

Fundamentos
de Química
Experimental

Mauricio Gomes Constantino
Gil Valdo José da Silva
Paulo Marcos Donato

Autores:

Mauricio Gomes Constantino

Professor Associado do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo

Gil Valdo José da Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo

Paulo Marcos Donate

Professor Associado do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo

Agradecimentos

Os autores agradecem a todos os colegas, professores do Departamento e ex-docentes do curso, que prestaram inestimável colaboração para elaborar e garantir a qualidade do texto.

Prefácio

Este texto é o conteúdo de um curso com o mesmo título, ministrado a estudantes do primeiro ano do curso de Química em nosso Departamento. Trata-se de um curso teórico e prático de Química Experimental, onde o objetivo principal é ensinar ao estudante os princípios e técnicas do trabalho experimental em Química, com ênfase nos aspectos científicos mas sem perder de vista a objetividade e eficiência das técnicas.

O texto é dividido em 16 “Experimentos” e organizado de forma a produzir uma seqüência apropriada para o aprendizado dos *métodos experimentais*; esta seqüência difere muito das seqüências geralmente preferidas pelos professores para ensinar os aspectos teóricos da Química. Por isso nosso texto traz, antes de cada experimento, uma fundamentação teórica adequada para a boa compreensão do experimento propriamente dito; atinge-se assim uma eficiência muito maior na consecução dos objetivos pretendidos, e o curso fica independente dos cursos teóricos, removendo o caráter meramente ilustrativo associado a muitos cursos experimentais, caráter este que muitas vezes tende a sugerir, na mente do estudante, uma errônea diminuição da importância da experimentação em uma Ciência como a Química.

Textos de Química Experimental são, comumente, coleções de grande número de experimentos, em grande variedade, presumivelmente para oferecer ao professor uma ampla possibilidade de escolha de experimentos que sejam adequados a seus objetivos específicos. Este não é, e nem poderia ser, o caso aqui. A fundamentação teórica que acompanha os experimentos associa-os uns aos outros para ajudar tanto na fixação do conhecimento adquirido quanto na compreensão do conjunto dos fenômenos e técnicas. Não é possível, num texto com essa natureza, oferecer alternativas sem causar grande confusão. Um professor que queira utilizar parte do texto e substituir outra parte para atender a seus objetivos específicos deverá elaborar, para maior eficiência, textos apropriados para as substituições.

Em suma, este texto oferece um conjunto completo e relativamente fechado de experimentos, destinados a dar ao estudante um conhecimento básico sobre os métodos experimentais praticados nas várias áreas da Química. Tendo aprendido este conteúdo, o estudante estará preparado para aproveitar muito melhor seus futuros cursos das áreas clássicas da Química, e para desfazer em sua mente as fronteiras tão artificiais que existem entre essas áreas e que tanto prejudicam a verdadeira compreensão da Química.

Os autores

Índice Geral

	Página
Experimento 1: Introdução ao Laboratório Químico	1
1. Introdução	
2. O método científico em ciências experimentais	
Experimento (a): as “caixas pretas”	
3. Erros de medida – Algarismos significativos	
Algarismos significativos	
Operações aritméticas com resultados experimentais	
Instrumentos de medida	
Experimento (b): medidas experimentais	
4. Segurança no laboratório	
Regras para trabalhar em laboratório	
Observações Gerais	
5. Caderno de anotações e relatórios	
Relatórios	
6. Leitura Complementar: precisão, exatidão e erro sistemático	
Experimento 2: Densidade de Líquidos	17
1. Densidade	
2. Limpeza de material volumétrico	
3. Secagem do material volumétrico (após lavar)	
Como secar	
4. Medidas de volumes	
5. Medidas de massa	
6. Medidas de temperatura	
7. Gráficos	
Como traçar bons gráficos	
Inclinação de retas em gráficos de dados experimentais	
8. Parte experimental	
9. Adendo	
Experimento 3: Dissociação Eletrolítica	33
1. Introdução	
2. O experimento	
3. Crioscopia	
4. As técnicas experimentais	
Pipetas	
Escoamento e retenção	
Bureta	
Bico de Bunsen	
5. Parte Experimental	
6. Elaboração dos resultados	
7. Apêndice	

Experimento 4: Técnicas de Volumetria	49
1. Soluções – concentração Conversão de unidades Unidades de concentração menos comuns	
2. Equivalente grama	
3. Análise volumétrica - titulação Exemplo 1 – Ácido forte com base forte Exemplo 2 – Ácido forte com base fraca Padrões primários Como varia o pH durante a titulação	
4. Operação de equipamento volumétrico	
5. Parte experimental	
Experimento 5: pH - Indicadores e Tampões	61
1. Determinação de pH pHmetro Cuidados com o manejo do pHmetro Indicadores	
2. Solução tampão Ácido fraco + sal do ácido Base fraca + sal da base Como calcular o pH da solução tampão	
3. Parte experimental A. Soluções de pH conhecido e indicadores B. Solução tampão C. Determinação do pK de amostra desconhecida	
Experimento 6: Cristalização e Recristalização	77
1. Introdução Solubilidade Equilíbrio dinâmico Curvas de solubilidade Cristalização Separação de misturas e purificação	
2. A teoria da cristalização seletiva Temperatura Quantidade de solvente É possível separar ambos os sólidos em estado puro? 1. Curvas que não se cruzam 2. Curvas que se cruzam	
3. A teoria da recristalização	
4. As técnicas experimentais 4.1. Filtração Lavar o sólido Desligar o sistema de vácuo Transferência eficiente do sólido Secagem do sólido 4.2. Recristalização	
5. Parte experimental 5.1. Cristalização seletiva 5.2. Recristalização do ácido benzóico 5.3. Solubilidade de amostra desconhecida	

Experimento 7: Síntese de Aspirina	95
1. Introdução	
2. Preparações ou sínteses	
a) Solvente	
b) Catalisador	
c) Velocidade das reações	
d) Reações secundárias	
e) Excesso de um reagente	
f) Rendimento	
3. Ponto de fusão	
4. Solubilidade	
5. Técnicas experimentais	
Capilares	
O aparelho	
6. Parte experimental	
6.1. Preparação da aspirina	
6.2. Teste de solubilidade	
6.3. Determinação do ponto de fusão	
6.4. Amostra desconhecida	
Experimento 8: Ponto de Ebulição - Destilação	105
1. Introdução	
2. A teoria da destilação	
Pressão de vapor	
Ponto de ebulição	
Superaquecimento – ebulição tumultuosa	
Destilação fracionada	
Misturas azeotrópicas	
3. Técnicas experimentais	
Destilação simples	
Destilação fracionada	
4. Parte experimental	
Experimento 9: Destilação a Vapor	121
1. Introdução	
2. Teoria da destilação a vapor	
Exemplo 1	
Aspectos práticos da destilação a vapor	
Exemplo 2	
Simplificação dos cálculos	
Exemplo 3	
3. Técnicas experimentais	
Método indireto	
Método direto	
Uso de separadores	
Extração	
Escolha do material a ser destilado	
4. Parte experimental	

Experimento 10: Extração com Solventes e Sublimação	139
1. Introdução	
2. Extração com solventes e lavagem	
Misturas sólidas	
Misturas líquidas	
Extração contínua líquido-líquido	
Misturas gasosas	
Extração com solventes quimicamente ativos	
Separação por diferença de acidez	
3. Sublimação	
Aparelhagem para sublimação	
4. Parte experimental	
Experimento 11: Cromatografia	159
1. Introdução	
2. Polaridade	
3. Considerações sobre as técnicas	
Cromatografia em coluna com compostos não coloridos	
4. Parte experimental	
Cromatografia em coluna	
Cromatografia em camada delgada	
Cromatografia em papel	
a) Tintas de canetas de ponta porosa	
b) Mistura de alaranjado de metila e azul de metileno	
c) Mistura de sais inorgânicos	
Experimento 12: Estudo das Reações Químicas	167
1. Introdução	
2. O experimento	
Velocidade das reações	
Produto de solubilidade	
Aspectos quantitativos	
a) Bicarbonato de potássio	
b) Mg + HCl	
3. Parte experimental	
3.1. Dissolução	
3.2. Testes com várias substâncias	
3.3. Velocidade de reação	
3.4. Precipitação	
3.5. Dicromato de amônio	
3.6. Decomposição térmica do bicarbonato de potássio	
3.7. Massa atômica do magnésio	

Experimento 13: Termoquímica 179

1. Introdução
2. Medidas de calores de transformações (ΔH)
Determinação da capacidade térmica do calorímetro
Como medir os valores de ΔH
3. Medida de ΔG
4. Determinação de ΔS
5. Parte experimental
 - 5.1. Determinação da capacidade térmica do calorímetro
 - 5.2. Determinação do calor de neutralização de HCl (aq) e NaOH (aq)
 - 5.3. Determinação do calor de dissolução do NaOH
 - 5.4. Determinação do calor de reação de HCl (aq) e NaOH (s)
 - 5.5. Determinação do calor de dissolução de NH_4Cl (s)
 - 5.6. Determinação do calor de reação entre Zn^0 (s) e Cu^{2+} (aq)
 - 5.7. Construção da pilha e determinação de ΔG

Experimento 14: Equilíbrio Químico 189

1. Introdução
Cinética e equilíbrio
Termodinâmica e equilíbrio
O princípio de Le Chatelier
2. Objetivos deste experimento
3. Tiocianato de ferro III
4. Formação e hidrólise de ésteres
 - 4.1. Hidrólise dos ésteres
 - 4.2. Excesso de reagentes
 - 4.3. Remoção de produtos
 - 4.3.1. Remoção do éster
 - 4.3.2. Remoção de água
 - 4.4. Outros métodos
5. Parte experimental
 - 5.1. Tiocianato de ferro
 - 5.2. Saponificação do benzoato de etila. Preparação de ácido benzóico
 - 5.3. Antranilato de metila
 - 5.4. Acetato de etila
 - 5.5. Salicilato de etila

Experimento 15: Cinética Química	203
1. Introdução	
Influência da temperatura na velocidade das reações	
2. O experimento	
3. Parte experimental	
3.1. Reações à temperatura ambiente	
3.2. Reações em outras temperaturas	
a) Temperatura de banho gelo-água	
b) Temperatura intermediária	
Experimento 16: Planejamento e Execução de Reações Químicas	213
1. Introdução	
2. Reações inorgânicas em solução	
1) Formação de um produto insolúvel	
2) Formação de um produto gasoso	
3) Formação de um produto pouco dissociado	
3. Planejamento	
4. Parte experimental	
Bibliografia	221

Experimento 1 (em sala de aula) Introdução ao Laboratório Químico

Conteúdo

1. Introdução
2. O método científico em ciências experimentais
Experimento (a): as “caixas pretas”
3. Erros de medida – Algarismos significativos
Algarismos significativos
Operações aritméticas com resultados experimentais
Instrumentos de medida
Experimento (b): medidas experimentais
4. Segurança no laboratório
Regras para trabalhar em laboratório
Observações Gerais
5. Caderno de anotações e relatórios
Relatórios
6. Leitura Complementar: precisão, exatidão e erro sistemático

1. Introdução

A Química é uma ciência experimental e se ocupa especialmente das transformações das substâncias, de sua composição e das relações entre estrutura e reatividade. Os princípios fundamentais em que a Química se apóia são baseados em fatos experimentais, razão pela qual o estudante deve dedicar grande parte de seu esforço de aprendizagem a aperfeiçoar-se em métodos de execução de trabalho experimental.

Neste curso, uma importante finalidade dos experimentos que são executados pelos alunos durante o seu período de trabalho no laboratório será de adquirir um conhecimento básico sobre diversos métodos e técnicas experimentais que posteriormente serão necessários em outros cursos experimentais, de Química Orgânica, Química Inorgânica, Química Analítica, Físico-Química e Bioquímica.

A finalidade principal, porém, é de levar o estudante a dar seus primeiros passos no *método científico* de trabalho experimental, um método baseado em princípios simples de lógica, e que tem se mostrado muito eficiente nos últimos séculos, resultando no extraordinário desenvolvimento da ciência que temos nos dias de hoje.

2. O método científico em ciências experimentais

“Método científico” é uma expressão de significado muito amplo, que já foi tema de vários livros e certamente será de muitos outros. Neste texto abordaremos apenas uma parte muito restrita, que nos diz respeito mais diretamente, e procuraremos resumir e simplificar ao máximo.

Para elaborar uma ciência experimental como a Química começamos sempre por *observar* os fenômenos, sejam eles de ocorrência natural ou provocados. Você pode imaginar o homem pré-histórico observando o fogo e seus efeitos, exemplos típicos de fenômenos químicos. O próximo passo é uma operação puramente mental: procura-se *explicar* o fenômeno, ou seja, procura-se estabelecer relações entre *causa* e *efeito*, procura-se responder a questões do tipo: *Como? Por quê? Qual a consequência?*, etc. À explicação que se puder formular dá-se o nome de

hipótese (ou *teoria*, quando é mais elaborada). Essa primeira hipótese é, certamente, *provisória* (pois facilmente pode não ser uma boa explicação para o fenômeno), e deve ser *verificada*.

A verificação consiste em *prever* algum resultado baseado na possível veracidade da hipótese, e realizar um experimento ou observação que mostre que a previsão se confirma.

Vamos dar um exemplo para facilitar a compreensão da seqüência. Digamos que dois homens pré-históricos observam o fogo e verificam que parte da matéria (a matéria que hoje chamamos de vegetal) se queima, enquanto que as pedras não se queimam. Um deles formula a seguinte hipótese: “as pedras não se queimam porque, para se queimar, a coisa tem que ser antes bem aquecida, e as pedras são frias e não se aquecem”. Ora, é fácil verificar que essa hipótese **não** se confirma; basta ao homem chegar perto de uma das pedras que estiveram no fogo para perceber que a pedra estará bem quente. Se o homem fosse bom observador teria também observado anteriormente que as pedras que ficam expostas ao sol ficam bem quentes, o que estaria em conflito com sua hipótese.

O outro homem pré-histórico formula sua hipótese dessa forma: “as pedras não se queimam porque as pedras caíram das estrelas, e as coisas que caem das estrelas não se queimam”. E agora? Não é fácil verificar uma hipótese assim.

Hipóteses que não tenham como serem confirmadas têm, em geral, pouco valor em ciência. A tendência dos cientistas é de ignorar tais hipóteses, dizendo que elas não são explicações, mas são apenas uma maneira de fugir do problema de procurar uma boa hipótese.

Algumas ciências, como a Astronomia (e também a Química, se você pensar nas reações que devem ocorrer no centro da Terra ou no interior do Sol) enfrentam grandes dificuldades por não terem como verificar muitas de suas teorias.

As verificações de uma hipótese, se a confirmarem sempre, acabam por promovê-la a *teoria* e depois a *princípio*. Se não confirmarem, é comum que as próprias verificações forneçam pistas para a formulação de outras hipóteses, que devem então entrar no círculo das verificações.

O exemplo dado acima já mostra outro aspecto que representa uma grande dificuldade para o trabalho científico: em geral é possível formular um número muito grande de hipóteses para explicar o mesmo fenômeno; um dos trabalhos mais cansativos consiste em ir eliminando uma boa parte delas (por exemplo, por não poderem ser verificadas, ou por estarem em conflito com alguma teoria já aceita, ou por estarem em conflito com observações anteriormente realizadas, etc.), e verificar depois o que restar. É importante, neste ponto, considerar que uma boa hipótese tem que explicar *todos* os fatos observados.

Uma outra maneira de abordar o método científico consiste em encarar a ciência como um conjunto de *modelos*. O que chamamos de *explicações* é, pela nossa maneira de pensar, uma comparação de um fenômeno desconhecido com algo que conhecemos de nossa experiência anterior, abstraindo alguns aspectos comuns e construindo em nossa mente o que chamamos de *modelo*. Assim, não podemos *ver* as moléculas, nem temos um conhecimento muito exato de sua constituição; para explicar as vibrações moleculares, portanto, recorreremos a um modelo: imaginamos as moléculas como bolas ligadas por molas e assim podemos “compreender” como são as vibrações.

Nenhum modelo é perfeito, e os adeptos dessa abordagem dizem que o objetivo da ciência é aperfeiçoar continuamente os modelos, tentando chegar à perfeição. Assim, como as “bolas” do modelo anterior não podem explicar as

absorções e emissões de luz, elas foram transformadas num outro modelo: uma miniatura de sistema solar, que depois teve que ser modificado para átomos com orbitais atômicos e moléculas com orbitais moleculares, etc.

Note, pelo próprio exemplo citado, que nem sempre os modelos são *físicos*: orbitais, funções de onda, etc., pouco têm a ver com nossa experiência comum, a não ser pelo fato de se referirem vagamente a *ondas*. Na ciência atual há muitos modelos matemáticos em voga.

Uma grande vantagem dos modelos é que podemos escolher o que for adequado para cada aspecto que quisermos estudar. Apesar de saber que as moléculas não são bolas com molas, esse é um modelo útil para estudar certas absorções no infra-vermelho, e outras finalidades. De qualquer forma, não parece ser possível para a mente humana pensar de forma totalmente abstrata em alguma coisa; ao pensar em moléculas reagindo ou se movimentando, sempre alguma imagem de bolinhas ou alguma outra coisa nos vem à mente.

Experimento (a): as “caixas pretas”

Para ilustrar vários dos aspectos discutidos acima, você vai agora fazer em classe um experimento muito simples. Os estudantes, reunidos em grupos, receberão caixas de madeira fechadas contendo em seu interior objetos comuns, que podem ser:

1. Um pedaço de lápis cilíndrico
2. Um pedaço de lápis sextavado
3. Uma moeda (redonda)
4. Um dado
5. Uma bolinha
6. Um objeto desconhecido

As caixas são completamente fechadas, e não podem ser abertas. Você pode apenas inclinar ou agitar a caixa e ouvir o objeto em seu interior se movendo, ou sentir as vibrações desses movimentos. Seu objetivo é descobrir qual objeto está dentro de cada caixa.

O processo como um todo será uma seqüência de formulações de hipóteses, baseadas na observação, e seguidas de previsões e verificações, com novas observações.

Este experimento tem também a virtude de ilustrar o fato de que não é necessário *ver* um objeto para ter uma certeza razoável de qual deve ser sua forma.

3. Erros de medida – Algarismos significativos

Este é outro assunto muito desenvolvido em vários livros, e objeto de extensos estudos. Novamente faremos grande simplificação, fixando nossa atenção apenas em alguns pontos que nos dizem respeito mais diretamente.

A importância do tema talvez fique mais bem esclarecida com um exemplo. Suponha que um amigo seu tem, na casa dele, um muro que ele acha que é um pouco baixo. Num dia em que você está lá de visita ele lhe pergunta:

-Que altura você acha que tem este muro?

Você olha, compara o muro com sua própria altura, estica o braço, etc., e conclui:

-Acho que tem uns 2 metros.

Seu amigo então diz:

-Vou mandar colocar mais uma fileira de tijolos. Um tijolo tem 5 cm de altura; com mais 1 cm de reboque, o muro vai ficar com 2,06 m.

Você provavelmente vai explicar ao amigo que a coisa não é bem assim. Sua estimativa foi grosseira, o muro pode ter 1,80 m ou 2,10 m ou 2,20 m. Não se pode somar 0,06 m a um valor cuja precisão não chega à casa dos centímetros, pois o resultado não tem nenhum significado.

Em outras palavras, com mais uma fileira de tijolos a sua estimativa da altura do muro *continuará a ser de “uns 2 metros”*.

Outro exemplo semelhante: um amigo pergunta-lhe quando foi que ocorreu um certo evento; você não se lembra muito bem e diz que foi há uns cinco anos atrás; dez minutos mais tarde o seu amigo diz a outra pessoa que o tal evento ocorreu há cinco anos e dez minutos. Parece bem óbvio que algo está errado, não?

Todas as medidas experimentais têm algum erro. Há erros acidentais, sistemáticos, etc., e você deve consultar textos especializados para aprender mais sobre o assunto*. O mais importante para nós é o erro devido ao limite de precisão do instrumento de medida. Esse erro não pode ser evitado, e qualquer resultado experimental relatado sem tomar em conta esse erro é considerado um resultado de má qualidade.

Consideremos como exemplo a medida de um certo comprimento (de aproximadamente 8 mm) com uma régua comum. A régua é graduada em milímetros; com algum esforço, você pode ler, talvez, os *décimos* de milímetros (mas em hipótese alguma você poderia ler os *centésimos*), mas você nunca teria realmente certeza se a leitura dos décimos é 0,3 ou 0,4 mm; o que você consegue ver realmente é que está um pouquinho abaixo da *metade* (< 0,5 mm) e *parece estar* um pouquinho acima de $\frac{1}{4}$ (0,25 mm); você pode então escrever o resultado da *leitura* como $8,3 \pm 0,2$ mm. Podemos considerar este mesmo resultado como sendo a *medida do comprimento* em questão? **Não**, não podemos fazer isso por uma razão que freqüentemente passa despercebida pelo estudante: a medida de um comprimento com uma régua envolve, necessariamente, *duas* leituras: a leitura do zero e a leitura final feita acima. Se você pode cometer um erro de $\pm 0,2$ mm em uma das leituras, pode igualmente cometê-lo na outra, e o erro total possível será de $\pm 0,4$ mm. Como existe a possibilidade de cometer os dois erros em qualquer das possíveis relações de sentido, o erro total possível será a soma dos dois (em valor absoluto). Então o *comprimento* a ser relatado é de $8,3 \pm 0,4$ mm. Na prática, medindo com uma régua comum, é difícil conseguir uma precisão maior do que $\pm 0,5$ mm.

Este valor ($\pm 0,5$ mm) é chamado de *erro absoluto* da medida. Usando a mesma régua e procedendo da mesma maneira, o erro absoluto será o mesmo para qualquer comprimento *menor do que a régua* (se o comprimento for maior do que a régua, será necessário marcar e mover a régua, aumentando o número de leituras e acrescentando ainda os erros de marcação).

É muito útil, em várias circunstâncias, considerar também o *erro relativo*, que é a razão do erro absoluto para o valor da medida, geralmente dado na forma de porcentagem. Para o caso da medida usada no exemplo, temos:

$$\text{erro relativo} = \frac{\pm 0,5 \text{ mm}}{8,3 \text{ mm}} \times 100 = \pm 6,0 \%$$

* Não deixe de ler, também, a seção “Leitura complementar”, que se encontra no final deste capítulo.

Naturalmente, usando a mesma régua e o mesmo procedimento, como o erro absoluto permanece o mesmo, o erro relativo será menor para medidas maiores. Por exemplo, para $29,65 \pm 0,05$ cm:

$$\text{erro relativo} = \frac{\pm 0,05 \text{ cm}}{29,65 \text{ cm}} \times 100 = \pm 0,17 \%$$

Algarismos significativos

A maneira correta de expressar resultados experimentais é a mostrada acima. No entanto, escrever cada número acompanhado do valor do erro absoluto (com o sinal \pm entre os dois) acaba complicando demais os textos, e em geral se adotam sistemas mais simplificados, deixando *implícito* o valor do erro, ou *explicitando-o* apenas para um número, ficando entendido que os demais números têm o mesmo erro, ou outras possibilidades.

Num aspecto, porém, não se admite nenhuma simplificação: **os resultados experimentais têm obrigatoriamente que ser escritos com o número correto de algarismos significativos.**

O que são *algarismos significativos*? Com exceção dos zeros localizados à esquerda, todos os demais algarismos de um número são significativos, e serão interpretados pelo leitor como resultados de medidas; se isto não for verdade, você estará iludindo o leitor ao escrever esses algarismos. Você deve escrever *apenas* (e deve escrever *todos*) os algarismos que representam resultados reais de medidas.

