^- quando a solução estiver acidificada?

Quem vai definir o pH do meio?





NaOH

Produto é $\text{H}_3\text{CCOO}^- \text{Na}^+$

**H_3CCOOH + indicador =
Fenolftaleína**

**Início da titulação o meio é
ácido e o indicador é incolor**