Tomemos como exemplo a medida anteriormente mencionada, 8,3 mm. Trata-se de um número com *dois* algarismos significativos, e está corretamente representado (o leitor sempre subentende também que há algum erro sobre o último algarismo da direita). Seria, porém, um erro grosseiro escrever esse resultado como 8,376 mm, ou como 8 mm (você, afinal, empenhou-se em avaliar aproximadamente o último algarismo, e deve escrevê-lo).

Ainda com o mesmo exemplo, podemos também escrever o resultado como 0,83 cm ou 0,083 m; os algarismos significativos continuam sendo 2 (os que foram medidos) e os zeros à esquerda não contam porque são apenas “posicionadores”.

Não podemos, porém, adotar a mesma interpretação para os zeros à *direita* de algum algarismo significativo; não podemos usar os zeros à direita como “posicionadores”. Por quê não? Porque “zero” *pode* ser o resultado de alguma medida; *precisamos* do zero, colocado à direita de algum significativo, para expressar o resultado “0” de alguma medida, portanto precisamos que “zero” à direita de algum significativo seja também um algarismo significativo.

Por exemplo, suponha que você mediu a largura de duas folhas de papel com a mesma régua usada anteriormente, graduada em milímetros, e encontrou os valores 20 cm e 16,73 cm. Veja que coisa estranha: ao olhar para os números escritos acima um leitor não poderia perceber que foram medidos com o mesmo instrumento. Para um dos resultados ele sabe com “certeza” o valor da casa dos milímetros e tem uma estimativa para a casa dos décimos de milímetro; para o outro número não há nenhuma estimativa nem para a casa dos milímetros! O resultado 20 cm, escrito assim, parece ter sido medido com uma régua graduada apenas em decímetros!

Se você mediu corretamente, encontrando o valor de 20 cm sem nenhum milímetro a mais ou a menos, e sem nenhum décimo de milímetro a mais ou

a menos, você deve então escrever o resultado como 20,00 cm. Assim o leitor saberá que os milímetros foram medidos e os décimos de milímetro foram pelo menos avaliados, *sendo que o resultado foi zero para ambas as casas* (a propósito, foi zero também para a casa dos centímetros).

Como você viu, há necessidade de considerar o zero à direita como significativo, portanto ele não pode ser usado como posicionador à direita.

A velocidade da luz é de $299.792,9 \pm 0,8$ km/s, de acordo com certa medida experimental. Se quisermos escrever esse número com apenas 1 algarismo significativo, como faremos? **Não** podemos escrever 300.000 km/s, pois isso dá a impressão de que os zeros escritos foram medidos, o que não é verdade. Para escrever esse número corretamente precisamos recorrer à notação exponencial: 3×10^5 km/s, ou 3×10^8 m/s. O próprio resultado experimental mostrado acima não pode ser escrito corretamente em m/s sem recorrer à notação exponencial: $2,997929 \times 10^8$ m/s.

Essa é a principal razão pela qual a notação exponencial é muito utilizada em ciências experimentais: ela nos permite escrever os números com o número correto de algarismos significativos, em qualquer unidade e em qualquer caso.

Operações aritméticas com resultados experimentais

Soma e subtração envolvendo resultados experimentais são feitas normalmente, com todos os algarismos significativos; no resultado, porém, os algarismos à direita são conservados apenas se, nas colunas a que correspondem, *todos* os valores somados possuírem algarismos significativos.

Por exemplo, vamos empilhar quatro caixas cujas alturas são: 60,4 cm; 9,37 cm; 32 cm; 55,79 cm. Qual será a altura da pilha?

Supondo que os dados acima foram fornecidos com o número correto de algarismos significativos, teremos:

$$\begin{array}{r} 60,4 \quad + \\ 9,37 \\ 32 \\ \underline{55,79} \\ 157,56 \end{array}$$

O resultado acima é o que forneceria sua calculadora, mas não pode ser oferecido como resposta à questão feita. A resposta correta é 158 cm, onde você já pode ver também uma ilustração da *aproximação*: ao desprezar algarismos à direita, se o mais próximo ao último algarismo que fica for igual a 5 (ou maior do que 5), o último que fica deve ser aumentado de uma unidade.

Faça você agora contas semelhantes para os casos em que as caixas medem:

- a) 11,03 cm; 12,5 cm; 31,1 cm
- b) 60,47 cm; 1,3 m; 1,175 m

Se você achou 54,6 cm para o caso (a) e 3,1 m para o caso (b), então já compreendeu. Caso contrário, estude novamente o texto anterior até entender.

Multiplicações e divisões também são feitas com todos os algarismos. No resultado, porém, conserva-se apenas o número de algarismos significativos *igual* ao do operando que tiver o *menor* número de algarismos significativos.

Exemplos:

$$\text{quantidade de } H_2O = \frac{\text{massa de } H_2O}{\text{massa molar da } H_2O} = \frac{35,4}{18,015} [= 1,965029142] = 1,97$$

$$\text{volume} = \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} = \frac{21,0359 \text{ g}}{1,12 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} [= 18,78205357] = 18,8 \text{ mL}$$

$$\text{massa de } H_2O = \text{quantidade de } H_2O \times \text{massa molar da } H_2O$$

$$\text{massa de } H_2O = 0,8 \times 18,015 [= 14,412] = 1 \times 10^1 \text{ g}$$

Como você pode ver pelo último exemplo essa regra é um pouco exagerada para certos casos. Na tabela 1.1 a seguir são dados os valores de massa de H_2O correspondendo à quantidade da substância água, sendo que esta (a quantidade) é dada com apenas 1 algarismo significativo.

Tabela 1.1

Massa de H_2O correspondendo à sua quantidade
(para ilustrar algarismos significativos)

Quantidade de H_2O (mol)	Massa		
	a) resultado do cálculo	b) com apenas 1 algarismo significativo	c) com 2 algarismos significativos
0,1	1,8015	2 g	1,8 g
0,2	3,603	4 g	3,6 g
0,3	5,4045	5 g	5,4 g
0,4	7,206	7 g	7,2 g
0,5	9,0075	9 g	9,0 g
0,6	10,809	1×10^1 g	11 g
0,7	12,6105	1×10^1 g	13 g
0,8	14,412	1×10^1 g	14 g
0,9	16,2135	2×10^1 g	16 g

Observe a tabela: conservando apenas 1 algarismo significativo no resultado, o resultado é idêntico para os valores de (0,6), (0,7) e (0,8) moles, o que naturalmente não está correto. Com esta regra, muito simplificada, você estaria roubando o significado do algarismo significativo da quantidade de substância, pois tanto faz ele ser 6, 7 ou 8 que a massa dá o mesmo resultado.

Por isso é admissível em certos casos (como este) colocar mais um algarismo, fornecendo o resultado com 2 algarismos significativos em vez de 1. Não vamos entrar em mais detalhes, pois este assunto é complexo demais para nosso curso; basta que você se lembre que a regra é muito simplificada, e que é admissível escrever um algarismo a mais se você achar que o número dado pela regra é insatisfatório.

Um outro aspecto muito importante é que o “número de algarismos significativos” refere-se apenas a medidas experimentais, ou a valores como números irracionais, por exemplo. Existem valores que são *exatos*, e podem ser considerados como tendo um número infinito de algarismos significativos que, no entanto, não escrevemos. Por exemplo, dado o raio de uma circunferência, calcule seu diâmetro; você vai ter que multiplicar o raio por 2, mas guardará tantos algarismos

significativos quantos existirem no valor do raio. O número “2” **não** é um número com apenas 1 algarismo significativo, ele é um número “exato”, tendo infinitos algarismos significativos: 2,000000000000....

E para calcular o comprimento da circunferência? Agora já é outra história, porque você vai ter que multiplicar o diâmetro da circunferência por π , que é um número irracional: se o número de algarismos que você usar para π for *menor* que o número de algarismos significativos de seu diâmetro, o número de algarismos significativos do resultado será determinado pelo número π . Compare os resultados a seguir, para um diâmetro de 63,127 m:

$$63,127 \text{ m} \times 3,14 [= 198,21878] = 198 \text{ m}$$

$$63,127 \text{ m} \times 3,1416 [= 198,3197832] = 198,32 \text{ m}$$

$$63,127 \text{ m} \times 3,141592654 [= 198,3193194] = 198,32 \text{ m}$$

Você vai ainda encontrar pela frente vários números que podem ser resultados experimentais ou números irracionais de conversão cuja escrita pode dar uma idéia errada do número de algarismos significativos que eles contêm. Isto ocorre como resultado de aproximações e/ou porque as pessoas que usam tais números estão tão acostumadas com eles que não acham relevante escrever todos os algarismos significativos. Dois exemplos muito freqüentes são:

- O fator de conversão de logaritmos decimais para logaritmos neperianos ($\ln 10 = 2,302585093$). As pessoas sabem de memória (porque usam muito freqüentemente) que o valor com 4 algarismos significativos é 2,303; quando precisam de um valor com apenas 3 algarismos significativos, escrevem então apenas 2,3 (porque sabem que o próximo algarismo é “0” e não modificará os cálculos). Se você estiver desprevenido, poderá pensar que 2,3 tem apenas 2 algarismos significativos, e poderá não compreender certos resultados.
- A constante R dos gases perfeitos, que quando é expressa em cal/(mol×K) tem um valor de 1,987 com 4 algarismos significativos. Este valor é comumente arredondado para 2 em cálculos aproximados, e pode assim dar-lhe a impressão de que está sendo usado um número com apenas 1 algarismo significativo. No entanto, com dois algarismos significativos o valor seria exatamente o mesmo (2,0), e com três ainda seria praticamente igual (1,99).

Instrumentos de medida

Neste curso você realizará medidas de muitos tipos, usando muitos instrumentos diferentes (balanças, termômetros, provetas, buretas, pipetas, balões volumétricos, pHmetros, multímetros) e será sempre **muito importante** que você expresse seus resultados com o número correto de algarismos significativos. As seguintes “regras” podem simplificar seu trabalho:

1. Se o instrumento for *digital*, expressando o resultado em um mostrador, não há como errar; todos os algarismos são significativos e devem ser copiados.
2. Se o instrumento tem uma graduação em forma de escala, geralmente é possível ler um algarismo a mais do que o expressado

pelo menor traço da escala (da mesma forma como você avaliou os décimos de milímetro com uma régua comum).

3. Instrumentos *gotejadores* (como a bureta) têm sua precisão limitada pelo volume da gota (~0,05 mL para uma bureta comum).
4. Instrumentos sem escala, como balões volumétricos e pipetas volumétricas: neste caso você precisa saber como o instrumento é calibrado para conhecer sua precisão. Balões volumétricos e pipetas volumétricas são geralmente calibrados por pesagem de água em balanças analíticas, resultando em instrumentos com precisão de **4 algarismos significativos**.

Na verdade seu trabalho será ainda mais simplificado se você se lembrar que as medidas que fazemos comumente, com instrumentos comuns, são em geral de 3 ou 4 algarismos significativos. Medidas com 5 ou mais algarismos significativos são consideradas medidas de grande precisão, e são usadas mais raramente (por exemplo, no caso de uma balança analítica, que, ao medir uma massa de 10,0000 a 99,9999 gramas, fornece o resultado com 6 algarismos significativos).

Por outro lado, medidas com 2 ou 1 algarismos significativos são consideradas avaliações aproximadas ou até grosseiras (por exemplo, medindo um volume com a graduação de um béquer ou de um erlenmeyer).

Para ajudar a fixar, pense nas medidas de comprimento. Comprimentos de poucos centímetros a poucos metros são geralmente medidos com instrumentos graduados em milímetros, resultando em 3 ou 4 algarismos significativos; a partir de ~10 metros, já são usadas trenas graduadas apenas em centímetros, não alterando o número de algarismos significativos. Para pequenos objetos, de poucos centímetros, podemos usar um paquímetro, que permite leitura de décimos de milímetro, mas continuamos com 3-4 algarismos.

Experimento (b): medidas experimentais

Os mesmos grupos anteriormente organizados deverão agora realizar o seguinte experimento: o professor passará, a um grupo de cada vez, os mesmos dois pedaços de madeira e uma régua, com a qual os estudantes devem medir a *largura* das madeiras. **Não** faça o zero da régua coincidir com nenhuma das extremidades; coloque a régua ao acaso e faça uma leitura para cada extremidade; subtraindo um valor do outro, você obterá a largura da peça. O professor discutirá em seguida com toda a classe os resultados obtidos.

Em seguida os grupos receberão uma coleção de instrumentos de medida usados em laboratório (termômetro, proveta de 10 mL, pipeta graduada de 10 mL, pipeta volumétrica de 10 mL, balão volumétrico de 100 mL, bureta de 50 mL).

Com o termômetro você deve fazer o seguinte:

1. Leia a temperatura ambiente; escreva o resultado com o número correto de algarismos significativos e com o erro absoluto.
2. Coloque seus dedos no bulbo do termômetro e aperte um pouco durante alguns segundos, observando a temperatura marcada.
3. Deixe o termômetro de lado por algum tempo; ele volta a marcar a temperatura ambiente que você tinha encontrado antes? Respire agora algum tempo pela boca, segurando o termômetro de modo a

que o bulbo fique no fluxo de ar que sai de sua boca. O que acontece com a temperatura marcada?

Com os demais instrumentos você não realizará medidas. Você deve apenas estudá-los e responder com quantos algarismos significativos você deve escrever o resultado da medida feita com cada um deles (para os instrumentos graduados, suponha que o volume que está sendo medido está próximo do centro da escala).

4. Segurança no laboratório

Todo laboratório químico é potencialmente palco de acidentes, a maioria de pequena importância, porém alguns de graves conseqüências. Estes assim chamados "acidentes" não acontecem por acaso, geralmente são conseqüência de imperícia, negligência, desatenção ou falta de **conhecimento** do trabalho que se vai realizar.

Logo a seguir são apresentadas algumas regras de segurança para trabalho em laboratório químico.

Uma observação rigorosa das precauções indicadas nessas regras evitará a maioria dos acidentes e auxiliará os alunos a adquirirem os hábitos de segurança que serão de inestimável valor, não só no laboratório como em qualquer outro local.

Condições seguras de trabalho nos laboratórios devem ser estabelecidas e mantidas através de **conhecimento** dos riscos envolvidos e do desenvolvimento de procedimentos de trabalho adequados. A segurança não pode ser garantida unicamente por um conjunto de regras operacionais, mas resulta da conscientização e esforços de todos para eliminar condições e atos impróprios que possam provocar acidentes.

REGRAS PARA TRABALHAR EM LABORATÓRIO

1. Seguir rigorosamente as instruções fornecidas pelo professor.
2. Nunca trabalhar sozinho no laboratório.
3. Não brincar no laboratório.
4. Em caso de acidente, procurar imediatamente o professor, mesmo que não haja danos pessoais ou materiais.
5. Encarar todos os produtos químicos como venenos em potencial, enquanto não verificar sua inocuidade, consultando a literatura especializada.
6. Não fumar no laboratório.
7. Não beber nem comer no laboratório.
8. Usar avental apropriado.
9. Não usar "shorts".
10. Não colocar sobre a bancada de laboratório bolsas, agasalhos ou qualquer material estranho ao trabalho que estiver realizando.

11. Caso tenha cabelos longos, mantenha-os presos durante a realização dos experimentos.
12. Trabalhar calçado e nunca de sandálias.
13. Não usar lentes de contato.
14. Não deixar os frascos de reagentes destampados.
15. Nunca deixar frascos contendo solventes inflamáveis (acetona, álcool, éter, por exemplo) próximos à chama.
16. Nunca deixar frascos contendo solventes inflamáveis expostos ao sol.
17. Não colocar frascos abertos contendo reagentes químicos no refrigerador ou local não ventilado. Não guardar material tóxico volátil em refrigerador ou local não ventilado, mesmo que o frasco esteja tampado.
18. Antes de usar qualquer reagente, ler cuidadosamente o rótulo do frasco para ter certeza de que aquele é o reagente desejado.
19. Marcar de modo correto os frascos que contêm reagentes.
20. Todas as experiências que envolvem a liberação de gases e/ou vapores tóxicos devem ser realizadas na câmara de exaustão (capela).
21. Nunca aquecer o tubo de ensaio, apontando sua extremidade aberta para um colega ou para si mesmo.
22. Nunca aquecer reagentes de qualquer espécie em sistemas fechados. Deve-se ter certeza que o sistema está aberto para o meio externo antes de iniciar o aquecimento.
23. Não aquecer líquidos inflamáveis em chama direta.
24. Nunca adicionar sólido (pedrinhas de ebulição, carvão, etc) em um líquido aquecido; isto pode resultar em uma ebulição violenta se o líquido estiver superaquecido.
25. Dedicar especial atenção a qualquer operação que necessitar aquecimento prolongado ou que liberar grande quantidade de energia.
26. Apagar sempre os bicos de gás que não estiverem em uso.
27. Cuidado ao aquecer vidro em chama: o vidro quente tem exatamente a mesma aparência do frio.
28. Evitar contato de qualquer substância com a pele.
29. Caindo produto químico nos olhos, boca ou pele, lavar abundantemente com água. A seguir, procurar o tratamento específico para cada caso.

30. Se algum ácido ou produto químico for derramado, lavar o local imediatamente.
31. Saber a localização e como utilizar o chuveiro de emergência, extintores de incêndio e lavadores de olhos.
32. Nunca testar um produto químico pelo sabor (por mais apetitoso que ele possa parecer).
33. Não é aconselhável testar um produto químico pelo odor, porém caso seja necessário, não colocar o frasco sob o nariz. Deslocar com a mão, para a sua direção, os vapores que se desprendem do frasco.
34. Ao preparar soluções aquosas diluídas de um ácido, colocar o ácido concentrado na água, nunca o contrário.
35. Nunca pipetar líquidos cáusticos ou tóxicos diretamente, utilize pipetadores.
36. Não jogar nenhum material sólido dentro da pia ou nos ralos.
37. Não jogar resíduos de solventes na pia ou ralo; há recipientes apropriados para isso.
38. Não jogar vidro quebrado ou lixo de qualquer espécie nas caixas de areia. Também não jogar vidro quebrado no lixo comum. Deve haver um recipiente específico para fragmentos de vidro.
39. Nunca tornar a colocar no frasco uma droga retirada em excesso e não usada. Ela pode ter sido contaminada.
40. Verificar se os cilindros contendo gases sob pressão estão presos com correntes ou cintas.
41. Verificar se as conexões e ligações estão seguras antes de iniciar uma reação química.
42. Lubrificar tubos de vidro, termômetros, etc, antes de inserí-los em rolhas e proteger sempre as mãos com um pano.
43. Caso esteja usando um aparelho pela primeira vez, ler sempre o manual antes.
44. Consultar o professor antes de fazer qualquer modificação no andamento da experiência e na quantidade de reagentes a serem usados.
45. Sempre que necessário proteger os olhos com óculos e as mãos com luvas.
46. Ao se retirar do laboratório, verificar se não há torneiras (água ou gás) abertas. Desligar todos os aparelhos, deixar todo o equipamento limpo e lavar as mãos.

5. Caderno de anotações e relatórios

Todo trabalho de laboratório envolve no mínimo 3 etapas:

A. Preparação do experimento:

O aluno deverá se inteirar do experimento que será desenvolvido pesquisando na literatura indicada os conceitos envolvidos, realizando os cálculos necessários, estudando cada etapa do procedimento experimental, fazendo a lista do material necessário, preparando previamente as tabelas (se possível), etc.

Este trabalho deve ser feito durante a semana que antecede o experimento.

B. Desenvolvimento do experimento:

O desenvolvimento propriamente dito do experimento é feito durante o período da aula, seguindo o roteiro e anotando todos os fatos observados, bem como os problemas encontrados, resultados obtidos, etc.

C. Discussão e apresentação dos resultados:

No final do período de laboratório os alunos devem discutir com seu(s) colega(s) de grupo os resultados e conclusões, bem como construir gráficos, tabelas, responder às perguntas formuladas, exercícios, etc.

Todas essas anotações devem ser feitas em um caderno de laboratório.

Leitura Complementar: precisão, exatidão e erro sistemático

É comum que o estudante interprete de maneira equivocada o que se diz a respeito de erros de medida; muitos ficam com a falsa impressão de que, se as medidas fossem feitas de maneira “correta”, então não apresentariam “erro”; o “erro” da medida seria consequência de um “erro” do operador, uma incapacidade de quem executa a medida. Não é verdade. O erro de medida é consequência de um grande número de fatores, que variam muito, mas quase sempre incluem *o limite de precisão do instrumento ou método utilizado, e influências aleatórias previsíveis ou não.*

Uma percepção muito mais clara do problema pode vir de um exame de um *conjunto* de medidas de uma mesma grandeza. Digamos que várias pessoas diferentes meçam, com a mesma régua, a distância entre os mesmos dois pontos marcados numa folha de papel; você espera que os resultados sejam todos idênticos?

Para começar, se você instruir as pessoas para escreverem os resultados *apenas* até a casa dos *milímetros*, então pode ser que os resultados sejam todos iguais; no entanto, se você instruir as pessoas a explorarem ao máximo a precisão do instrumento, procurando estimar a casa dos décimos de milímetros, é praticamente certo que você obterá vários resultados diferentes.

Mas esta é uma medida simples, que envolve poucas operações; vamos imaginar algo um pouco mais complexo: várias pessoas diferentes são instruídas a colocar uma determinada massa de bicarbonato de potássio em um tubo de ensaio tarado, aquecer este tubo de ensaio no fogo, colocá-lo na estufa por um certo tempo, deixar esfriar e “pesar” o conteúdo; você espera que os resultados sejam todos idênticos?

É claro que não. Os resultados são *próximos* uns dos outros, mas não são idênticos; a *mesma* pessoa, usando os mesmos instrumentos, certamente obterá vários valores diferentes se fizer, digamos, 20 medidas.

Para um caso como este, em que uma medida envolve um grande número de operações, como podemos avaliar a “precisão” da medida, ou do método?

Simplificadamente, podemos dizer que **precisão é uma medida da reprodutibilidade de um método.** Dispondo de vários resultados para uma mesma medida, como exemplificado acima, podemos avaliar a precisão do método fazendo um tratamento estatístico dos diversos valores. Inicialmente calculamos a *média* dos resultados, \bar{x} , somando todos os resultados e dividindo pelo número deles (média aritmética):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j$$

Em seguida calculamos a *variância*, representada por s^2 , que é uma medida do espalhamento ou dispersão dos valores amostrais, fazendo a diferença entre cada valor amostral e a média, elevando ao quadrado (assim os termos ficam todos positivos), e somando tudo e dividindo por $(n - 1)$:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2$$

A raiz quadrada positiva da variância é chamada de *desvio-padrão* da amostra. Representa-se por “ s ”.

$$s = +\sqrt{s^2}$$

A *precisão* de um método pode ser expressa pelo *desvio-padrão* de um conjunto de medidas como o exemplo que estamos considerando. Naturalmente,

quanto mais próximos uns dos outros forem os vários resultados, *menor* é o desvio-padrão e *maior* a precisão do método.

Quando temos em mãos um conjunto de medidas em que os valores diferem muito pouco uns dos outros, temos então um método de alta precisão (alta reprodutibilidade); a tendência normal é de achar que o valor médio das medidas está muito próximo do *valor verdadeiro* daquela grandeza que está sendo medida. Isto é, até certo ponto, correto, mas é preciso verificar se não há algum erro *sistemático* envolvido.

No caso do experimento que envolve pesagem do bicarbonato de potássio e do resíduo após o aquecimento: a balança pode estar apresentando um defeito, ou pode estar descalibrada, de forma que massas iguais fornecem leituras realmente iguais (ou muito próximas umas das outras), mas todas elas estão bem longe do valor verdadeiro. A ocorrência deste tipo de problema pode ser verificada repetindo o experimento mas usando outras balanças para as pesagens, ou verificando o bom funcionamento de sua balança pesando alguns padrões.

De qualquer forma, você deve perceber que existem dois aspectos diferentes quando tentamos estabelecer a confiabilidade de dados experimentais: a *precisão* e a *exatidão*; um conjunto de medidas do mesmo fenômeno pode ter um pequeno desvio-padrão, indicando *precisão* bem alta, mas mesmo assim pode não ter boa *exatidão*, pois os dados, mesmo reprodutíveis, estão todos fora do valor verdadeiro devido a algum *erro sistemático*.

Para facilitar futuras referências, damos a seguir um pequeno resumo do significado dos principais termos abordados acima.

Precisão (*Precision*, em inglês): é uma medida da reprodutibilidade de um método; para um conjunto de várias medidas de um mesmo fenômeno, podemos usar o *desvio-padrão* para avaliar a precisão de um método.

Exatidão (*Accuracy*, em inglês): é uma medida de quanto um resultado está próximo do valor verdadeiro. Na ausência de erros sistemáticos, a exatidão pode ser avaliada pela precisão.

Erro sistemático (*Systematic error*, em inglês): “um erro que decorre de um vício no processo de medida, não tendo, por isso, caráter aleatório; erro constante”.

Experimento 2 Densidade de Líquidos

Conteúdo

1. Densidade
2. Limpeza de material volumétrico
3. Secagem do material volumétrico (após lavar)
Como secar
4. Medidas de volumes
5. Medidas de massa
6. Medidas de temperatura
7. Gráficos
Como traçar bons gráficos
Inclinação de retas em gráficos de dados experimentais
8. Parte experimental
9. Adendo

1. Densidade

Materiais homogêneos em geral, nas quantidades que habitualmente manipulamos, apresentam uma razão constante entre sua massa e seu volume; a essa razão, que pode ser definida como “massa por unidade de volume”, chamamos de *densidade absoluta* ou de *massa específica* do material. Representamos a densidade por ρ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{ou} \quad m = \rho V$$

Evidentemente, dá no mesmo dizer que a massa de um material homogêneo é proporcional a seu volume, sendo a constante de proporcionalidade chamada de *densidade absoluta*.

São usadas muitas unidades diferentes para a densidade, mas a mais comum é g/mL (o mesmo que g/cm³).

Por exemplo, a massa de 1,00 L de água é 1,00 × 10³ g; sua densidade então é 1,00 kg/L = 1,00 g/mL.

Densidade relativa de um material é a relação entre sua massa específica e a massa específica de outro material tomada como padrão para comparação (a água é a substância mais usada para essa finalidade; como sua densidade é 1,00 g/mL, a *densidade relativa* de um material em relação à água é numericamente igual à sua densidade absoluta, pelo menos com os 3-4 algarismos significativos que normalmente utilizamos).

A determinação da densidade de *líquidos* é muito simples, pois podemos medir com relativa facilidade tanto a sua massa como seu volume. Já não se pode dizer o mesmo de sólidos e gases, pois precisamos usar técnicas mais elaboradas para medir o volume de sólidos ou para medir a massa dos gases. Em geral, para sólidos ou gases, é mais simples medir a densidade relativa. Como exercício, você pode imaginar métodos para medir volumes de sólidos, massas de gases, e densidades relativas.

Além da facilidade mencionada, a densidade de líquidos pode ser medida ainda mais facilmente com a utilização de *densímetros*, que são aparelhos de vidro que flutuam nos líquidos e propiciam uma leitura direta da sua densidade em uma escala. Não usaremos densímetros neste experimento, porque nossa finalidade é aprender a fazer as medidas mais fundamentais.

O que estivemos dizendo até aqui sobre densidade presume que a *temperatura* seja definida e constante. Sabemos que, ao variar a temperatura, o

volume dos corpos varia também, mas sua *massa* permanece constante, o que resulta obrigatoriamente em variação de densidade.

Por isso, quando se medem ou se fornecem valores de densidade, deve-se informar a que *temperatura* os valores foram determinados. A tabela 2.1 a seguir mostra a densidade da água a várias temperaturas (o valor máximo é de 0,999 973 g/cm³, a 3,98 °C), o que lhe dará uma idéia de *quanto* é essa variação; isso o ajudará a decidir a relevância de considerar a temperatura nos casos específicos que tiver que resolver.

Tabela 2.1
Densidade da água a várias temperaturas

t (°C)	ρ (g/cm ³)	t (°C)	ρ (g/cm ³)
0	0,999 84	24	0,997 30
2	0,999 94	26	0,996 78
4	0,999 97	28	0,996 23
6	0,999 94	30	0,995 65
8	0,999 85	32	0,995 03
10	0,999 70	34	0,994 37
12	0,999 50	36	0,993 69
14	0,999 24	38	0,992 97
16	0,998 94	40	0,992 22
18	0,998 60	42	0,991 44
20	0,998 20	44	0,990 63
22	0,997 77	46	0,989 79

Neste experimento você vai realizar medidas de massa, de volume de líquidos e de temperatura. Vamos examinar rapidamente alguns dos cuidados necessários para realizar essas medidas.

2. Limpeza de material volumétrico

Para obter bons resultados nas medidas de volumes é essencial que os aparelhos estejam bem limpos. É bem fácil de perceber as razões para isso, e não há necessidade de estendermos este assunto.

A limpeza da vidraria, nos casos mais simples, pode ser feita lavando com detergente, enxaguando com bastante água de torneira e, finalmente, *enxaguando com água destilada*. Esta última operação é essencial porque a água de torneira contém apreciável quantidade de materiais dissolvidos e em suspensão, que não serão removidos se você não passar água destilada. Colocando na estufa um béquer enxaguado apenas com água de torneira, quando ele secar você vai poder *ver* pequenas manchas (geralmente brancas) de substâncias que estavam dissolvidas e cristalizaram.

Para trabalhos de maior precisão a lavagem descrita acima é insatisfatória, pois o vidro costuma adquirir uma persistente camada superficial de gordura e outros materiais que repelem a água, fazendo com que a fina camada de água que fica na superfície depois de escorrer se retraia formando gotas de tamanho considerável, que não escorrem facilmente. Gotas como essas que se formem, por exemplo, no gargalo do balão volumétrico quando você estiver preparando uma

solução, estão lá mas não estão incluídas no volume *medido* de líquido, podendo perturbar o resultado de medidas mais precisas.

Para remover essa camada superficial de forma satisfatória, é geralmente suficiente enxaguar a vidraria com um pouco de álcool ou de acetona no final da lavagem. Quando uma limpeza muito rigorosa é exigida, porém, é necessário (após uma lavagem normal e após enxaguar *com água*) deixar o vidro em contato por tempo prolongado (geralmente são necessárias várias horas) com misturas apropriadas para uma limpeza mais drástica (CUIDADO).^{*} Cabe aqui uma observação sobre uma diferença fundamental que existe entre as várias soluções de limpeza: enquanto algumas podem ser reutilizadas muitas vezes, outras devem ser descartadas logo após o primeiro uso, seja porque não se conservam bem, ou porque podem formar materiais explosivos com certas substâncias que estivessem “sujando” o vidro. Informe-se na literatura especializada sobre essas misturas e sobre como utilizá-las de forma segura. Neste curso não utilizaremos este tipo de limpeza porque não há compatibilidade entre os tempos requeridos para limpeza e a duração das aulas.

3. Secagem do material volumétrico (após lavar)

É importante secar o material volumétrico?

A resposta correta a esta questão é: depende!

Depende do seguinte:

- 1) Qual é o líquido que está molhando o material?
- 2) O quê, exatamente, vai ser medido com o material?
- 3) De qual material estamos falando? (Bureta, balão, etc.)

Se você estiver em dúvida sobre qualquer caso específico, então *seque o material*. Material seco sempre dará resultados corretos, mas o material molhado só funcionará corretamente em alguns casos.

Suponha, por exemplo, que você quer medir o volume de acetona em um balão volumétrico que está molhado com água: se você colocar a acetona no balão molhado, o líquido resultante não será mais acetona (pois conterà água) e você não poderá mais saber qual o volume de acetona que ele contém. Porém, se o balão estivesse molhado com *acetona*, não haveria problema em usá-lo molhado para medir o volume de acetona.^{**}

Se uma bureta estiver molhada com água (ou com álcool, ou com acetona) no momento em que você a carrega com uma solução 0,1027 mol/L de HCl, é claro que você já estragou tudo. O líquido que estava na bureta misturou-se com sua solução, diluindo-a, e você jamais saberá a concentração da solução resultante, e não poderá mais utilizá-la. Se você, antes de carregar a bureta, tivesse colocado uma pequena quantidade de sua solução de HCl, tombando a bureta e fazendo com que sua solução passasse por toda a superfície interna, *descartando* em seguida essa solução: após repetir essa operação umas duas vezes, a bureta estaria *molhada com solução 0,1027 mol/L de HCl*, e poderia ser carregada sem problemas.

* Misturas apropriadas para limpezas drásticas são sempre **muito corrosivas** e não devem ser usadas antes que você se informe dos perigos envolvidos e precauções que devem ser tomadas.

** No experimento que você vai realizar, porém, você vai precisar determinar não apenas o *volume* de um líquido, mas também a sua *massa*. Ao pesar o balão volumétrico vazio, então, ele tem que estar perfeitamente seco. Isso seria necessário mesmo que você soubesse qual é o líquido a ser medido.

Os dois exemplos acima ilustram casos em que não há prejuízo da medida quando o material volumétrico está molhado *com o mesmo líquido* cujo volume se vai medir.

Digamos agora que você vai usar um balão volumétrico para preparar uma solução 0,1000 mol/L de cloreto de sódio: você vai pesar a quantidade correta de cloreto de sódio, colocá-la no interior do balão, acrescentar água para dissolver e (depois de dissolvido) juntar mais água até completar o volume. Ora, você vai mesmo acrescentar grandes quantidades de água para fazer sua solução, portanto não faz nenhuma diferença se o balão está ou não molhado *com água* (mas **não** poderia estar molhado com acetona ou com álcool, pois aí esses solventes seriam incorporados à sua solução).

Como você vê, cada caso deve ser considerado individualmente. Use seu bom senso para decidir e, como já dito anteriormente, **na dúvida, seque**.

Até este ponto, mencionamos apenas os problemas que o material molhado pode causar para a sua própria medida. Há um problema mais grave: material molhado pode estragar as medidas *dos outros*.

Se você mergulhar, por exemplo, uma pipeta molhada dentro do frasco de solução de NaOH 0,09873 mol/L cuidadosamente preparada e titulada pelo técnico, estará diluindo essa solução e introduzindo erros nas medidas de seus colegas que vão utilizar essa solução depois. Mesmo que essa solução fosse só sua, você a estaria estragando para suas próprias futuras medidas.

Portanto, tome como regra básica: *nunca mergulhar material de vidro possivelmente molhado ou contaminado no frasco original para retirar soluções*; derrame uma pequena quantidade em um béquer ou erlenmeyer, e pipete a partir desse outro recipiente. E, naturalmente, não devolva o excesso ao frasco original, para evitar contaminações.

Como secar

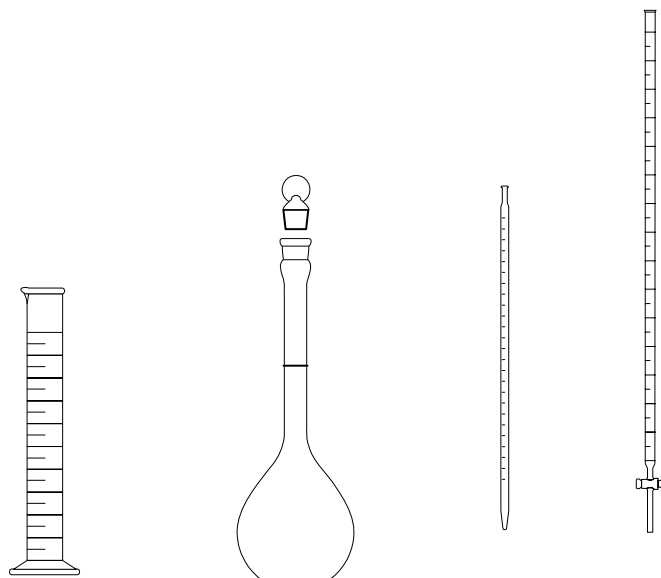
Material volumétrico não deve ser fortemente aquecido, pois poderia perder sua aferição. Admite-se, porém, um aquecimento suave, como em estufa a no máximo 80 °C, ou com um secador de cabelos.

É preferível secar o material volumétrico à temperatura ambiente, mas para isso é necessário tempo (geralmente de um dia para o outro).

Se você tiver que secar algum material volumétrico em pouco tempo, enxágüe-o antes com acetona ou álcool, deixe escorrer bem e coloque na estufa a 80 °C, ou seque com o secador de cabelos.

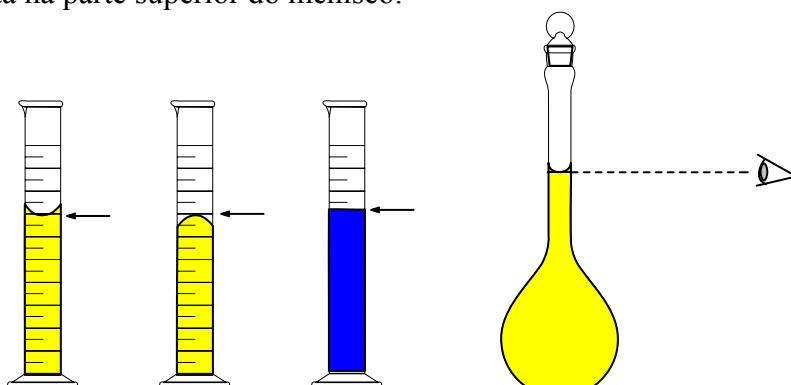
4. Medidas de volumes

De um modo geral, para medidas aproximadas de volume de líquidos, usam-se cilindros graduados ou provetas, enquanto que, para medidas precisas, usam-se pipetas, buretas e balões volumétricos, que constituem o chamado material volumétrico. Aparelhos volumétricos são calibrados pelo fabricante e a temperatura padrão de calibração é de 20 ou 25 °C.



Proveta Balão volumétrico Pipeta Bureta

A medida do volume é feita comparando-se o nível do líquido com os traços marcados na parede do recipiente. A leitura do nível para líquidos transparentes deve ser feita na tangente ao menisco, estando a linha de visão do operador perpendicular à escala graduada, para evitar erro de paralaxe. Com líquidos escuros a leitura é feita na parte superior do menisco.



5. Medidas de massa

As medidas de massa são feitas com *balanças*, que geralmente são os aparelhos de maior precisão em laboratórios químicos, e são também dos mais delicados.

As balanças são usualmente classificadas de acordo com sua precisão, sendo os seguintes os tipos mais comuns:

Semi-analítica	Precisão de 10 mg (0,01 g), capacidade 300-500 g;
Analítica	Precisão de 0,1 mg (0,0001 g), capacidade 150-200 g.

Há muitos outros tipos de balanças, com diferente precisão e capacidade.

Quanto ao modo como funcionam, as balanças de laboratório são de dois tipos: mecânicas e eletrônicas. As balanças mecânicas comparam a massa do que se quer “pesar” com a massa de “pesos” padrões; hoje em dia quase todas as balanças têm seus “pesos” dentro de uma caixa fechada, e eles são colocados sobre o travessão ou retirados por meio de botões externos. As balanças eletrônicas dispõem de um sensor de pressão colocado sob o prato; a informação elétrica fornecida pelo sensor é convertida eletronicamente para leitura direta do peso em um mostrador digital.

Balanças eletrônicas são, em geral, muito mais fáceis de operar. Você praticamente só tem que lembrar de coisas bem básicas, como *ligar* a balança e *verificar o zero* (ou *zerar*) antes de colocar o objeto a ser pesado no prato. É possível, também, fazer a operação de *tarar* um recipiente: produtos químicos *não podem ser colocados diretamente no prato da balança*, mas devem ser pesados sobre um pedaço de papel manteiga (sólidos, apenas!) ou no interior de um frasco de vidro, como um pesa-filtros ou um bquer, etc. Suponhamos que você vai usar um pedaço de papel: é claro que seria necessário, antes, pesar o papel, para depois subtrair esse peso do total e obter o peso do produto químico que foi colocado sobre o papel. Nas balanças mecânicas você tem que fazer isso mesmo, obrigatoriamente.* Nas eletrônicas, porém, você pode colocar o papel sobre o prato e zerar a balança com o papel em cima, operação chamada de “tarar”; ao colocar o produto químico, o mostrador digital já dará o seu peso, não sendo necessário subtrair o peso do papel.

As balanças mecânicas em geral são menos robustas e exigem muito mais cuidado para sua operação: é preciso não esquecer de usar trava e semi-trava corretamente, jamais pondo ou tirando objetos do prato com a balança destravada, sob pena de inutilizar o instrumento.

Alguns cuidados básicos para operação de balanças, qualquer que seja seu tipo, incluem:

- 1) Não iniciar uma pesagem se o prato estiver sujo. Com a balança travada, limpar o prato com o pincel. Se o prato estiver molhado, enxugue com papel higiênico e comunique ao professor.
- 2) Não colocar produtos químicos diretamente no prato. Se cair acidentalmente, trave a balança e limpe com o pincel. Se for líquido, enxugue com papel higiênico e comunique ao professor.
- 3) Não apóie seu corpo sobre a mesa da balança; elas são sensíveis ao nivelamento e darão resultados errados se desniveladas. Pela mesma razão, não tire a balança do lugar (não pode nem mesmo arrastar “só um pouquinho”).
- 4) Verifique o nível das balanças antes de iniciar a pesagem.
- 5) Não pesar objetos que estejam molhados pelo lado de fora.
- 6) Não pesar objetos quentes ou frios (pesagens em temperatura diferente da ambiente requerem cuidados especiais).

Balanças analíticas, aquelas que podem pesar até 0,1 mg, são especialmente sensíveis e exigem outros tantos cuidados; seu prato fica encerrado dentro de uma caixa com portas de vidro, para que as correntes de ar não perturbem a pesagem. Geralmente não é possível ler o peso com portas abertas, porque o prato da balança fica oscilando e não produz leitura estável.

Cuidados especiais com balanças analíticas:

* Na verdade, existem balanças mecânicas que também possuem sistemas para tarar recipientes, mas não são tão comuns.

- 1) Não abrir ou fechar portas da caixa de vidro com a balança destravada.
- 2) Não colocar ou tirar objetos do prato com a balança destravada.
- 3) Não pegar objetos a serem pesados com a mão: a gordura deixada pelos dedos altera o resultado das últimas pesagens. Use pinças, ou pegue o objeto com um pedaço de papel (você pode usar o papel como se fosse uma luva, ou pode fazer um anel de papel dobrado e usá-lo como um tipo de pinça).
- 4) Nas balanças mecânicas sempre use a trava ou a meia-trava para trocar os pesos maiores, só destravando quando for ajustar o botão dos pesos menores (frações de grama) (aquele que fica do outro lado).

Naturalmente não são apenas esses cuidados que irão garantir uma boa pesagem. Você tem que usar o bom senso em tudo que faz para obter resultados de qualidade. No caso específico deste experimento, por exemplo, é claro que quando você for pesar seu balão volumétrico vazio ele tem que estar bem seco; você não pode esquecer de incluir a *tampa* do balão na pesagem; você não pode trocar a tampa do balão quando for pesá-lo cheio de líquido; depois de pesar o balão vazio, você não pode mais pegá-lo com a mão até pesá-lo cheio, se estiver usando balança analítica, para não alterar o resultado; você não pode colocar o balão num lugar sujo de sua bancada, porque a sujeira pode aderir ao balão e alterar o peso; e assim por diante.

6. Medidas de temperatura

As medidas de temperatura são feitas por leitura direta de um termômetro apropriado. Há muitos tipos de termômetro em uso nos laboratórios, mas a grande maioria é de mercúrio e varia apenas na faixa e na precisão da escala.

Os principais cuidados a serem tomados ao efetuar uma medida de temperatura são:

- 1) Assegurar-se de que todo o **bulbo** do termômetro esteja mergulhado no meio cuja temperatura se quer medir (na realidade seria necessário considerar a "imersão" com que o termômetro foi calibrado, mas o método simplificado apresentado acima é satisfatório).
- 2) Esperar até que tenha ocorrido **equilíbrio** térmico entre o meio e o bulbo do termômetro antes de efetuar a leitura; melhor ainda é fazer várias leituras a intervalos regulares (de 30 segundos, por exemplo) até que a leitura permaneça constante; este valor constante final é a temperatura correta.

7. Gráficos

A construção de gráficos com os dados experimentais é uma operação usada com muita frequência, em virtude de serem os gráficos muito úteis, pois:

- 1) Permitem-nos visualizar *tendências* (por exemplo, *tal* variável tende a crescer quando *tal* outra diminui; esta variável aqui diminui rapidamente nesta região, mas diminui mais lentamente nesta outra; esta variável tem um máximo por aqui; etc.) com facilidade

- muito maior do que teríamos apenas examinando os números em uma tabela.
- 2) Através dos gráficos percebemos facilmente que a interdependência entre variáveis de fenômenos naturais é de natureza tal a resultar em *curvas suaves* (ou então *retas*) nos gráficos; variações bruscas ou irregulares em geral indicam erros de medida ou a existência de alguma variável que não está sendo controlada, etc.
 - 3) Como os gráficos são curvas suaves, fica fácil perceber que um ponto, que não se alinha com os demais, pode ter sido medido erradamente (o chamado erro *accidental*), o que permite que possamos obter melhores resultados refazendo as medidas de pontos duvidosos.
 - 4) Resultados experimentais estão sempre sujeitos a erros de medida; em um experimento em que a relação entre duas variáveis deve produzir uma linha reta no gráfico (como é o caso do experimento que você vai realizar, onde a massa é proporcional ao volume), é comum encontrar pontos que não se alinham *exatamente*, mas que apresentam certa dispersão (para ambos os lados) em torno da reta “média” que se espera; em geral, no gráfico podemos ver com mais facilidade qual deve ser a reta “média” e quais pontos estão mais afastados ou mais próximos do esperado ou presumido.*

Alguns exemplos podem esclarecer muito melhor esses aspectos. Considere, inicialmente, a tabela 2.1 do início deste texto, contendo os valores de densidade da água a várias temperaturas. Examine a tabela detidamente, tentando tirar conclusões sobre *como* é a variação, e você vai perceber o quanto é difícil, pelo exame de números, chegar a conclusões desse tipo.

Examine agora o gráfico da figura 2.1 abaixo, que corresponde aos valores da tabela 2.1. Você percebe instantaneamente que a densidade da água varia com a temperatura segundo uma *curva* com concavidade voltada para baixo, que a curva é *suave* e que tem um *máximo* próximo a 4°C.

* Na verdade, um tratamento estatístico dos dados experimentais pode localizar a reta que melhor se “encaixa” nos dados existentes com maior precisão do que o método visual; tais métodos podem ser realizados pelos programas de computador que traçam gráficos (como o *Origin*, da Microcal, por exemplo; neste programa você deve procurar no menu “tools” pelo sub-menu “linear fit”).

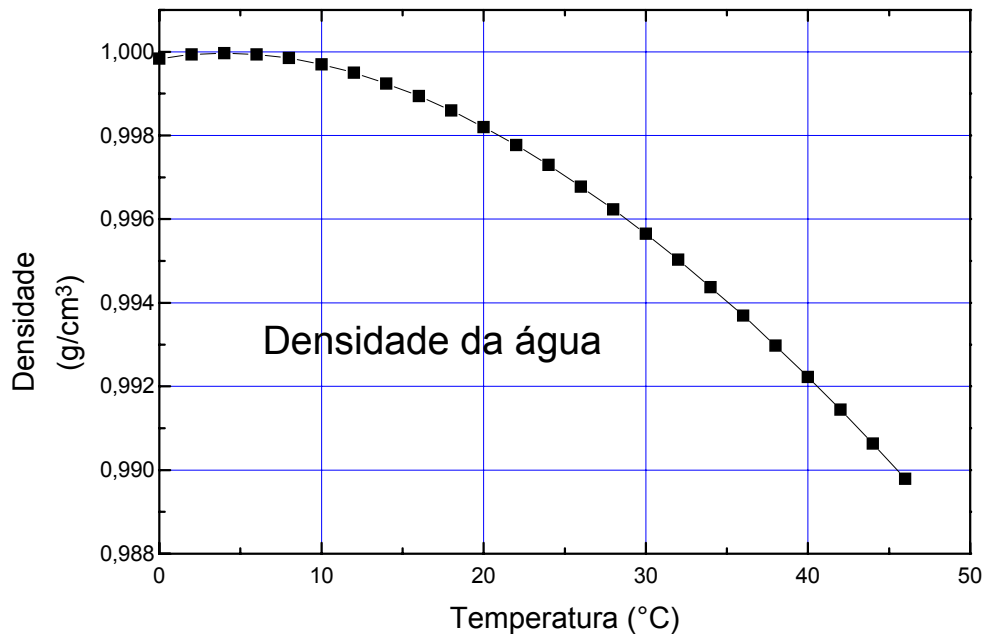


Figura 2.1. Densidade da água a várias temperaturas (dados da tabela 2.1)

Em seguida, considere a tabela 2.2, similar à tabela 2.1, mas contendo a densidade do *mercúrio*. Nessa tabela um dos valores foi propositadamente escrito errado. Tente achar o número errado examinando somente a tabela para ver como essa tarefa é aborrecida e cansativa. Considere ainda que você *foi avisado* de que havia um número errado; imagine a dificuldade que você teria para perceber o erro na tabela se você nem soubesse que existia um erro.

Tabela 2.2
Densidade do mercúrio a várias temperaturas
(com um ponto errado)

t (°C)	ρ (g/cm ³)	t (°C)	ρ (g/cm ³)
0	13,595 08	24	13,536 06
2	13,590 15	26	13,531 17
4	13,585 22	28	13,526 26
6	13,580 29	30	13,521 37
8	13,575 36	32	13,516 47
10	13,570 44	34	13,511 58
12	13,565 52	36	13,506 70
14	13,560 60	38	13,501 82
16	13,555 70	40	13,496 93
18	13,556 79	42	13,492 07
20	13,545 88	44	13,487 18
22	13,540 97	46	13,482 29

Dirija-se agora ao final deste texto, onde você encontrará um gráfico (denominado figura 2.2) feito com os dados da tabela 2.2. Veja com que facilidade você percebe que há um ponto errado e *qual* é o ponto errado. É evidente, também, que você perceberia instantaneamente o erro, *mesmo que não soubesse de antemão de sua existência*.

Observe, também, que este erro não necessariamente tem que ser erro de medida experimental, mas pode ser erro de transcrição; uma pessoa, copiando dados de tabelas (principalmente se forem escritas a mão), facilmente lê “6” onde está escrito “0”, ou inverte dois algarismos, etc. Os gráficos ajudam muito a localizar esses erros.

Como traçar bons gráficos

É comum que estudantes não compreendam bem as finalidades de um gráfico e, como conseqüência, construam gráficos despropositados que têm pouca ou nenhuma utilidade.

Comece por definir o tamanho aproximado de seu gráfico. Muitas vezes não é necessário usar a folha inteira de papel milimetrado, que é muito grande e pode resultar em grande dispersão de seus (poucos) pontos, trazendo mais dificuldades do que benefícios. É comum que se consiga traçar bons gráficos em meia folha.

Localize em seguida, na sua *tabela de dados*, os valores máximos e mínimos de suas duas variáveis.

A parte mais difícil vem agora: *estabelecer as escalas* em cada um dos dois eixos. Para começar, ignore totalmente os números que vêm marcados no papel. Eles nunca coincidem com os valores que você tem que usar, e devem ser tratados como se não existissem. Apenas conte os milímetros em cada eixo, para saber de quantos você dispõe. As escalas devem ser traçadas de maneira que:

- 1) Todos os pontos caibam no gráfico.
- 2) Em cada eixo, a distância entre o menor e o maior valor (dos pontos que você vai colocar no gráfico) deve ser de **pelo menos 75%** do tamanho total do eixo.
- 3) A escala deve ser *legível*, isto é, você tem que ser capaz de localizar *qualquer* valor na escala, não apenas aqueles que correspondem a seus pontos.

Para satisfazer o requisito (3) acima, você deve procurar estabelecer uma escala que coincida o mais possível com as linhas dos milímetros. Por exemplo: cada centímetro vale 100 g (assim, cada milímetro vale 10 g), ou cada 2 cm valem 100 g (assim cada milímetro vale 5 g), darão boas escalas. Uma escala que já não seria tão boa, mas poderia ser aceitável se necessário, seria aquela em que cada 3 cm valessem 100 g (cada 3 mm valeriam 10 g, e como é que se divide 3 mm em dez partes?); é comum que você acabe por concluir que, num caso assim, é melhor fazer o gráfico um pouco maior, fazendo cada 4 cm valerem 100 g. Seria totalmente descabida, porém, uma escala em que 13 mm valessem 10 g; aí não há praticamente

nenhuma coincidência das linhas com a escala, que se torna um absurdo ilegível sem nenhuma utilidade.

Finalmente, tendo escolhido sua escala, você deve fazer pequenos traços nos eixos, escrevendo números que permitam ler com facilidade qualquer ponto. Tome como exemplos as figuras 2.1 e 2.4 deste texto. Você vê como é fácil ler qualquer valor nesses gráficos? Faça seus gráficos assim.

Inclinação de retas em gráficos de dados experimentais

Você já sabe, de seus cursos de matemática, que a equação da reta tem a forma $y = ax + b$, sendo “ b ” o parâmetro linear (onde a reta corta o eixo y , ou o valor de y para $x = 0$) e “ a ” é o parâmetro angular, conhecido como *inclinação* da reta, e numericamente igual à tangente trigonométrica do ângulo que a reta forma com o eixo x .

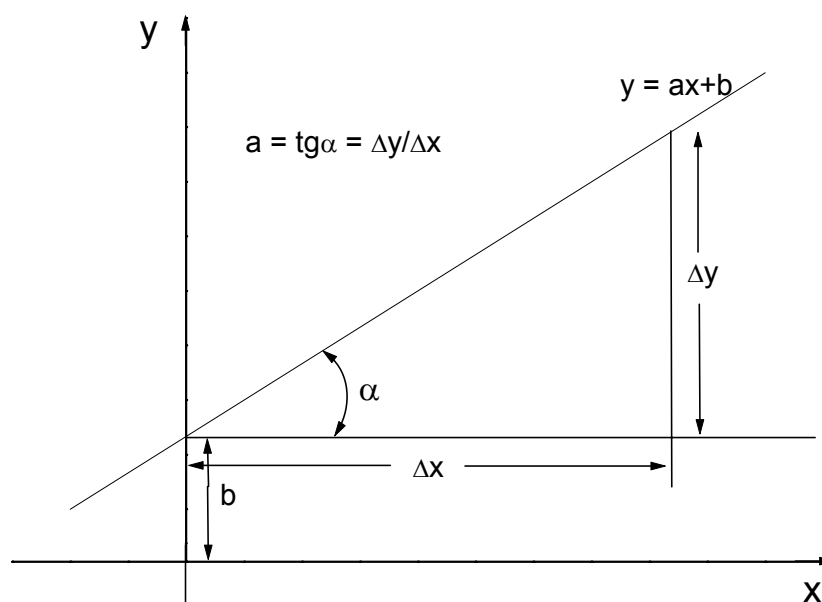


Figura 2.3. Reta e seus parâmetros
(em um gráfico “matemático”)

Ocorre que a expressão $a = \text{tg} \alpha$ **só é verdadeira se as escalas nos dois eixos forem idênticas**, isto é, se a distância correspondendo a “1” no eixo x for igual à distância que corresponde a “1” no eixo y . Caso isso não aconteça, o parâmetro “ a ” não é mais numericamente igual à tangente trigonométrica do ângulo α , mas continua a ser chamado de *inclinação* da reta.

É muito comum fazer gráficos onde as unidades nos dois eixos são diferentes (observe bem as figuras 2.1 e 2.2 e você verá por quê). Nesses casos como é que se determina o valor de “ a ”, ou a *inclinação* da reta?

Considere a figura 2.4.

O parâmetro “a” continua a ser a relação entre Δy e Δx , mas os valores Δy e Δx têm que ser medidos com as escalas correspondentes (Δy com a escala do eixo y e Δx com a escala do eixo x).

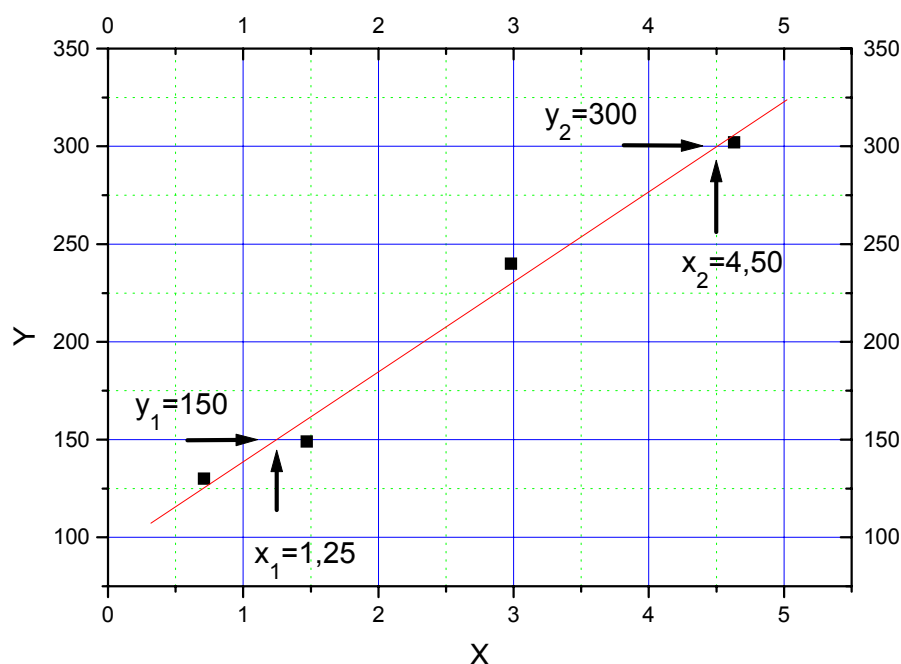


Figura 2.4. Inclinação de uma reta experimental

O procedimento mais simples é: escolhemos dois pontos quaisquer da reta. Para diminuir o *erro relativo* em nossos cálculos, convém escolher dois pontos o mais afastados possível um do outro. Tendo escolhido e marcado os dois pontos, passa-se a ler os valores de x e de y para cada ponto (x_1, y_1, x_2, y_2) *de acordo com as escalas correspondentes*; normalmente os pontos são escolhidos de modo a que pelo menos um dos valores de cada ponto seja fácil de ler, isto é, escolhem-se pontos que estejam exatamente em cima de um dos traços da escala. **Não se deve escolher nenhum ponto que coincida com um dado experimental** (um valor medido)*, mesmo porque os pontos medidos raramente coincidem exatamente com a reta.

Uma vez lidos esses valores, a *inclinação* da reta pode ser facilmente calculada:

$$a = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{300 - 150}{4,50 - 1,25} = \frac{150}{3,25} = 46,2$$

A propósito, a reta no gráfico da figura 2.4 foi traçada pelo programa de computador através dos cálculos estatísticos já mencionados (para determinar a melhor reta); quando faz isso, o programa também fornece o valor da inclinação da reta (a), que neste caso foi de 46,04587. O parâmetro linear (b), também dado pelo programa, foi de 92,55272. Observe que o computador não leva em conta os algarismos significativos (da mesma forma que a calculadora); você é que tem que

* Exceto, naturalmente, se você tiver *apenas 2 pontos*. Neste caso, a “melhor” reta tem que passar obrigatoriamente pelos dois pontos (exatamente), e o valor da inclinação pode ser calculado diretamente pelos dois pontos experimentais que você tem. Escolher outros pontos da reta pode apenas introduzir erros devido a imprecisões gráficas.

cuidar dessa parte. Observe também que o programa mencionado usa as letras “a” e “b” com significado inverso ao usado aqui (o programa utiliza “ $y = a + bx$ ” como equação da reta).

Se quiser verificar você mesmo, os pontos do gráfico da figura 2.4 correspondem aos valores da tabela 2.3; as fórmulas utilizadas no cálculo estatístico para determinar os parâmetros da reta também estão reproduzidas a seguir.

Tabela 2.3

Dados correspondentes ao gráfico da figura 2.4.

y	x
130	0,71
149	1,47
240	2,98
302	4,63

$$a \text{ (parâmetro angular, ou inclinação)} = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

$$b \text{ (parâmetro linear)} = \frac{\sum xy \sum x - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

(n é o número de pontos; no caso da tabela 2.3, $n = 4$).

No caso do gráfico que você vai traçar neste experimento (de *massa × volume*), ele deverá ser também uma reta, mas um tipo *especial* de reta: ela tem que passar, obrigatoriamente, pela origem (0,0), pois é claro que a um volume nulo de material tem que corresponder uma massa nula. Portanto, ao tentar traçar a melhor reta entre seus pontos, lembre-se que ela tem que ser *a melhor reta que passa pela origem*. Se quiser usar o método estatístico com seus dados, a fórmula para este caso especial (em que b é, obrigatoriamente, igual a zero) é bem mais simples*:

$$a \text{ (parâmetro angular)} = \frac{\sum xy}{\sum x^2} \text{ (para } y = ax)$$

* Não interprete mal essas palavras: você deve usar esta fórmula mais simples, mas *não para economizar trabalho*. É que, se você usar a fórmula mais complexa dada anteriormente, o resultado pode ser pior, pois poderá corresponder a uma reta *que não passa pela origem*! A fórmula mais simples, por outro lado, força o resultado a cumprir essa exigência (de que a reta cuja inclinação estamos determinando seja uma reta que passe pela origem).

8. Parte experimental

8.1. Temperatura ambiente

Em um local do laboratório acessível a todos será colocado um termômetro no qual você deverá ler a temperatura ambiente a *aproximadamente* cada 15 minutos durante todo o tempo que durar o experimento. Cada vez que ler a temperatura, anote esse valor juntamente com o *horário* (horas, minutos e segundos) em que foi feita a leitura. Você deverá depois fazer um gráfico com esses dados.

8.2. Uso da balança analítica mecânica

Em uma balança analítica mecânica, pesar exatamente cerca de 3 g de cloreto de sódio em um papel.* Anotar tudo. Tomar um pesa-filtro (com tampa), cuidadosamente limpo e seco, e pesá-lo. Transferir cuidadosamente o cloreto de sódio que está no papel (já pesado) para o pesa-filtro. Tampar e pesar.

8.3. Uso da balança semi-analítica eletrônica

Pesar um béquer de 250 mL na balança eletrônica (anotar o peso!) e tirar a *tara*. Coloque um outro objeto (pode ser uma caneta, uma espátula, uma moeda, uma chave, etc.) dentro do béquer e anote a massa. Retire o objeto de dentro do béquer e anote o peso marcado no mostrador. Retire o béquer e veja o que acontece (anote).

8.4. Determinação da densidade de um líquido

Tomar um balão volumétrico de 25 mL, cuidadosamente limpo e seco. Pesá-lo. Retirá-lo da balança, encher (com o líquido cuja densidade se quer determinar) até próximo da marca e, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, completar o volume até a marca. Cuidado para não ultrapassar a marca e também para não deixar ficarem gotículas no gargalo do frasco. Pesá-lo novamente (com o líquido). Determinar a massa do líquido.

Medir a temperatura do líquido com seu termômetro. Comparar com a leitura da temperatura ambiente (neste momento) no termômetro em que você está fazendo as leituras a cada 15 minutos.

Repetir o procedimento acima para cada balão volumétrico (de diferentes volumes) que esteja à sua disposição.

* Esta última frase está escrita de uma forma que é comumente usada em partes experimentais. Você deve aprender a interpretá-la corretamente, como um químico normalmente faz. O que significa, por exemplo, "...pesar exatamente cerca de..."? À primeira vista parece haver uma contradição aí, mas não há. Peça ajuda ao professor ou aos monitores se não compreender. Considere também que as operações óbvias nem sempre são descritas: por exemplo, todo mundo sabe que, para pesar 3 g de cloreto de sódio em um papel, *é necessário antes pesar o papel, e **anotar** esse peso!* Da mesma forma, todo mundo sabe que é preciso verificar o zero de uma balança antes de iniciar uma pesagem.

9. Adendo

Este gráfico foi colocado aqui no final para que você tivesse a oportunidade de examinar a tabela 2.2 sem ver o gráfico correspondente.

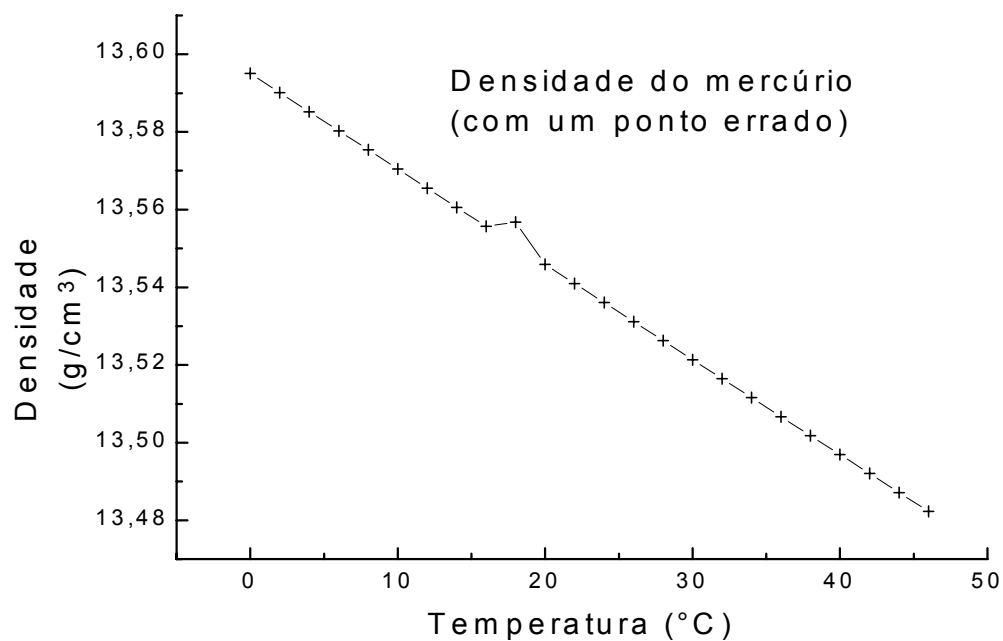


Figura 2.2. Densidade do mercúrio a várias temperaturas
(com um ponto errado)

O ponto errado, obviamente, é aquele que corresponde a 18 °C; o valor que consta na tabela 2.2 (e que foi utilizado para traçar o gráfico) é 13,556 79, enquanto que o valor correto seria 13,550 79 g/cm³.

Experimento 3 Dissociação Eletrolítica

Conteúdo

1. Introdução
2. O experimento
3. Crioscopia
4. As técnicas experimentais
Pipetas
Escoamento e retenção
Bureta
Bico de Bunsen
5. Parte Experimental
6. Elaboração dos resultados
7. Apêndice

1. Introdução

Solução é um sistema homogêneo que se pode obter, por exemplo, com água e outra substância qualquer. Outros líquidos podem ser usados, mas trataremos aqui principalmente de soluções aquosas. Dizemos que a água é o *solvente*, e a substância dissolvida é o *soluto*.

A água pura é muito má condutora de eletricidade, mas as soluções aquosas podem ser boas ou más condutoras. Isto nos leva a dividir as substâncias em duas grandes classes, conforme o comportamento de suas soluções aquosas diante da corrente elétrica:

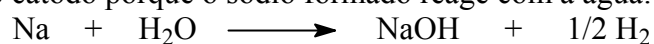
1. **Eletrólitos:** são substâncias que dão origem a soluções aquosas *condutoras* de eletricidade; a essa classe pertencem os ácidos, as bases e os sais.
2. **Não-Eletrólitos:** são substâncias cuja solução aquosa não conduz eletricidade, sendo exemplos as substâncias orgânicas em geral, como álcool, glicerina, açúcar, etc.

As soluções aquosas de eletrólitos, quando submetidas a uma corrente *contínua* (como a de uma pilha comum), não apenas conduzem eletricidade, como também se decompõem (sofrem transformação química), um fenômeno denominado *eletrólise*. Neste experimento, utilizaremos corrente *alternada* para reduzir a um mínimo a eletrólise.

Para explicar a condutividade das soluções de eletrólitos os químicos propuseram a teoria da dissociação eletrolítica, ou ionização: um eletrólito, quando dissolvido em água, dissocia-se em átomos ou grupos de átomos eletricamente carregados (também chamados íons). Assim um eletrólito como o NaOH, ao se dissolver em água daria origem aos íons:



Ao passar uma corrente contínua pela solução, os íons Na^+ (cátions) dirigem-se para o polo negativo (cátodo), enquanto os íons OH^- (ânions) dirigem-se para o polo positivo (ânodo). Quando atingem os polos os íons se descarregam, podendo (conforme o caso) liberarem-se assim ou sofrerem outras reações (chamadas reações secundárias); isto constitui a eletrólise. No exemplo dado, não há liberação de sódio metálico no cátodo porque o sódio formado reage com a água:



No ânodo, também ocorre uma reação “secundária”:



Como consequência, os produtos dessa eletrólise são o hidrogênio (no cátodo) e o oxigênio (no ânodo).

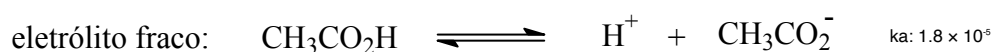
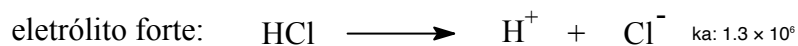
O uso de *corrente alternada* (que flui ora num sentido, ora no sentido oposto) faz com que as reações, que ocorreram nos eletrodos apenas em extensão muito pequena, devido ao reduzido tempo (1/120 s) de duração de um semiciclo, sejam revertidas no semiciclo contrário, resultando em transformação química global quase nula.

Os eletrólitos, porém, não são todos iguais. Alguns produzem soluções altamente condutoras, e outros dão soluções de condutividade relativamente baixa. São classificados, em vista disso, em dois tipos:

Eletrólitos fortes: dão origem a soluções de alta condutividade; pertencem a esse tipo **todos os sais** (com apenas pouquíssimas exceções, como os haletos de cádmio), os **ácidos fortes** (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc.) e as **bases fortes** (NaOH , KOH , etc.).

Eletrólitos fracos: dão origem a soluções de condutividade média; são os **ácidos fracos** ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HF , H_2S , H_2SO_3 , etc.) e as **bases fracas** (NH_3 , CH_3NH_2 , etc.).

A explicação para a diferença de condutividade é que os eletrólitos fortes dissociam-se *totalmente* quando em solução (dando origem a grande número de íons), enquanto os eletrólitos fracos estariam na forma de um equilíbrio dinâmico entre a forma não dissociada e os íons:



Dessa maneira uma parte considerável do eletrólito fraco está na forma não ionizada, incapaz de conduzir eletricidade, e há relativamente poucos íons em solução.

Na verdade, medidas mais precisas mostram que dissociação “total” mesmo só ocorre em poucos casos (com eletrólitos muito fortes e em soluções bem diluídas); na maioria dos casos, há uma dissociação parcial que pode ser mais ou menos pronunciada. A divisão em soluções *condutoras* e *não-condutoras* (ou em eletrólitos *fortes* e *fracos*) é uma simplificação usada para facilitar a compreensão. O que existe, realmente, é uma variação contínua de condutividade das soluções; *condutora* seria um extremo e *não-condutora* seria o outro extremo, sendo que podemos ter soluções ocupando qualquer dos pontos intermediários. Da mesma forma, a divisão em eletrólitos *fortes* e *fracos* não traduz a realidade com precisão; temos eletrólitos *mais fortes* do que outros, e eletrólitos *mais fracos* do que outros, sendo então a “força” dos eletrólitos uma grandeza que pode variar continuamente entre os dois extremos.

Um outro aspecto digno de nota é que muitas substâncias **sólidas** (como os sais em geral, e bases como o NaOH) são iônicas mesmo em forma sólida; não conduzem eletricidade nessa forma, porém, porque os íons encontram-se presos na rede cristalina e não têm mobilidade para conduzir a corrente elétrica. Tais sólidos, quando são **fundidos**, fornecem líquidos que são bons condutores, pois na forma líquida os íons podem se movimentar com facilidade.

2. O experimento

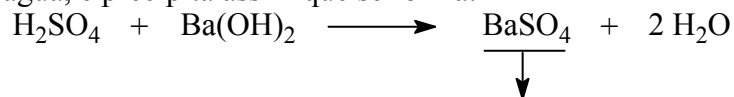
Em nosso experimento utilizaremos um aparelho simples (veja detalhes na parte experimental) para avaliar de forma aproximada a condutividade de várias soluções. O aparelho consiste de um transformador 110/24V, lâmpadas e eletrodos de grafite (retirados de pilhas comuns tamanho médio, ou tamanho C); os eletrodos são montados em um suporte isolante que os mantém em posição, com distância fixa um do outro. Ao mergulhar os eletrodos em uma solução qualquer, se for boa condutora a solução fechará o circuito elétrico e as lâmpadas se acenderão com brilho forte; se for não condutora as lâmpadas não se acendem, e em casos intermediários pode-se observar também um brilho de intensidade intermediária.

Com esse aparelho você verificará a condutividade da água pura e de soluções aquosas de cloreto de sódio, sacarose, álcool etílico, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, amônia e ácido acético.

Está prevista também a verificação da condutividade de uma substância iônica no estado *sólido* e no estado *fundido* (sem água). Usaremos, para isso, o acetato de amônio, porque é um sal que tem ponto de fusão relativamente baixo (114 °C), não exigindo portanto aquecimento muito drástico.

Procure prever qual será a condutividade das soluções acima mencionadas. Um caso um pouco diferente é o do ácido acético, que você começará por testar *não* a solução aquosa, mas o ácido acético puro (*sem* água);* você acha que o ácido acético *anidro* (sem água) conduz bem a eletricidade ou não? E quando você acrescentar água ao ácido acético, o que deverá acontecer?

Um experimento que ilustra vários dos aspectos discutidos aqui é a titulação de uma solução de hidróxido de bário com uma solução de ácido sulfúrico. O experimento baseia-se no fato de que o produto dessa reação, o sulfato de bário, é *insolúvel* em água, e precipita assim que se forma:



Dessa maneira, no início você terá no béquer uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, que é uma base forte, e a solução será, portanto, boa condutora. Conforme você for adicionando ácido sulfúrico, o hidróxido de bário irá sendo transformado em sulfato de bário, insolúvel, que vai precipitando; a *concentração de íons* em solução vai, portanto, *diminuindo* até que, no *ponto de equivalência* [quantidade (adicionada) de H_2SO_4 = quantidade (inicial) de $\text{Ba}(\text{OH})_2$] a **solução** praticamente não contém nenhum íon, e deixa de ser condutora; as lâmpadas se apagam e, se você tiver juntado fenolftaleína (um indicador ácido-base) no início, você poderá ver que isso ocorre ao mesmo tempo que o indicador muda de cor (quando acabou a base $\text{Ba}(\text{OH})_2$ existente no meio reacional).

Se você continuar a adicionar ácido sulfúrico, as lâmpadas voltarão a acender (por quê?).

* O ácido acético isento de água é um líquido com ponto de fusão 17 °C, solidificando-se facilmente ao ser resfriado; por isso é chamado de *ácido acético glacial*. Pequenas quantidades de água fazem abaixar drasticamente o ponto de fusão do ácido acético, e ele não mais se solidificará com pequeno resfriamento, isto é, não é mais *glacial*. A medida dos pontos de fusão é uma maneira muito prática e eficiente de verificar o conteúdo de água em substâncias como o ácido acético ou o ácido sulfúrico.

Nota: é importante que você compreenda que esse experimento só é possível porque o sulfato de bário é insolúvel. Este **não** é um procedimento geral para titulações. O que você acha que aconteceria com o brilho das lâmpadas se ao invés de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ você tivesse usado NaOH ?

3. Crioscopia

Quando se dissolve uma substância na água (ou outro solvente), a solução resultante apresenta ponto de fusão *menor* do que a água pura (p.f. 0,0000 °C a 1 atm). O *abaixamento* do ponto de fusão, Δt , é maior para soluções mais concentradas.

Há uma relação matemática simples entre o abaixamento do ponto de fusão (Δt) e a concentração da substância expressa em **moles da substância por 1000 g de solvente** (c), mas essa relação é válida apenas para soluções diluídas (quantidade do soluto desprezível diante da quantidade do solvente):

$$\Delta t = c \times K_f$$

K_f é uma constante, chamada constante crioscópica, tendo um valor definido para cada solvente. Para a água, $K_f = 1,86$, significando que uma solução contendo 1 mol de soluto por 1000 g de água apresenta um abaixamento do ponto de fusão da água de 1,86 °C. Na prática, é conveniente trabalhar com soluções contendo 0,5 a 0,01 mol por 1000 g de solvente. Isto leva a valores pequenos de Δt , exigindo um termômetro de grande precisão para obter bons resultados.

Como o abaixamento do ponto de fusão é função da quantidade do soluto que há em solução (em 1000 g de solvente), constitui-se em um método para determinar a massa molar de substâncias desconhecidas.

No entanto, ao trabalhar com soluções de eletrólitos, é preciso estar atento ao fato de que Δt é função não do número de moléculas, mas sim do número de partículas que há em solução. Para cada mol de NaCl que se dissolver, formam-se 2 moles de partículas (Na^+ e Cl^-) e Δt resulta no dobro do esperado, trazendo mais uma evidência da ocorrência da dissociação eletrolítica. Rigorosamente falando, Δt só é o dobro mesmo do esperado para soluções bem diluídas ($\sim 0,1 \text{ mol} / 1000 \text{ g H}_2\text{O}$); quando a solução é mais concentrada, ele dá um valor intermediário entre o Δt esperado e o seu dobro, permitindo calcular o grau de dissociação.

Semelhantemente, soluções bem diluídas de sulfato de sódio dão um Δt que tem aproximadamente o triplo do valor esperado (por quê?).

O que você espera que ocorra com o Δt de uma solução de:

- 1) HCl
- 2) CH_3COOH
- 3) NaOH
- 4) CaCl_2

4. As técnicas experimentais

Neste experimento você vai utilizar, pela primeira vez, pipetas, buretas e bico de Bunsen. Vamos apresentar aqui algumas recomendações e instruções a respeito da operação desse material.

Pipetas

Pipetas são instrumentos delicados e precisam de cuidado na operação. Há dois tipos principais de pipetas: *volumétricas*, que podem medir apenas um

Molalidade
m=mol/kg

volume determinado, e *graduadas*, que possuem uma escala, permitindo medidas de vários volumes diferentes. A primeira impressão do estudante é que seria mais simples usar apenas as pipetas graduadas, que podem medir maior variedade de volumes. Ocorre, porém, que as pipetas volumétricas são mais precisas (4 algarismos) e não podem, por isso, ser dispensadas.

Quanto ao *modo de operação*, há dois tipos de pipetas em uso atualmente: de esgotamento *total* e de esgotamento *parcial*.^{*} Os fabricantes freqüentemente usam faixas coloridas na parte superior da pipeta: uma faixa mais larga é o “código de cor”, indicando o volume da pipeta pela cor; outras faixas, mais estreitas e da mesma cor da larga (ou de cor diferente em alguns casos), indicam se a pipeta é de esgotamento parcial (1 faixa estreita, logo acima da faixa de código) ou de esgotamento total (duas faixas estreitas, colocadas mais acima. A figura 3.1 ilustra o que foi dito acima.

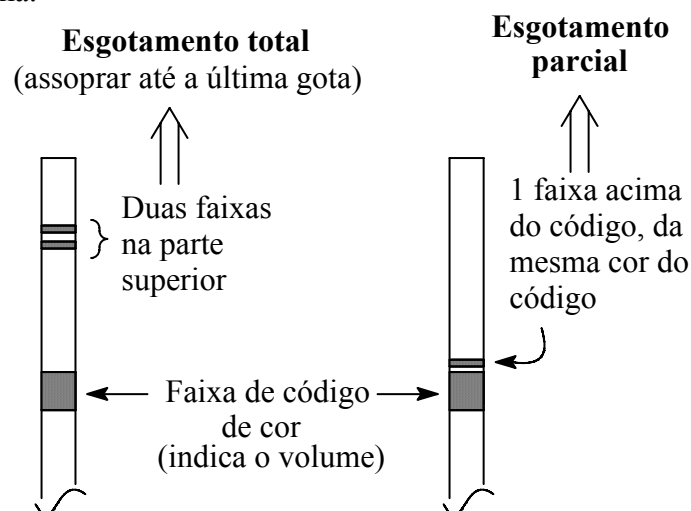


Figura 3.1. Pipetas e suas faixas

Não há, porém, necessidade de decorar essa história de “1 faixa ou 2 faixas” porque um exame da pipeta lhe dirá claramente a que tipo ela pertence. Observe a figura 3.2. A pipeta volumétrica de 25 mL, à direita, só pode ser de esgotamento total, pois tem apenas *uma* marca de calibração; como é que ela poderia ser de esgotamento parcial, se não há marca para indicar *onde* parar o esgotamento? Compare com a pipeta volumétrica de 20 mL, à esquerda, que tem *duas* marcas de calibração: é claro que esta tem que ser de esgotamento parcial, pois para quê serviria a marca inferior de calibração, se não fosse para indicar onde parar o esgotamento? Compare também as duas pipetas graduadas da figura 3.2 para ver como você percebe logo qual é de esgotamento total e qual é de esgotamento parcial, sem precisar sequer olhar para as faixas coloridas.

^{*} O estudante deve compreender que o modo de operação de uma pipeta é determinado *pelo fabricante*, durante sua fabricação. É claro que o instrumento só medirá corretamente se for operado da mesma maneira como quando foi calibrado. Estamos transmitindo aqui as instruções dos fabricantes que forneceram os instrumentos utilizados em nosso laboratório: são procedimentos adotados universalmente, mas é claro que outros fabricantes podem adotar sistemas que tenham pequenas diferenças. O modo seguro de operar um instrumento é, portanto, seguir as instruções do fabricante correspondente.

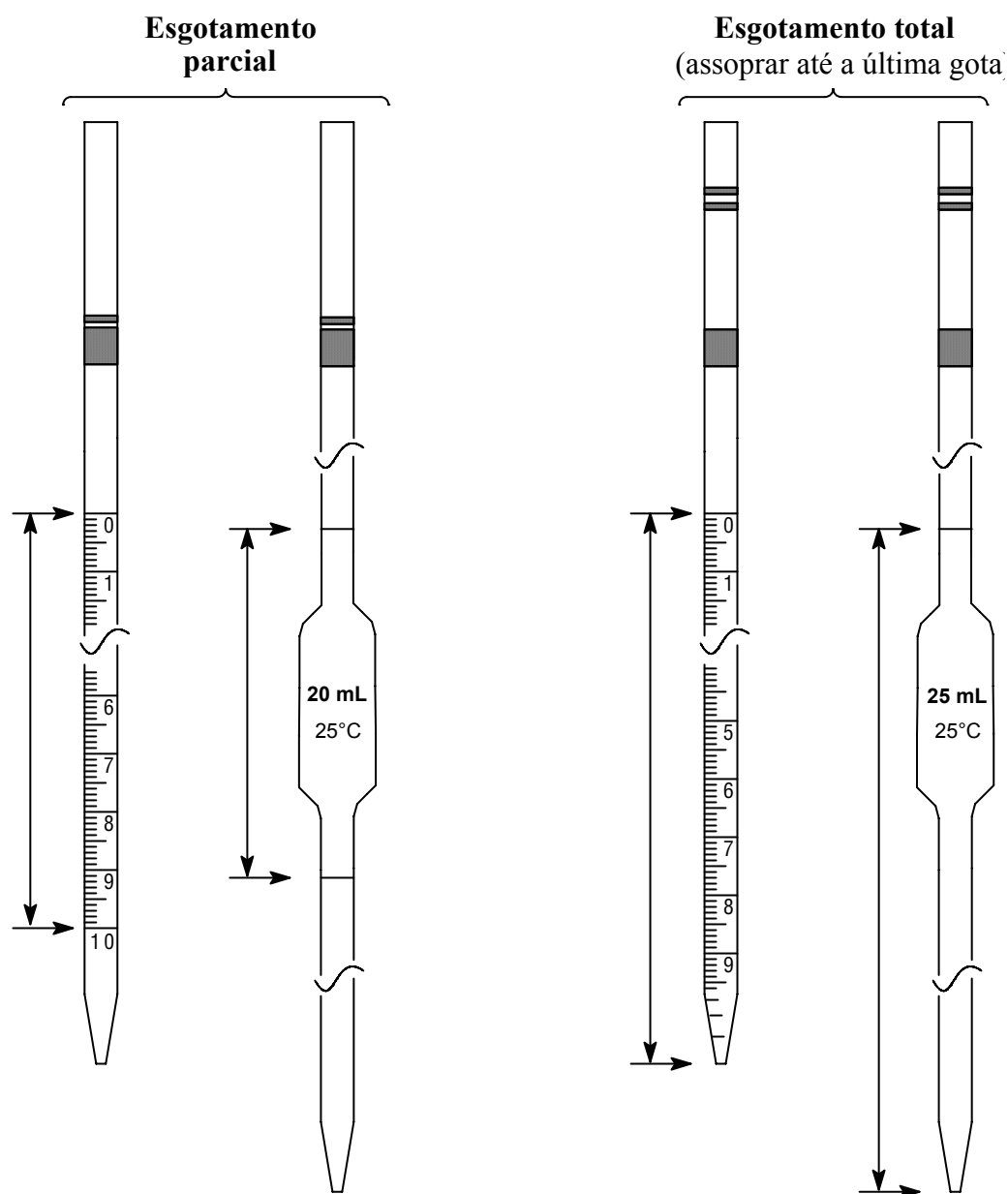


Figura 3.2. Pipetas de esgotamento total e parcial

Para operar efetivamente uma pipeta, devemos usar uma peça de borracha, chamada pipetador de Griffin, mas entre nós mais conhecida como pró-pipeta (veja figura 3.3), sempre que o líquido (a ser pipetado) seja muito tóxico (ou corrosivo), ou que emita vapores tóxicos. Líquidos moderadamente tóxicos também devem ser pipetados com a pró-pipeta por operadores ainda inexperientes. Mesmo operadores que se considerem muito experientes e capazes, só podem operar pipetas com a boca (com líquidos moderadamente tóxicos ou corrosivos) após se certificarem de que estão próximos a uma pia, de que a torneira da pia está funcionando, de que o caminho para a pia está desimpedido, etc., de forma que, se necessário, possam lavar a boca em poucos segundos, reduzindo assim os maus efeitos de uma entrada acidental de líquido em sua boca.

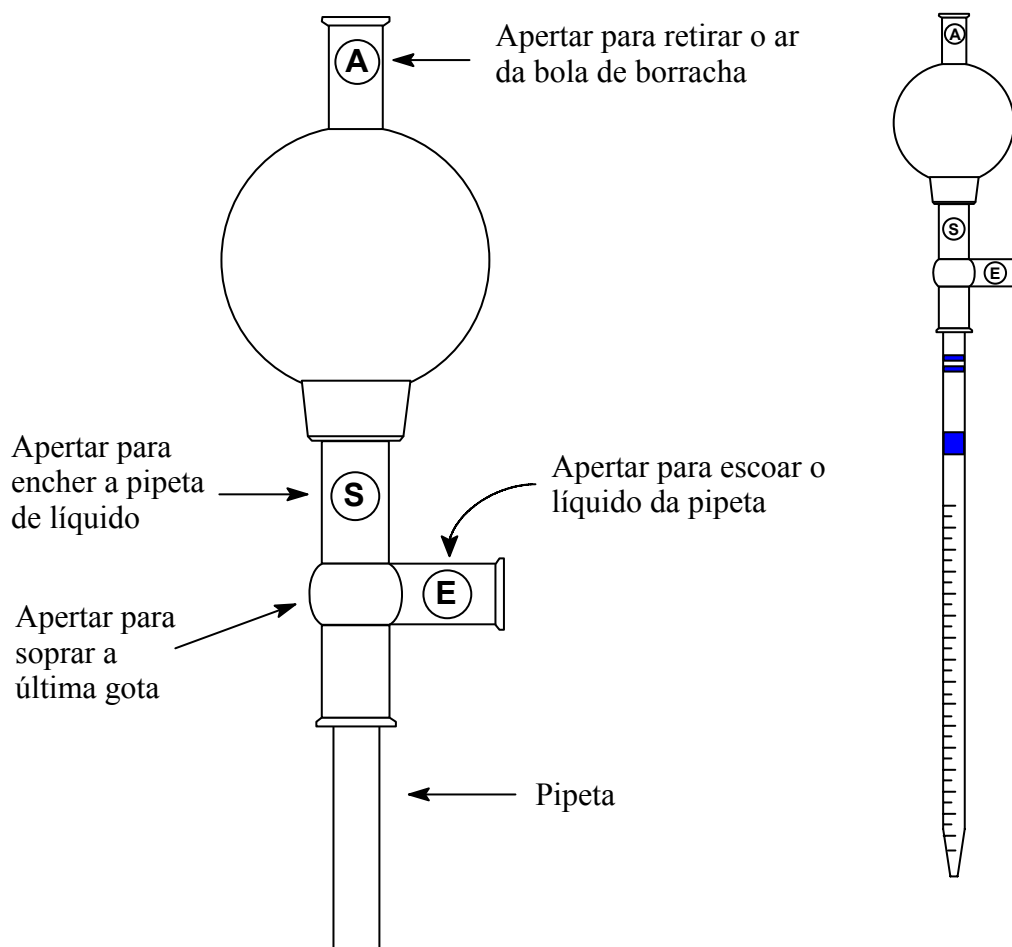


Figura 3.3. Pipetador de Griffin ou pró-pipeta

Quando o líquido é inócuo (como água, por exemplo) não há perigo em pipetar com a boca, mas é muito importante tomar certos cuidados para que a medida seja bem feita. Em primeiro lugar, é essencial que o extremo superior da pipeta esteja bem seco (se estiver molhado, seu dedo perderá o controle fino da velocidade de escoamento); da mesma forma, o dedo indicador (que vai fechar e abrir o topo da pipeta) também precisa estar seco. Ao aspirar o líquido com a boca, os lábios devem ser colocados de forma a não molhar a boca da pipeta (não se esqueça também da língua). **CUIDADO.*** Aspira-se até o líquido passar a marca desejada, retira-se a pipeta de dentro da boca e tampa-se rapidamente com o dedo *indicador* (observe a figura 3.4).

* Ao aspirar um líquido com a boca, é preciso observar atentamente para que a ponta da pipeta *não seja retirada do interior do líquido!* Se a ponta da pipeta sair acidentalmente de dentro do líquido, o líquido que já estiver na pipeta subirá, repentinamente, a uma velocidade muito maior, e você poderá encontrar-se com a boca cheia de líquido antes de compreender o que está acontecendo. Pela mesma razão deve-se cuidar de certificar-se que o líquido do recipiente não vai acabar antes que você termine a aspiração.

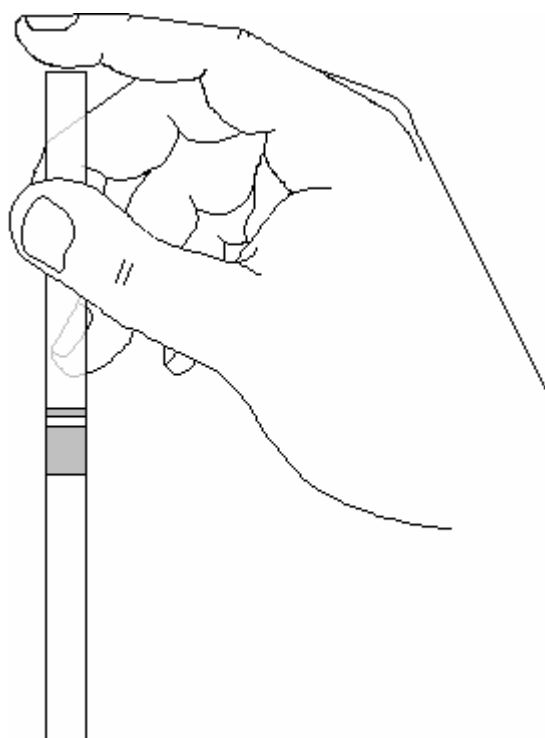


Figura 3.4. Modo correto de operar a pipeta manualmente

Escoamento e retenção. Instrumentos volumétricos que funcionam com escoamento de líquidos (como pipetas e buretas) exigem cuidado, na operação, para evitar erros de medida devidos à retenção dos líquidos em suas paredes durante o escoamento. Ao esvaziar uma pipeta, se você deixar o líquido escorrer muito rapidamente, uma quantidade considerável de líquido ficará retida nas paredes, introduzindo erro nas medidas. Experimente com uma pipeta volumétrica; encha com álcool e deixe escorrer bem rápido (abra totalmente o topo) até que o nível do álcool atinja o tubo estreito de baixo. Tampe totalmente e ponha um dedo marcando o ponto onde está o nível do álcool neste momento. Espere um pouco e veja como esse nível sobe, devido ao líquido que estava retido e vem escoando mais lentamente. Por isso, ao usar pipetas e buretas, deve-se deixar o líquido escorrer a uma velocidade apenas moderada.

Bureta

Para utilizar uma bureta, você deve inicialmente carregá-la. Prenda a bureta no suporte apropriado, *feche a torneira* e, com auxílio de um pequeno funil, encha a bureta com o líquido desejado até um pouco acima da marca do “0” (observe que o “zero” da bureta está no topo da escala, pois sua escala é feita para medir o volume do líquido que *escoou* da bureta). Coloque um recipiente qualquer sob o bico da bureta e abra a torneira (abra bem, deixando escoar rápido) por um tempo muito curto, fechando outra vez em seguida. Esta operação tem a finalidade de *encher o bico da bureta* com o líquido. Não devem ficar bolhas de ar. Repita a operação de abrir e fechar a torneira, se necessário.

Se o nível do líquido no interior da bureta estiver agora abaixo do zero, ponha mais um pouco de líquido, até passar a marca do zero. Abra agora a torneira bem devagar (não esqueça de colocar um recipiente em baixo), observando o nível do

líquido, e fechando a torneira assim que o nível estiver exatamente no zero. Pronto, a bureta está carregada e pronta para ser utilizada.

Bico de Bunsen

Em experimentos anteriores você já usou a estufa, que promove aquecimento de sua atmosfera interna por meios elétricos. Há outros aquecedores elétricos para laboratório que você vai usar em experimentos futuros, como mantas e placas de aquecimento. No momento vamos examinar apenas o bico de Bunsen, que é um queimador de gás semelhante aos existentes nos fogões a gás domésticos.

O gás comum de cozinha consiste de uma mistura contendo principalmente propano e butano, e pode reagir com o oxigênio do ar em reação muito exotérmica, produzindo grande quantidade de calor.



Para que possamos utilizar essa reação química como fonte de calor, porém, precisamos realizar a reação sob condições bem controladas, de forma que sirva a nossos propósitos. Se deixarmos o gás escapar por um furo fino para o ambiente, e chegarmos perto do furo um fósforo aceso, o calor cedido pela chama do fósforo provocará o início da reação; a partir daí a reação se mantém sozinha, pois o calor que ela mesma gera é suficiente para mantê-la. No entanto, nessas condições, não ocorre combustão completa do gás: forma-se muito carbono (em forma de fuligem) que não acaba de queimar e deposita-se em qualquer objeto que for colocado na chama, deixando o objeto negro de fuligem; essas partículas que não se queimam ficam incandescentes na chama, deixando-a amarela e muito luminosa (como a chama de uma vela).

Para que ocorra a combustão completa (e assim evitando a fuligem e *obtendo mais calor*), é necessário misturar o gás com um pouco de ar antes que ele se queime. No bico de Bunsen (veja figura 3.5) isto é conseguido da seguinte maneira: o gás é injetado (pela sua pressão) por um orifício fino, que fica na base do tubo vertical, provocando um fluxo para cima ao longo do tubo; este fluxo provoca a aspiração de ar pelas janelas (furos) que existem na base do tubo. Um anel de metal, também com furos que coincidem com as janelas, é colocado por fora do tubo para que, girando esse anel, possamos abrir e fechar as janelas, regulando assim a quantidade de ar que se mistura ao gás (naturalmente, quando você for girar esse anel, deve colocar os dedos *de forma a não fechar as janelas com os dedos*, pois senão fica impossível regular o ar).

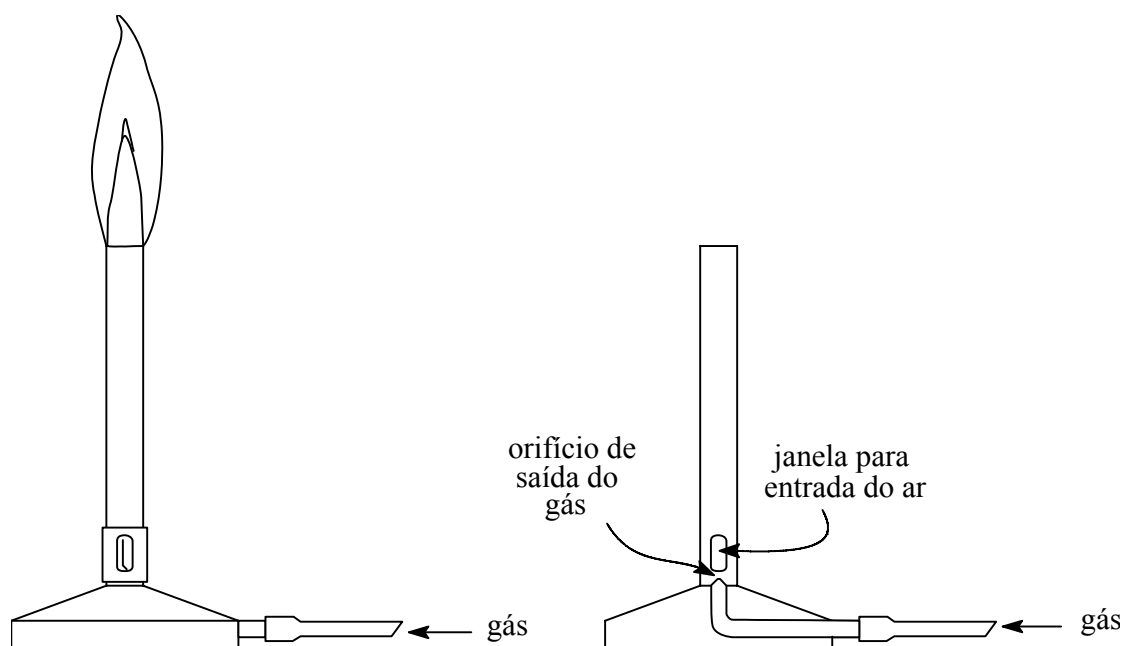


Figura 3.5. bico de Bunsen

Ao sair no topo do tubo, o gás já estará então misturado com um pouco de ar, de forma que queimará com chama azul, quente e pouco luminosa, e não depositará fuligem nos objetos aquecidos. A chama do bico de Bunsen tem zonas redutoras, oxidantes, zonas mais quentes e mais frias, etc. Você aprenderá melhor sobre tudo isso no futuro (se estiver interessado, leia sobre o assunto). Aqui falaremos apenas sobre alguns pontos que nos interessam mais diretamente no momento. Observe que a chama na figura 3.5 foi desenhada como constituída de duas partes, chamadas de cone externo e cone interno. No interior do cone interno não há combustão, sendo essa uma região fria. A região mais quente da chama é a região dentro do cone externo e um pouco acima do extremo superior do cone interno.

A regulagem do ar deve ser feita de forma que toda a chama fique azul, exceto uma pequena região no topo do cone interno, que deve ficar levemente amarelada. Neste ponto, se você deixar entrar mais ar, a ponta do cone interno fica azul, mas começa a ficar irregular, espalhando-se um pouco e oscilando; a chama começa a “soprar” (faz um ruído, como um sopro) e torna-se instável (apaga mais facilmente) e um pouco menos quente. Fechando a entrada de ar de uma chama bem regulada, ela se torna amarela e fuliginosa.

Neste ponto você deve estar se perguntando: se no interior do tubo vertical do bico de Bunsen o gás já está misturado com um pouco de ar, por quê a chama não retrocede e não começa a queimar dentro do tubo? A proporção ar/gás no interior do tubo não é apropriada para isso, mas mesmo que fosse, as chamas não atravessam com facilidade furos relativamente pequenos se o material que forma os furos estiver frio. No laboratório, faça os seguintes experimentos:

1. Pegue uma tela de amianto e coloque uma das partes que só tem tela (sem amianto) encostada no topo do tubo de um bico de Bunsen apagado. Ligue o gás e acenda o bico de Bunsen; você vai ver que a chama se acende normalmente, como se a tela não estivesse lá. Levante a tela *um pouco* e olhe por baixo dela: você verá que a chama, que continua queimando *acima* da tela, não

existe *por baixo* dela; a chama não atravessa a tela para baixo. Continue agora a levantar a tela, bem devagar, e você constatará que a chama se apaga, mas não atravessa a tela.

2. Coloque agora só a parte da tela sobre uma chama *acesa* de um bico de Bunsen (mantenha suas mãos *longe* da chama): você vai ver que a chama *espalha-se* por baixo da tela, sem atravessá-la. Neste caso, porém, a tela está *sobre* a chama e, por isso, aquece-se rapidamente; quando ela ficar suficientemente quente, a chama atravessará a tela e passará a queimar dos dois lados (acima e abaixo da tela).

Para conseguir um aquecimento *mais forte* ou *mais fraco* você deve regular a quantidade de gás que é queimada por unidade de tempo. Alguns bicos de Bunsen têm registros (torneiras), outros não. Nos laboratórios há sempre um registro para regular o fluxo de gás em cada saída de gás. É comum você ter que regular o ar novamente após alterar o fluxo de gás.

Neste experimento, especificamente, você deve usar uma chama bem pequena. Acenda o bico de Bunsen normalmente, com a torneira bem aberta, e regule o ar de forma a deixar a ponta do cone interno bem amarela. Feche então o gás devagar para obter uma chama pequena e volte a regular o ar.

5. Parte Experimental

a) Condutividade de eletrólitos

O aparelho a ser utilizado está esquematizado na figura 3.6.

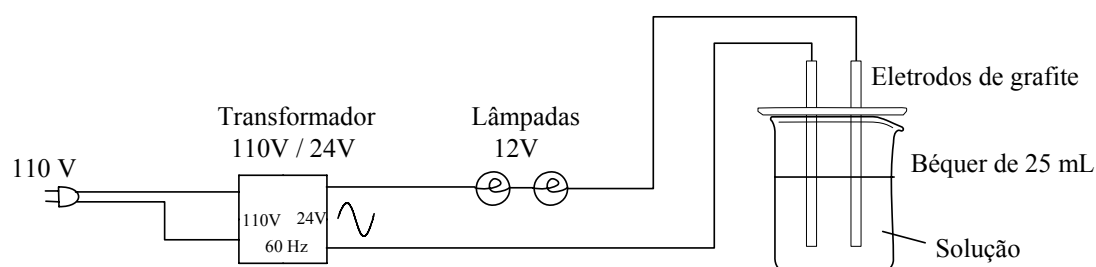


Figura 3.6. Verificação da condutividade de soluções

Os eletrodos são montados em um suporte isolante para mantê-los em distância constante um do outro, porque a intensidade da corrente elétrica em uma solução é tanto maior quanto *menor* for a distância entre os eletrodos e quanto *maior* for a área (submersa) dos eletrodos. Para fazer boas comparações, portanto, os diferentes líquidos devem estar na mesma altura no béquer, e o suporte isolante deve ser encostado no topo do béquer (ou os eletrodos devem ir até o fundo do béquer).

Para se convencer da importância disso você poderá fazer o seguinte experimento: quando estiver testando alguma solução condutora (com as lâmpadas acesas), vá retirando lentamente os eletrodos da solução e verifique o que acontece.

Se a solução no béquer não for condutora, as lâmpadas não se acendem. Com soluções condutoras, o brilho das lâmpadas será tanto mais intenso quanto maior a intensidade da corrente. Com eletrodos fixos e mergulhados até a

mesma altura, o brilho das lâmpadas é função apenas da condutividade da solução (maior condutividade correspondendo a maior brilho).

Antes de fazer as medidas a seguir, verifique se seu aparelho está funcionando corretamente colocando em curto-circuito os dois eletrodos de grafite (use o fio apropriado para esse fim): as lâmpadas devem acender com forte brilho.

1. **Água destilada:** coloque 20 mL de água destilada no béquer de 25 mL, mergulhe os eletrodos e observe as lâmpadas. Anote o resultado.
2. **Solução aquosa de NaCl:** retire os eletrodos, dissolva 1,0 g de NaCl na água que está no béquer e verifique novamente sua condutividade. Anote.
3. **Solução aquosa de sacarose:** lave o béquer e os eletrodos de grafite. Prepare no béquer uma solução de 1,0 g de sacarose em 20 mL de água e verifique sua condutividade. Anote.
4. **Solução aquosa de etanol:** novamente lave o béquer e os eletrodos e prepare no béquer uma solução de 1,0 mL de álcool etílico em 20 mL de água, repetindo as operações anteriores.
5. **Solução aquosa de NaOH:** proceda da mesma forma com uma solução de 1,0 g de NaOH em 20 mL de água. CUIDADO, NaOH é muito cáustico, evite contato com a pele.
6. **Solução aquosa de HCl:** repita o procedimento para uma solução de 1,0 mL de HCl concentrado em 20 mL de água. CUIDADO, o HCl concentrado desprende gases tóxicos (HCl gasoso); trabalhe na capela, e utilize pró-pipeta.
7. **Solução aquosa de amônia:** após lavar o béquer e os eletrodos, coloque no béquer 15 mL de água. Mergulhe os eletrodos, junte 1 mL de solução concentrada de hidróxido de amônio, agite e verifique a condutividade. Junte mais 5 mL da solução concentrada de hidróxido de amônio e verifique novamente a condutividade. CUIDADO, a solução concentrada de hidróxido de amônio (ou *amônia*, como é freqüentemente chamada) desprende o gás NH_3 , muito irritante e até sufocante. Trabalhe na capela e use pró-pipeta.
8. **Ácido acético:** *seque** bem o béquer e os eletrodos antes de iniciar. Coloque 10 mL de ácido acético glacial no béquer e introduza os eletrodos. Observe as lâmpadas. Vá juntando água aos poucos ao béquer, agitando e observando o que ocorre com as lâmpadas. Anote cuidadosamente suas observações.
9. **NH_4OAc sólido e NH_4OAc fundido:** coloque acetato de amônio sólido em um cadinho de porcelana limpo e seco, posicionado sobre um triângulo de porcelana em um tripé de ferro. Introduza os eletrodos no cadinho e observe as lâmpadas; aqueça aos poucos com um bico de Bunsen: use chama pequena e segure o bico de Bunsen com a mão, colocando a chama em contato com o cadinho por alguns segundos e retirando em seguida; vá repetindo essa operação até que o sólido se funda, sempre observando as lâmpadas. CUIDADO para evitar queimaduras. Retire os eletrodos de dentro do cadinho enquanto o sólido estiver ainda fundido (Para lavar o material depois deste experimento, **espere** que ele esfrie até a temperatura ambiente!!).

b) Titulação: determinação do ponto final

Neste experimento você deve utilizar o béquer de **50 mL**. Coloque no béquer 30 mL (meça com uma proveta) de uma solução 0,1 mol/L de hidróxido de bário, junte algumas gotas de solução de fenolftaleína, e introduza os eletrodos.

* Evidentemente, *depois* de lavar! Use papel higiênico para essa secagem.

Carregue a bureta (de 25 mL) com solução 0,3 mol/L de H_2SO_4 (não se esqueça de ajustar o zero!) e deixe essa solução escoar gota a gota no béquer, agitando com um bastão de vidro e observando as lâmpadas e a cor da solução. O ponto final será mostrado tanto pela mudança de cor do indicador como pelo brilho das lâmpadas (continue a adicionar um pouco de ácido depois do ponto final para ver o que acontece).

c) Crioscopia

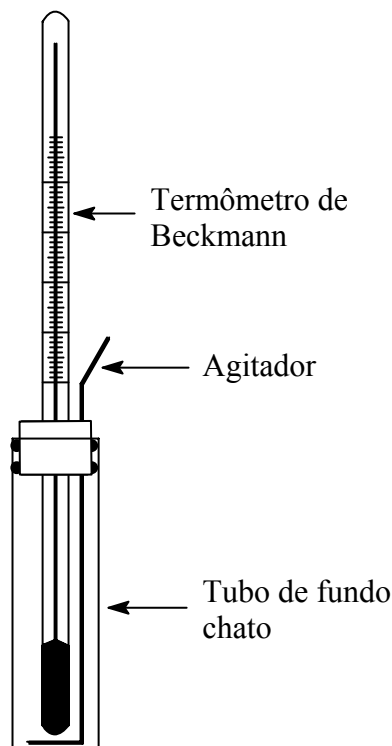


Figura 3.7. Aparelho para crioscopia

O aparelho apropriado está esquematizado na figura 3.7. *Solicite ajuda do técnico ou dos monitores para operá-lo.* O termômetro é de grande precisão, graduado em $0,01\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo a leitura estimada de milésimos de grau. Trata-se de uma versão moderna do termômetro de Beckmann, já previamente calibrado. No entanto, podem ocorrer pequenas diferenças, de forma que é necessário medir o ponto de fusão da água pura para calibrar o termômetro.

Coloque 25,00 mL de água destilada no tubo (medindo com uma pipeta volumétrica) e monte o aparelho colocando o termômetro e o agitador no lugar.

Prepare um banho refrigerante colocando álcool em um béquer e juntando pequenos pedaços de gelo seco (**cuidado**, não pegue gelo seco com a mão, *use a pinça*), aos poucos, para evitar que o álcool se derrame sobre a mesa. Verifique a temperatura do banho com o termômetro comum ou com o termômetro para baixas temperaturas. Quando a temperatura estiver entre $-4\text{ }^\circ\text{C}$ e $-6\text{ }^\circ\text{C}$, estará pronto para usar. Durante as operações subsequentes, verifique ocasionalmente a temperatura do banho; mantenha-a mais ou menos constante pela adição de pequenos pedaços de gelo seco.

Mergulhe o tubo de seu aparelho nesse banho e inicie a agitação (é preciso agitar constantemente daqui em diante). Observe a coluna de mercúrio do

termômetro de Beckmann; ela descerá lentamente até atingir a escala. Se o seu banho não estiver frio demais, a descida será ainda um pouco lenta, mas continuará descendo até *bem abaixo de 0 °C*, geralmente descendo até sair fora da escala, devido ao fenômeno do *super-resfriamento*: a água continua líquida mesmo resfriada a uma temperatura abaixo de seu ponto de fusão.

Seja paciente: continue agitando e observando cuidadosamente o termômetro de Beckmann; num certo momento, sem nenhum aviso prévio, o processo de cristalização da água se iniciará e a temperatura subirá muito rapidamente, **parando** no valor que corresponde ao ponto de fusão da água. A temperatura deverá agora ficar estável nesse ponto por muito tempo, mas você deve fazer a leitura logo que estiver certo de que a temperatura está estável, e retirar em seguida o tubo do banho para evitar a cristalização de grandes quantidades de água (isto é particularmente importante para as soluções, pois o processo de cristalização pode alterar a concentração da solução).

A leitura da temperatura referida acima deve ser feita com auxílio da lupa, e você deve esforçar-se para ler os milésimos de grau o mais corretamente possível. Devido a erros de calibração, etc., esse ponto de fusão da água pode ser até uns 2-3 centésimos de grau acima ou abaixo de 0 °C. Anote esse valor cuidadosamente.

Aqueça o tubo com o calor de suas mãos para fundir o gelo que se formou. Em uma balança analítica pese, sobre papel manteiga, aproximadamente 0,15 g de cloreto de sódio (leia e anote o peso exato, com as quatro casas decimais); retire a tampa com o termômetro e o agitador *evitando perder água* (por quê?), transfira o cloreto de sódio para dentro do tubo (não deixe cair nas paredes), recoloque tudo no lugar e agite até que o sal se dissolva completamente.

Mergulhe o tubo no banho novamente, e repita todo o processo para determinar o ponto de fusão. Deve novamente ocorrer super-resfriamento, e depois a temperatura subirá rapidamente, estabilizando-se no ponto de fusão da solução. Leia e anote com cuidado. Após essas operações o aparelho deverá ser lavado e secado.

O mesmo procedimento deve ser seguido para medir o abaixamento do ponto de fusão para uma solução (sempre contendo 25,00 mL de água) contendo cerca de 0,9 g de glicose, e novamente para uma solução contendo cerca de 0,6 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Elaboração dos resultados

Nesta seção apenas daremos um exemplo de como podemos usar o resultado de uma das medidas para tirar conclusões a respeito da dissociação eletrolítica.

Em um experimento *real* foram feitas as seguintes medidas:

- ponto de fusão da água: $+0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - (a 25 mL de água adicionou-se 0,1439 g de NaCl)
 - ponto de fusão desta solução: $-0,35\text{ }^{\circ}\text{C}$
- O que se pode concluir daí?

1. O *abaixamento* do ponto de fusão (Δt) foi de $0,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (por quê?).
2. A *concentração* da solução de NaCl (MM = 58,443) era:
 $c = 0,09848$ moles de NaCl / 1000 g de H_2O
3. Se o cloreto de sódio não se dissociasse, o abaixamento do ponto de fusão Δt_{nd} deveria ser de:
 $\Delta t_{nd} = c \times K_f = 0,09848 \times 1,86 = 0,183\text{ }^{\circ}\text{C}$
4. Dividindo o abaixamento do ponto de fusão *medido* pelo valor *calculado* como se o NaCl não se dissociasse obtemos:

$$\frac{\Delta t}{\Delta t_{nd}} = \frac{0,37}{0,183} = 2,02$$

E aí temos uma evidência de que cada mol de NaCl produziu 2 moles de partículas em solução.

Fazendo um cálculo semelhante para a solução de glicose e para a solução de cloreto de bário, você pode verificar se a crioscopia confirma seu conhecimento sobre a dissociação eletrolítica dessas substâncias.

7. Apêndice

Constantes crioscópicas (K_f) para vários solventes

Solvente	K_f	p.f. (°C)
Acetona	2,40	-94,6
Ácido acético	3,90	+16,6
Água	1,86	0,00
Anilina	5,87	-5,98
Benzeno	5,12	+5,5
Benzofenona	9,8	+48,5
Benzonitrila	5,34	-12,8
Borneol	35,8	+204
D-(+)-Cânfora	39,7	+178,8
Ciclo-hexano	20,0	+6,5
Ciclo-hexanol	39,3	+25,2
Cloreto de antimônio III	17,95	+73,4
Dimetil sulfóxido	4,07	+18,5
1,4-Dioxano	4,63	+11,7
Éter etílico	1,79	-116,3
Fenol	7,40	+40,9
Formamida	3,85	+2,6
Hexametilfosforamida	6,93	+7,2
Naftaleno	6,94	+80,2
Nitrobenzeno	6,852	+5,8
Piridina	4,75	-41,6
Tetracloroeto de carbono	29,8	-23
Trifenilmetano	12,45	+93,4
p-Xileno	4,3	+13,3

Experimento 4 Técnicas de Volumetria

Conteúdo

1. Soluções – concentração
Conversão de unidades
Unidades de concentração menos comuns
2. Equivalente grama
3. Análise volumétrica - titulação
Exemplo 1 – Ácido forte com base forte
Exemplo 2 – Ácido forte com base fraca
Padrões primários
Como varia o pH durante a titulação
4. Operação de equipamento volumétrico
5. Parte experimental

1. Soluções - concentração

Soluções são misturas homogêneas de duas ou mais substâncias. Podemos ter soluções de sólidos em líquidos, de líquidos em líquidos, de gases em líquidos, etc. As mais importantes para nós são as soluções de sólidos em líquidos e de líquidos em líquidos.

Numa solução de dois componentes, um sólido e outro líquido, o líquido é chamado *solvente* e o sólido *soluto*. Quando os dois componentes são líquidos, muitas vezes (mas nem sempre) se chama de solvente aquele que estiver presente em maior quantidade.

Concentração é uma medida das quantidades **relativas** dos componentes de uma solução. Pode ser definida como a razão entre quantidade de soluto e quantidade de *solvente* (definição 1) ou entre quantidade de soluto e quantidade de *solução* (definição 2). Por exemplo, se dissolvermos 10,0 g de cloreto de sódio em 100 g de água, podemos dizer que a concentração é:

$$\text{concentração 1} = \frac{10,0 \text{ g NaCl}}{100 \text{ g H}_2\text{O}} = 0,100 \text{ g / g} = 10,0 \%$$

$$\text{concentração 2} = \frac{10,0 \text{ g NaCl}}{110 \text{ g solução}} = 0,0909 \text{ g / g} = 9,09 \%$$

As *quantidades* a que nos referimos podem ser medidas de massa, de volume, de moles, o que dá origem a grande variedade de unidades de concentração. As unidades mais importantes são aquelas em que o denominador representa a quantidade de *solução* que contém a quantidade de soluto representada no numerador (como a concentração 2 acima). Exemplos de unidades muito utilizadas:

Tipo concentração 2:

$$\frac{\text{g}(\text{soluto})}{\text{g}(\text{solução})} \times 100 = \% \text{ m / m (massa por massa), como seria correto, mas}$$

frequentemente chamada p / p (porcentagem "peso" por "peso")

$$\frac{\text{mL}(\text{soluto})}{\text{mL}(\text{solução})} \times 100 = \% \text{ v / v (porcentagem volume por volume)}$$

$$\frac{\text{g}(\text{soluto})}{\text{L}(\text{solução})} = \text{g / L (gramas por litro)}$$

$$\frac{\text{moles (soluto)}}{L(\text{solução})} = \text{mol/L (moles por litro)}$$

Tipo concentração 1:

$$\frac{\text{moles (soluto)}}{1000 \text{ g (solvente)}} = \text{molal}$$

$$\frac{\text{g (soluto)}}{100 \text{ g (solvente)}} \quad [\text{usada para solubilidades}]$$

Essa variedade de unidades freqüentemente provoca uma sensação desagradável no estudante, que tem a impressão de que estão complicando as coisas desnecessariamente. Afinal, por quê não se adota uma única unidade para concentração, o que (segundo parece ao estudante) tornaria tudo muito mais simples?

Essa impressão, contudo, é falsa. Pode ser que haja uma ou outra unidade sem utilidade, mas a grande maioria está sendo usada, na verdade, *para simplificar* o trabalho do químico; conforme o tipo de trabalho experimental que você for realizar, seus cálculos ficarão bem mais simples se você utilizar a unidade apropriada.

Como exemplo, considere as medidas e cálculos de crioscopia que você realizou no experimento anterior: a unidade de concentração utilizada era como a concentração 1 acima, em moles de *soluto* por 1000 g de *solvente* (também chamada de molal). Está lembrado?

Você acha que poderia usar a unidade de “gramas de soluto por 1000 g de solvente”?

Como você certamente percebeu, não seria muito prático, porque Δt é proporcional à *quantidade de substância (em moles)* por 1000 g de solvente; usando a *massa de substância (em gramas)* por 1000 g de solvente, cada substância daria um K_f diferente para a água! Ou então teríamos que modificar a fórmula $\Delta t = c \times K_f$, incluindo a massa molar da substância (o que daria no mesmo, apenas complicando a fórmula).*

Outro exemplo: quando realizamos análises por volumetria (como você vai ver neste experimento), medimos os volumes de *soluções*, e precisamos saber quantos moles de soluto temos no volume medido: é claro que precisamos então usar uma unidade do tipo “concentração 2” (mais especificamente, *mol/L*), pois o que conhecemos é o volume da *solução* e não do *solvente*.

Mais adiante neste curso você terá oportunidade de verificar vários exemplos de que, conforme o experimento que se faz, é preciso usar variadas unidades de concentração para que os cálculos e os experimentos fiquem mais simples.

* Na verdade, somos forçados a isso quando *não conhecemos* a massa molar da substância. Como você sabe, a crioscopia pode ser utilizada para determinar a massa molar; ao fazermos isso, usamos a seguinte fórmula: $M_d = \frac{1000w_d K_f}{w_s \Delta t}$, onde M_d é a massa molar da amostra desconhecida, w_d é a massa

dessa amostra (em gramas) e w_s é a massa de solvente (também em gramas). Você achará muito instrutivo se tentar deduzir essa fórmula a partir de $\Delta t = c \times K_f$.

Conversão de unidades

É sempre possível converter uma unidade de concentração em outra, mas se uma das concentrações utiliza uma unidade de *volume* onde a outra utiliza uma unidade de *massa*, então é necessário saber também a *densidade* que está envolvida (você já determinou densidades e certamente se lembra de que são relações entre massas e volumes).

Antes de mais nada, para fazer as conversões você pode optar por decorar dezenas de fórmulas, ou simplesmente aprender a fazer raciocínios e cálculos simples. Não apresentaremos fórmulas neste texto, vamos apenas examinar alguns pontos básicos.

O caso mais simples é quando os numeradores das duas unidades de concentração utilizam grandezas de mesma natureza, ocorrendo o mesmo com os denominadores.* Basta então introduzir os fatores de conversão de uma unidade na outra.

Exemplo 1: converter a concentração de NaCl de 16 g/L para mol/L.

Solução (do problema!): Ambas as unidades pertencem ao tipo “concentração 2”.

1 litro (1,00 L) de solução contém 16 g de NaCl:

$$\begin{array}{r} 58,443 \text{ g NaCl} \text{ ----- } 1,0 \text{ mol} \\ 16 \text{ g} \text{ ----- } x \\ x = 0,27 \text{ mol} \end{array}$$

Portanto a concentração de 16 g/L de NaCl equivale à concentração de 0,27 mol/L de NaCl.

A seguir, um exemplo onde é necessário converter uma unidade para outra de natureza diferente, mas ambas as unidades de concentração ainda pertencendo ao tipo “concentração 2”.

Exemplo 2: qual a concentração molar do HCl concentrado (37 % m/m, $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$)?

A concentração molar é a quantidade de HCl que há em **1 litro** de solução. Sendo a densidade da solução igual a $1,19 \text{ g/cm}^3$, 1,00 L pesa $1,19 \times 10^3 \text{ g}$.

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g solução} \text{ ----contêm----- } 37 \text{ g HCl} \\ 1,19 \times 10^3 \text{ g solução} \text{ ----- } x \\ x = 440 \text{ g HCl} \end{array}$$

sendo a massa molar do HCl 36,46:

$$\text{concentração molar} = \frac{440}{36,46} = 12,1 \text{ mol/L}$$

(Como a porcentagem em massa é dada com apenas dois algarismos significativos, também estaria correta a resposta 12 mol/L).

Vamos considerar agora o caso mais difícil, que é o das concentrações em porcentagem de volume. Essa unidade não é muito utilizada, mas poderá aparecer em alguns problemas em sua vida acadêmica ou profissional, e convém estar preparado. Evidentemente trata-se de uma unidade apropriada apenas para soluções de líquidos em líquidos (como metanol em água, por exemplo) e tem uma característica extraordinária e desconcertante: uma solução a 70 % v/v do líquido A no líquido B *não contém* 30 % v/v do líquido B. Para compreender como pode ser uma coisa dessas, um aparente absurdo, precisamos considerar a *variação de volume*

* Lembrar que a quantidade de substância pode ser considerado da “mesma natureza” que a massa, pois basta dividir a *massa* (em gramas) pela *massa molar* para obter a quantidade de substância.

que ocorre ao misturarmos dois líquidos, e precisamos saber *exatamente como* essas soluções são preparadas.

Varição de volume: ao misturarmos x g de A com y g de B, a *massa* resultante é *sempre* igual à soma das duas massas, $m = x + y$. O mesmo, porém, não ocorre com os volumes: misturando x mL de A com y mL de B, em geral obtemos um volume que **não** é exatamente igual a $x + y$ (mas costuma ser *aproximadamente* igual, o que freqüentemente nos ilude). Digamos que vamos misturar 39,0 g de etanol absoluto com 61,0 g de água; isso resultará em 100,0 g de solução, contendo 39,0 % m/m de etanol. A densidade do etanol absoluto é 0,7894 g/mL a 20 °C, de forma que o volume correspondente a 39,0 g é 49,4 mL; a densidade da água é 1,00 g/mL nas mesmas condições, então 61,0 g de água é equivalente a 61,0 mL; se o volume da solução resultante fosse igual à soma dos volumes, seria de 110,4 mL, o que resultaria numa solução com densidade $\rho = 100,0 \text{ g}/110,4 \text{ mL} = 0,9058 \text{ g/mL}$. *Experimentalmente*, entretanto, ao misturarmos 39,0 g de etanol absoluto com 61,0 g de água, *obtemos uma solução com densidade 0,93720 g/mL a 20 °C*, o que significa que o volume total da solução (correspondendo a 100,0 g) é de 106,7 mL, *menor* do que a soma dos dois volumes, mostrando claramente que, ao misturar esses dois líquidos, ocorreu uma *contração* de volume.

Como são preparadas as soluções: é essencial entender bem como são preparadas as soluções para compreender os cálculos de conversão de unidades. Uma solução a 70,0 % v/v de etanol em água é preparada medindo 70,0 mL de etanol anidro, colocando em um balão volumétrico de 100,0 mL, e *completando o volume com água*, de forma que o volume da solução será exatamente de 100,0 mL. Como você já entendeu, essa solução **não** contém 30,0 mL de água, então não poderia ser preparada nem misturando 70,0 mL de etanol com 30,0 mL de água, nem colocando 30,0 mL de água num balão volumétrico e completando o volume com etanol; cada um desses procedimentos daria uma solução com concentração diferente.

Exemplo 3: converter para % m/m a concentração de uma solução de etanol em água a 23,1% v/v. Dados necessários: densidade do etanol anidro (0,7894 g/mL a 20 °C) e densidade *da solução* (0,97024 g/mL a 20 °C) (obs.: essas duas densidades têm que corresponder à mesma temperatura, caso contrário um pequeno erro será introduzido).

Sabemos que a solução foi preparada dissolvendo 23,1 mL de etanol anidro em água e completando o volume para 100,0 mL; 23,1 mL de etanol anidro correspondem a:

$$m_{\text{etanol}} = \rho_{\text{etanol}} \times V_{\text{etanol}} = 0,7894 \text{ g/mL} \times 23,1 \text{ mL} = 18,2 \text{ g}$$

Esse mesmo volume de solução (100,0 mL) tem uma massa de:

$$m_{\text{solução}} = \rho_{\text{solução}} \times V_{\text{solução}} = 0,97024 \text{ g/mL} \times 100,0 \text{ mL} = 97,02 \text{ g}$$

A concentração em % m/m então será:

$$c = \frac{18,2 \text{ g}}{97,02 \text{ g}} \times 100 = 18,8 \% \text{ m/m}$$

Todos os exemplos examinados até este ponto envolveram apenas unidades de concentração pertencendo ao tipo “concentração 2”. Quando temos que converter unidades de tipos diferentes é preciso estar atento para o fato de que uma unidade refere-se à quantidade de *solução* enquanto a outra se refere à quantidade de *solvente*.

Exemplo 4: converter para molal (quantidade de soluto/1000 g de solvente) a concentração do mesmo HCl concentrado (37 % m/m) considerado em exemplo anterior.

100 g solução contêm 37 g HCl \therefore 37 g HCl estão dissolvidos em 63 g H₂O

$$\begin{array}{r} 37 \text{ g HCl} \text{ -----estão dissolvidos em-----} 63 \text{ g H}_2\text{O} \\ x \text{ -----} 1000 \text{ g H}_2\text{O} \\ \hline x = 587 \text{ g HCl} \end{array}$$

Sendo a massa molar do HCl 36,46:

$$c = \frac{587}{36,46} = 16,1 \frac{\text{moles HCl}}{1000 \text{ g H}_2\text{O}} = 16,1 \text{ molal}$$

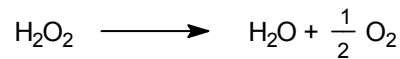
Desta vez não precisamos da densidade (por quê?).

(novamente seria também correto escrever 16 “molal” como resposta).

Unidades de concentração menos comuns

Para certos produtos químicos vendidos em solução são usadas unidades de concentração especiais. Daremos apenas o exemplo da água oxigenada que se compra nas farmácias, cuja concentração é expressa em *volumes*. Este produto é uma mistura de peróxido de hidrogênio, H₂O₂ (também chamado de água oxigenada) e água comum, H₂O. Ambas as substâncias são líquidas e os números "10 volumes", "20 volumes", escritos nos rótulos são medidas de concentração.

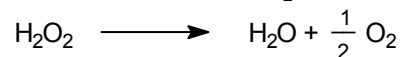
O peróxido de hidrogênio pode se decompor fornecendo água e oxigênio:



Se tomarmos "1 volume" de água oxigenada (p. ex., 10 mL) e obtivermos, após a decomposição total, um volume de oxigênio **10** vezes maior (100 mL), medido nas condições normais de temperatura e pressão (0 °C, 1 atm), dizemos que a água oxigenada é de "**10** volumes".

Exemplo: qual a concentração em g/L de peróxido de hidrogênio na água oxigenada de 20 volumes?

1 litro (1,00 L) de solução fornece **20 litros** de O₂ sob CNTP.



34,0138 g de H₂O₂ (**1 mol**) *fornecem* 11,2 L de O₂ sob CNTP (**½ mol**)
 x g de H₂O₂----- 20,0 L de O₂

$$x = 60,7 \text{ g/L}$$

(lembrar que um mol de gás ocupa 22,4 L sob CNTP).

3. Análise volumétrica - titulação

A análise volumétrica consiste em determinar quantidades de substância desconhecidas, ou concentrações desconhecidas através de medida de volumes, fazendo reagir uma solução de concentração conhecida (padrão) com a amostra cuja concentração ou quantidade é desconhecida. Para que o desconhecido possa ser determinado é preciso ser possível reconhecer em que ponto a reação termina, e saber exatamente o volume da solução padrão que foi utilizado. Se conhecemos a concentração molar (mol/L) da solução padrão, sabemos que um volume (V) dessa solução contém uma quantidade do reagente em questão igual ao produto da concentração pelo volume; pela equação química podemos então determinar a **quantidade da amostra cuja concentração ou quantidade era**

desconhecida, e nosso objetivo terá sido assim atingido (no caso da amostra analisada ser uma solução, sabendo o *volume* dessa solução que reagiu, podemos agora calcular sua *concentração*, pois já sabemos a quantidade que esse volume contém).

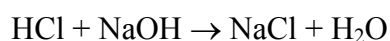
É possível também medir o volume de uma solução de concentração *desconhecida* que reage com uma certa quantidade de outro reagente; pela equação química saberemos a **quantidade contida na solução de concentração desconhecida**, o que, considerado em conjunto com o *volume* medido nos dará o valor dessa concentração desconhecida.

E como é que poderemos saber *em que ponto a reação termina*?

Algumas reações (por exemplo, uma reação de solução de permanganato de potássio com alguma solução redutora) ocorrem com mudanças de cor bem visíveis, e podemos assim saber quando a reação terminou. Várias reações, porém, não envolvem nenhuma mudança perceptível; nesses casos, temos que adicionar um reagente auxiliar, chamado *indicador*, que muda de cor no momento em que a reação termina.

A análise volumétrica pode ser feita de várias maneiras diferentes, e fica mais fácil estudar exemplos do que discutir generalizadamente. Em todos os casos, porém, é necessário que as substâncias que vão reagir entre si reajam *quantitativamente e rapidamente*.

Exemplo 1: solução de ácido forte com solução de base forte: digamos que você tem uma solução de hidróxido de sódio de concentração *desconhecida*, mas que você sabe que é aproximadamente 0,1 mol/L, e dispõe de uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida com precisão, por exemplo 0,1037 mol/L. Você pode medir exatamente 20,00 mL da solução de NaOH com uma pipeta volumétrica e colocar em um erlenmeyer; em seguida, pode carregar uma bureta (ajustando no zero da escala) com a solução de HCl, e depois pode deixar a solução da bureta escoar lentamente para dentro do erlenmeyer que contém a solução de NaOH; conforme as soluções entram em contato, vai ocorrendo “instantaneamente” a reação:



Como determinar o ponto em que a reação termina? Ora, o erlenmeyer continha inicialmente uma solução fortemente básica; conforme se adiciona ácido, a solução vai se tornando menos básica e, no momento em que toda a base reage, essa solução torna-se subitamente neutra; a adição de mais uma gota da solução ácida fará com que a solução do erlenmeyer fique ácida. Se juntarmos à solução do erlenmeyer, antes de começar a acrescentar ácido, uma pequena quantidade do *indicador* fenolftaleína, por exemplo, a solução se tornará avermelhada, e quando ocorrer a neutralização ficará incolor. Saberemos, assim, pela mudança de cor, quando a reação terminou; basta fechar a torneira da bureta nesse momento, e ler o volume de solução de HCl que foi usado. Pela equação química, sabemos que 1 mol de HCl reage com 1 mol de NaOH; conhecendo o volume e a concentração da solução de HCl, sabemos a quantidade de HCl que reagiu, e esta tem que ser a mesma quantidade de NaOH que havia na solução básica; como sabemos seu volume (20,00 mL), podemos calcular sua concentração.

Como você pode perceber facilmente, a primeira coisa determinada no cálculo foi a *quantidade* (em moles) de base; a concentração veio depois. Naturalmente, é possível usar o mesmo processo para determinar quanto hidróxido de

sódio está contido em uma mistura sólida (“homogênea”) de NaOH e NaBr, pois o NaBr não interferirá na reação.

Exemplo 2: solução de ácido forte com solução de base fraca: nos casos em que o ácido é forte e a base é fraca, ou o ácido é fraco e a base é forte, o processo é similar, mas é necessário tomar cuidado com a escolha dos indicadores. Devido ao fenômeno da *hidrólise*, uma solução de cloreto de amônio apresenta pH ácido, e uma solução de acetato de sódio apresenta pH básico, então temos que escolher o indicador correto (para cada caso) para que o ponto de *viragem* seja determinado com precisão.

Digamos que você queira titular uma solução de amônia com sua solução de HCl 0,1037 mol/L. A titulação pode ser feita normalmente, mas é preciso escolher um indicador que vire em meio ácido, porque a solução estará levemente ácida no momento em que ocorrer a neutralização. Nesses casos usa-se, mais comumente, alaranjado de metila (fenolftaleína não serve, porque ela vira em meio básico).

Titulação reversa. Em certos casos temos que adotar procedimentos um pouco mais complicados para realizar uma titulação. Suponha, por exemplo, que você tem uma amostra de um mineral que você sabe que contém apenas CaCO_3 e sílica; seu problema é determinar a porcentagem de CaCO_3 . Você naturalmente sabe que CaCO_3 pode reagir com ácidos, enquanto que a sílica não reage com os ácidos comuns (HCl, H_2SO_4). Parece então que a solução é bem simples: basta pegar uma quantidade bem determinada da amostra e titular com o HCl 0,1037 mol/L, não? Pois é, isso não dá certo, não. A razão principal é que o carbonato de cálcio *não é solúvel em água*. Sendo ele insolúvel, sua reação com o HCl seria muito lenta. Imagine que você estivesse fazendo essa titulação e já tivesse adicionado um certo tanto de ácido, que já tivesse reagido; você teria no erlenmeyer um sólido insolúvel misturado com uma solução de CaCl_2 . Ao adicionar mais uma gota da solução de HCl, o ácido se diluiria na solução já existente, formando uma solução muito diluída que reagiria com o sólido insolúvel em velocidade muito baixa, tornando a titulação impraticável.

Tudo fica muito mais simples se você pegar a tal quantidade bem determinada da amostra e tratá-la com uma quantidade *bem conhecida* de HCl 0,1037 mol/L, mas que seja em *excesso* (digamos, você adiciona o dobro da quantidade que você acha que precisa de HCl). A reação já não será tão lenta agora, pois como você colocou excesso, sempre haverá uma concentração razoável de HCl, não deixando a velocidade cair muito. Mas, mesmo que a velocidade fosse baixa, não teria importância, pois você *não está titulando*; pode-se adicionar o ácido num dia e deixar até o dia seguinte, se for preciso. Quando a reação terminar, você pode então titular o HCl *que sobrou sem reagir* (pois havia excesso) com uma solução de NaOH 0,1103 mol/L, por exemplo. Sabendo exatamente quanto HCl sobrou e exatamente quanto você tinha colocado, fica fácil determinar quanto reagiu.

Você vai usar este método para a amostra desconhecida, exatamente porque alguns dos carbonatos podem ser insolúveis, e têm que ser tratados dessa maneira.

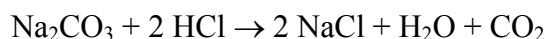
Padrões Primários: Como é que se consegue preparar soluções de concentração bem conhecida? Substâncias como o HCl e o NaOH são relativamente “instáveis”: o HCl é um gás e soluções aquosas concentradas costumam perder quantidades consideráveis de HCl, sendo a concentração então variável com o tempo; o NaOH é higroscópico (absorve água do ar) e reage também com o CO_2 do ar formando carbonato. Por isso, ao preparar soluções dessas substâncias, não sabemos exatamente qual a sua

concentração, pois não sabemos exatamente quanto do que dissolvemos era a substância em questão.

Outras substâncias, como o carbonato de sódio e o hidrogenoftalato de potássio, são muito estáveis e mantêm-se puras por longos períodos. Podemos pesar quantidades bem determinadas dessas substâncias e usá-las como padrões para determinar as concentrações das soluções de HCl e de NaOH com bastante exatidão.

Por exemplo, digamos que você preparou uma solução de HCl aproximadamente 0,1 mol/L. Você pesa agora cerca de 0,15 g de carbonato de sódio anidro, encontrando o valor exato de 0,1609 g (que corresponde a 1,518 mmol de Na₂CO₃, cuja massa molar é 105,988), dissolve esse carbonato em água e titula com o seu HCl, usando alaranjado de metila como indicador, gastando 30,7 mL de HCl na titulação.

Como o carbonato de sódio é uma substância pura e estável (um bom padrão primário), você sabe que a quantidade de carbonato que reagiu foi mesmo 1,518 mmol; a quantidade de HCl é o dobro disto, 3,036 mmol, pois:



Assim, sua solução (~0,1 mol/L) de HCl na verdade contém 3,036 mmol de HCl em 30,7 mL, e sua concentração molar é:

$$\frac{3,036 \times 10^{-3}}{30,7 \times 10^{-3}} = 0,09889 \text{ mol/L}$$

Uma solução assim tratada diz-se *padronizada*, e o valor de sua concentração (0,09889 mol/L) é um valor correto e muito confiável para ser usado em cálculos futuros envolvendo essa solução. Se você quiser fazer um trabalho realmente bom, deve repetir o processo de padronização, pesando nova quantidade de carbonato e titulando novamente.

Como varia o pH da solução (no erlenmeyer) durante a titulação? Esta é uma pergunta que pode ter várias respostas, pois *o pH irá variar de forma bem diferente conforme o ácido e a base utilizados sejam fortes ou fracos*. Vamos examinar apenas o caso de **ácido forte** com **base forte**. Imagine que você colocou no erlenmeyer 20,00 mL de solução de HCl 0,1000 mol/L. Neste momento (volume de base adicionado = 0,00 mL) o erlenmeyer conterá 2,00 mmol de HCl e o pH da solução será

$-\log [0,1000] = 1,00$. Em seguida imagine que você adicionou 5,00 mL da solução básica, que seria uma solução 0,1000 mol/L de NaOH: com isso você juntou ao erlenmeyer 0,500 mmol de NaOH, que reagiu com a mesma quantidade de ácido, reduzindo para 1,50 mmol a quantidade de HCl no erlenmeyer; como o volume da solução foi elevado para 20,00 + 5,00 = 25,00 mL, a concentração de HCl agora será de 0,0600 mol/L, resultando em um pH = 1,22. Observe a tabela 4.1, que está dividida horizontalmente em três seções. A primeira seção corresponde aos casos em que ainda sobrou ácido no erlenmeyer, e o cálculo do pH é feito da maneira indicada acima. Procure fazer você mesmo os cálculos para compreender melhor tudo isso.

A segunda seção da tabela contém apenas um caso, aquele em que ocorreu a neutralização total. Está separado porque o cálculo simplificado acima daria uma concentração **zero** para H⁺, mas sabemos que na água neutra (ou em soluções aquosas neutras) há uma concentração de H⁺ de 10⁻⁷ mol/L, devida à ionização da própria água.

Finalmente a terceira seção corresponde aos casos em que há base sobrando no erlenmeyer. Tendo adicionado, por exemplo, 2,01 mmol de NaOH (20,10 mL), todo o ácido foi neutralizado e ainda sobrou 0,010 mmol de NaOH, em um volume de $20,00 + 20,10 = 40,10$ mL. A concentração de NaOH será $2,49 \times 10^{-4}$ mol/L, resultando em um $pOH = -\log [OH^-] = -\log (2,49 \times 10^{-4}) = 3,60$; como $pH + pOH = 14$, o pH será 10,4.

Tabela 4.1
Variação do pH durante a titulação de um ácido forte com base forte

inicialmente o erlenmeyer contém 20,00 mL de solução de HCl 0,1000 mol/L (2,00 mmol de HCl)

Volume adicionado (NaOH 0,1 mol/L)	Quantidade (mmol)		Volume da solução resultante no erlenmeyer	[NaOH] no erlenmeyer	[HCl] no erlenmeyer	pO H	pH
	NaOH adicionado	HCl restante no erlenmeyer					
0,00 mL	0,000	2,00	20,00 mL		0,100 mol/L		1,00
5,00	0,500	1,50	25,00		0,0600		1,22
10,00	1,00	1,00	30,00		0,0333		1,48
15,00	1,50	0,500	35,00		0,0143		1,84
18,00	1,80	0,200	38,00		$5,26 \times 10^{-3}$		2,28
19,00	1,90	0,100	39,00		$2,56 \times 10^{-3}$		2,59
19,90	1,99	0,010	39,90		$2,51 \times 10^{-4}$		3,60
20,00	2,00	0,000	40,00		$(10^{-7}) ([H^+])$		7,00
20,10	2,01		40,10	$2,49 \times 10^{-4}$		3,60	10,4
21,00	2,10		41,00	$2,44 \times 10^{-3}$		2,61	11,4
22,00	2,20		42,00	$4,76 \times 10^{-3}$		2,32	11,7
25,00	2,50		45,00	0,0111		1,95	12,0
30,00	3,00		50,00	0,0200		1,70	12,3
35,00	3,50		55,00	0,0273		1,56	12,4
40,00	4,00		60,00	0,0333		1,48	12,5

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

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

$$pH + pOH = 14$$

Faça um gráfico, colocando o volume de base adicionado no eixo horizontal e o pH resultante no eixo vertical e estude-o cuidadosamente.

4. Operação do equipamento volumétrico

Você já aprendeu, em experimentos anteriores, como utilizar o balão volumétrico, como operar pipetas e como carregar buretas. *Releia cuidadosamente essas instruções.* Nesta seção daremos apenas algumas poucas instruções complementares sobre operações que você ainda não fez com esses materiais.

Para fazer *soluções* no balão volumétrico, é absolutamente essencial *agitar* a mistura, para que se torne homogênea, **antes** de fazer o ajuste final de volume. Você já viu, páginas atrás, que ao misturar líquidos diferentes pode ocorrer variação de volume; se você tiver uns 100 mL de uma solução qualquer num balão volumétrico de 250 mL e adicionar água para completar o volume a *exatamente* 250 mL, ao agitar, o volume pode *contrair-se* (o que não seria problema, pois bastaria

completar novamente), mas pode também *aumentar*, deixando-o em uma situação bem difícil. A maneira mais segura de proceder é juntar água até *perto* da marca, mas deixando o nível do líquido *abaixo* do traço do balão; agita-se bem para homogeneizar e então completa-se o volume exatamente. É preciso tomar cuidado também com processos de dissolução ou de diluição que sejam *exotérmicos* ou *endotérmicos*: se, após homogeneizar, a temperatura do líquido no balão subiu ou desceu em relação à temperatura ambiente, é necessário esperar que a temperatura volte ao normal para fazer o ajuste final.*

Agitação de líquidos em balões volumétricos pode ser efetuada facilmente tampando bem o balão e virando-o de cabeça para baixo, desvirando em seguida, e repetindo essa operação algumas vezes.

Observe, na figura 4.1, a maneira correta de operar a bureta durante uma titulação; a torneira deve ser segurada com a mão esquerda, colocada da forma representada na figura; o erlenmeyer onde está a outra solução (a que está sendo titulada) deve ser segurado com a mão direita mantendo a ponta do bico da bureta no interior da boca do erlenmeyer. É necessário agitar o erlenmeyer com movimentos rotativos durante toda a titulação.

A operação da bureta pode ser bem mais difícil do que você imagina. É necessário que você tenha absoluto controle sobre a torneira, podendo abrir ou fechar total ou parcialmente *no momento que você desejar*. Qualquer atraso ou erro numa dessas operações pode arruinar uma titulação. Treine cuidadosamente durante este experimento.

Pessoas canhotas (ou esquerdas) *podem* inverter as mãos para fazer uma titulação, mas não é muito aconselhável que o façam: para trocar as mãos é necessário virar a bureta (para que a torneira fique do outro lado), com o que a escala da bureta ficará voltada para trás, exigindo que a bureta seja desvirada para ler a escala. O canhoto provavelmente achará mais fácil treinar para conseguir fazer a titulação da maneira descrita do que ficar girando a bureta para lá e para cá (sem contar que em algumas operações temos que ler a escala ao mesmo tempo em que operamos a torneira da bureta).

* Pode-se acelerar o processo para trazer o líquido à temperatura ambiente passando água corrente (da torneira da pia) por fora do balão, alternando esse processo com a agitação do líquido no balão para trazer o excesso de calor à superfície (ou para levar o calor para o interior do líquido, nos processos endotérmicos). Essas operações precisam ser repetidas várias vezes. Você saberá a hora de terminar porque, ao agitar, a temperatura externa do balão permanecerá constante.

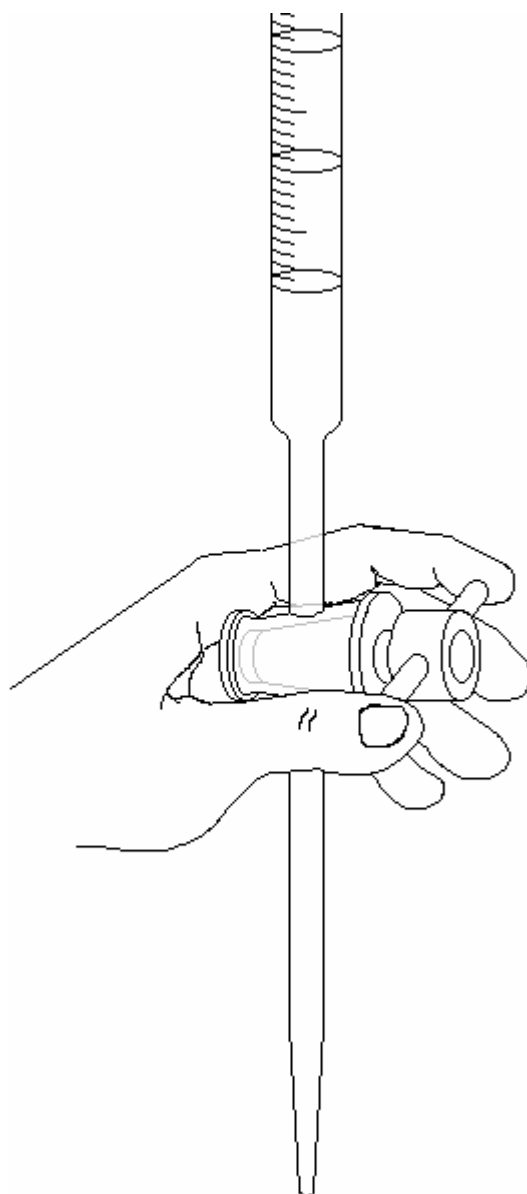


Figura 4.1. Modo correto de operar uma bureta

5. Parte experimental

5.1. Preparação de uma solução de HCl 0,5 mol/L.

Utilizando os dados do rótulo, calcule o volume de ácido clorídrico concentrado necessário para preparar **500 mL de solução 0,5 mol/L**. Mostre seu resultado ao professor antes de preparar a solução. Prepare a solução, medindo o volume de ácido necessário com uma proveta e transferindo para um balão volumétrico (de 500 mL) contendo cerca de 200 a 300 mL de água.

(CUIDADO: O ácido clorídrico concentrado desprende vapores altamente tóxicos; não o retire da capela, leve o seu material de trabalho até a capela onde se encontra o ácido, e trabalhe somente com o exaustor ligado).

Complete o volume do balão com água destilada e, após fechá-lo bem, vire-o de cabeça para baixo várias vezes para homogeneizar a solução.

5.2. Padronização da solução de HCl.

Pese exatamente cerca de 0,8 g de carbonato de sódio em uma balança analítica, utilizando papel de pesagem. Transfira *quantitativamente* para um erlenmeyer. Dissolva a amostra com cerca de 40 mL de água destilada. Adicione, a seguir, algumas gotas de indicador *alaranjado de metila* ao erlenmeyer.

Titule essa solução com a solução de ácido clorídrico preparada anteriormente seguindo rigorosamente a técnica de titulação. Anote o volume de ácido utilizado.

Calcule agora a concentração “exata” da solução ácida que você preparou.

5.3. Preparação de uma solução de NaOH 0,25 mol/L.

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica (25 mL) perfeitamente limpa transfira 25,00 mL da solução aproximadamente 2,5 mol/L de hidróxido de sódio para um balão volumétrico de 250 mL e complete o volume com água.

5.4. Padronização da solução de NaOH.

Use como padrão primário o hidrogenoftalato de potássio. Pese exatamente cerca de 1,2 g do sal, em balança analítica. Transfira para um erlenmeyer, adicione cerca de 75 mL de água destilada e titule, usando fenolftaleína como indicador.

Calcule a concentração “exata” da solução básica que você preparou.

5.5. Titulação da solução de NaOH.

Suponha que a sua solução de NaOH não foi padronizada: titule-a 2 vezes com a solução de HCl, usando fenolftaleína uma vez e alaranjado de metila na outra vez. Determine a concentração da solução de base por essas titulações. Compare os valores encontrados aqui com o valor obtido pela titulação com hidrogenoftalato de potássio e discuta os resultados.

5.6. Titulação de Na₂CO₃.

Repita o procedimento utilizado para a padronização do HCl, mas usando inicialmente *fenolftaleína* como indicador. Anote o volume de HCl consumido quando a fenolftaleína se tornar incolor. Junte agora alaranjado de metila e continue a titulação até o indicador virar, anotando novamente o volume de HCl. Explique seus resultados.

Observação: a fenolftaleína muda de cor no intervalo de pH de 8,2 a 10,0, e o alaranjado de metila no intervalo de 3,1 a 4,4.

5.7. Titulação de amostra desconhecida.

O seu grupo receberá uma amostra desconhecida, um pó branco que pode ser NaHCO₃, Na₂CO₃, SrCO₃, MgCO₃, BaCO₃. Pese exatamente cerca de 0,4 g de sua amostra e dissolva em 25,00 mL de sua solução padronizada de HCl. Titule o excesso de HCl com sua solução padronizada de NaOH (fenolftaleína ou alaranjado de metila como indicador?) e deduza, de seu resultado, qual dessas fórmulas corresponde à sua amostra.

Experimento 5

pH - Indicadores e Tampões

Conteúdo

1. Determinação de pH
pHmetro
Cuidados com o manejo do pHmetro
Indicadores
2. Solução tampão
Ácido fraco + sal do ácido
Base fraca + sal da base
Como calcular o pH da solução tampão
3. Parte experimental
 - A. Soluções de pH conhecido e indicadores
 - B. Solução tampão
 - C. Determinação do pK de amostra desconhecida

1. Determinação de pH

É importante saber qual é o pH de uma solução?

Parece bem claro que em certas circunstâncias, dependendo do que se pretende fazer em um experimento, a resposta é “sim”. Você já fez titulações de bases com ácidos e vice-versa, e já viu que o ponto crucial de uma titulação é saber quando a reação termina: nas reações ácido-base sabemos que a reação terminou pelo pH da solução. E em muitas outras situações o conhecimento do pH pode ser extremamente importante.

Há basicamente duas maneiras de se determinar o pH de uma solução: com o pHmetro (potenciômetro) ou de maneira clássica através dos indicadores, que podem ser usados em solução ou impregnados em papel.

pHmetro. O pHmetro é um aparelho capaz de realizar medidas elétricas, possuindo um tipo especial de *eletrodo* apropriado para mergulhar em soluções aquosas. Após *calibrar* o aparelho, mergulha-se o eletrodo em uma solução de pH desconhecido e o aparelho fará todas as conversões necessárias, fornecendo o pH da solução como leitura direta em um instrumento de ponteiro (analógico) ou em um mostrador digital.

Existem diferentes tipos de eletrodos (tanto indicadores como de referência) e você aprenderá mais tarde em seu curso de química como eles são construídos e como funcionam, assunto fora de nossos objetivos presentes. Você deve, no entanto, saber que esses eletrodos são peças de vidro complexas e muito delicadas, contendo soluções (tipo solução de KCl, de calomelano, etc.), condutores metálicos, membranas muito frágeis de vidro poroso, e devem ser mantidos sempre mergulhados em líquidos apropriados.

Na verdade, para medir o pH são necessários dois eletrodos (indicador + referência), mas os dois são geralmente combinados em uma única peça. Apenas a título de exemplo, damos na figura 5.1 um esquema de um certo tipo de eletrodo (combinado).

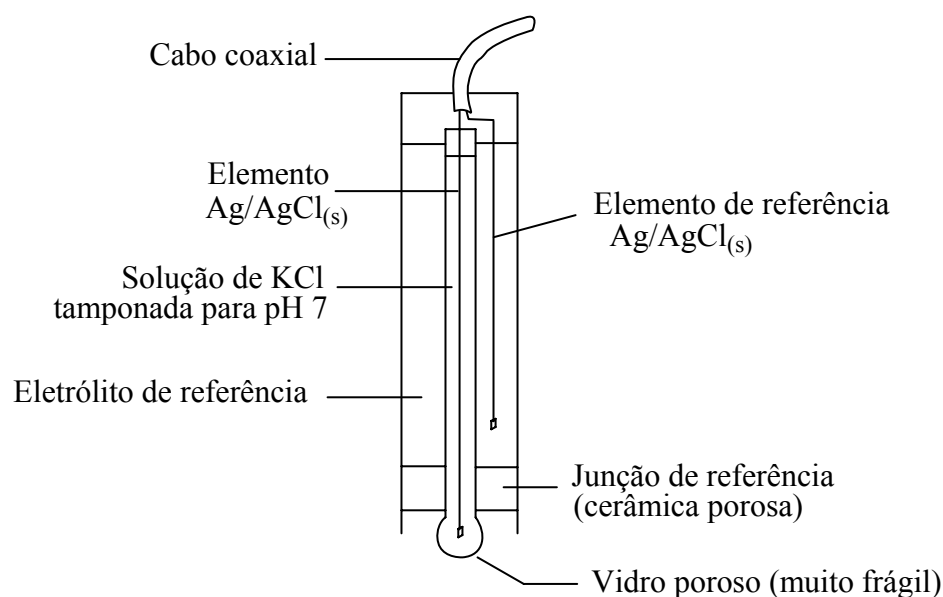


Figura 5.1. Exemplo de eletrodo combinado para medir pH

A *calibração* do pHmetro é feita mergulhando seu eletrodo em uma solução de pH bem determinado e ajustando os botões apropriados (ou teclas); em geral são necessárias duas soluções, de pH diferentes, para calibrar o aparelho (alguns pHmetros calibram-se com apenas uma solução, e outros requerem três soluções diferentes). Uma discussão detalhada desses procedimentos (que, por sinal, variam de um aparelho para outro) está também além de nossos objetivos.

As soluções usadas para calibrar os pHmetros precisam ter o seu pH bem determinado e constante. Mais adiante você vai ver que isso se consegue com soluções reguladoras, usualmente chamadas de tampões (“buffer”, em inglês).

Você deve também considerar que a temperatura afeta as medidas de pH. Por isso os pHmetros costumam ter compensação para a temperatura; em aparelhos mais sofisticados, a compensação é automática (o próprio aparelho mede a temperatura e corrige a leitura de acordo com o valor medido), mas em aparelhos mais simples, você tem que ajustar manualmente o botão correspondente para o valor apropriado.

Cuidados com o manejo do pHmetro. Inicialmente vamos repetir que os pHmetros e seus eletrodos são construídos em grande variedade de tipos, cada um com características próprias. Nenhum pHmetro dará leituras corretas de pH se as instruções correspondentes para calibração e uso não forem seguidas ao pé da letra. Se você tiver que operar um pHmetro que ainda não conhece, e não há ninguém que possa instruí-lo, é imperativo ler as instruções no manual do instrumento antes de utilizá-lo. Atitudes tipo “este aparelho é parecido com aquele que já conheço, então deve poder ser operado do mesmo jeito” têm alta probabilidade de resultar em becos sem saída, com resultados experimentais de má qualidade.

Os cuidados que mencionaremos aqui são apenas aqueles de caráter geral, que servirão para praticamente qualquer instrumento.

1. Os eletrodos são muito sensíveis e devem ser manejados com extremo cuidado. Eles não suportam choques. A membrana de

- vidro poroso quebra-se ou sofre arranhaduras com facilidade, o que danifica o eletrodo.
2. Sempre mantenha o eletrodo preso em seu suporte.
 3. Não deixe o eletrodo exposto ao ar por longos períodos. Ele deve ser sempre mantido mergulhado em alguma solução para manter sua membrana sensora hidratada.
 4. Para transferir o eletrodo de uma solução para outra, é necessário lavá-lo. Proceda da seguinte forma: levante o suporte do eletrodo para retirá-lo da solução em que está; remova o recipiente da solução e coloque em baixo do eletrodo um béquer vazio (cuidado para não bater no eletrodo); lave o eletrodo jogando água destilada (ou, melhor, água desionizada) com uma pisseta (a água que escorre é recolhida no béquer); enxugue o eletrodo delicadamente com papel higiênico macio; coloque a outra solução sob o eletrodo; abaixe o eletrodo pelo suporte (cuidado para não bater na borda ou no fundo do recipiente), mergulhando-o na nova solução.
 5. Se estiver utilizando agitação magnética, cuide para evitar que o agitador se choque com o eletrodo.
 6. Eletrodos combinados devem estar com os dois pontos de contato mergulhados, isto é, o bulbo da extremidade (sensível ao pH) e a cerâmica porosa (contato com o eletrodo de referência) devem estar ambos mergulhados na solução (*qualquer* solução, de calibração, de teste, de armazenamento).
 7. Após utilizar, não deixe o eletrodo mergulhado na solução que você testou; remova, lave como já explicado e volte a colocá-lo na solução de armazenamento ou em água destilada.*
 8. Não molhe a parte superior do eletrodo.
 9. Ao ligar o instrumento, dê-lhe alguns minutos para estabilizar antes de iniciar qualquer operação.
 10. Não se esqueça da necessidade de calibração.
 11. Ao ler um instrumento de ponteiro, tome cuidado com o erro de paralaxe. A maioria dos instrumentos analógicos tem um espelho por trás do ponteiro. Você deve olhar de uma posição tal que o ponteiro coincida com sua imagem no espelho (fica mais fácil se você usar apenas um olho para ler).

Indicadores. Indicadores são geralmente ácidos ou bases orgânicos fracos que possuem a propriedade de ter uma cor na sua forma não ionizada e *outra* cor na sua forma ionizada. Corantes orgânicos (indicadores ou não) têm estrutura geralmente complexa, porque é necessário haver muitas duplas ligações (C = C, C = O, N = N, etc.) *conjugadas* para que uma molécula possa absorver luz visível (e assim apresentar-se colorida). Como exemplo, considere a fenolftaleína, que você já usou:

* Todos os eletrodos precisam ser conservados em soluções de armazenamento, que podem ser soluções 2 mol/L de KCl, ou 10 % KNO₃, etc. Alguns tipos, porém, não podem passar diretamente da solução de armazenamento para as soluções de calibração ou de teste, mas devem antes ficar mergulhados em água pura por um longo tempo (até 1 hora); entre medidas, estes devem ser mergulhados em água, por razões óbvias.

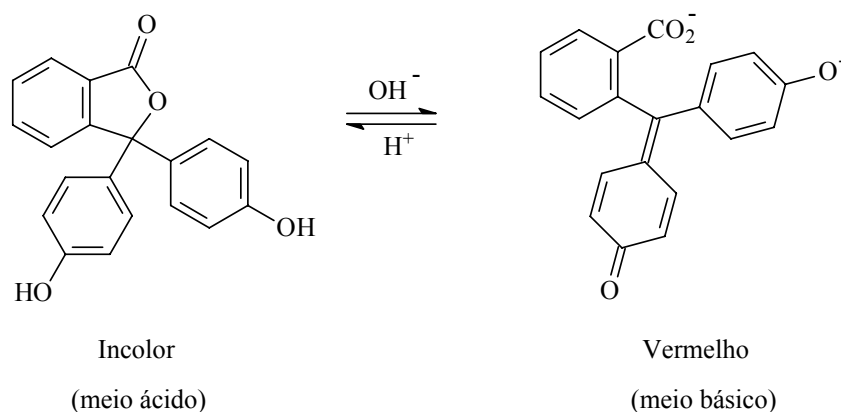


Figura 5.2. Fenolftaleína

Observe como, na forma incolor, as ligações duplas de cada anel **não** estão *conjugadas* com as duplas dos outros anéis, mas na forma vermelha há conjugação entre todas as duplas (se você não sabe, informe-se em um livro de Química Orgânica o que são duplas conjugadas).

Outro indicador que você já usou, o alaranjado de metila (também chamado de heliantina) tem as seguintes estruturas:

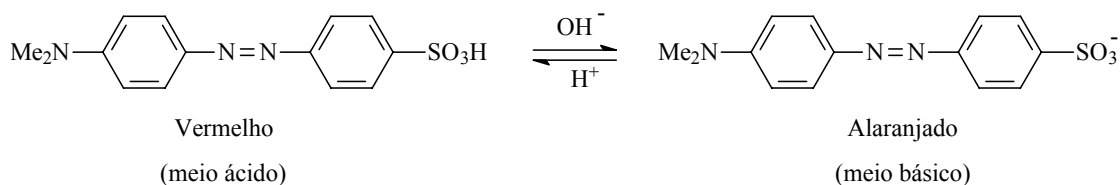
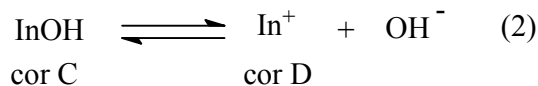
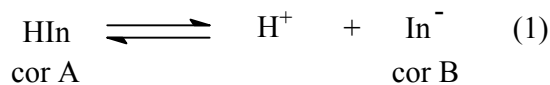


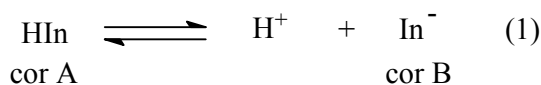
Figura 5.3. Alaranjado de metila

Note que, confirmando o que foi dito acima, neste caso ambas as estruturas têm muitas duplas conjugadas, e ambas as formas são coloridas.

Devido à complexidade dessas fórmulas, é comum que se evite escrevê-las inteiras quando se estudam os indicadores, preferindo-se representar de maneira abreviada (HIn para indicadores que são ácidos e InOH para indicadores que são bases). As equações ficam então com o seguinte aspecto:



A cor apresentada pelo indicador depende da concentração de íons H^+ presentes na solução. Tomemos como exemplo o caso de um indicador que seja um ácido orgânico fraco:



Em solução ácida (grande concentração de H^+) o equilíbrio está deslocado para a esquerda: a concentração de HIn é alta e a concentração de In^- é baixa, resultando na cor A. Se formos adicionando base a essa solução, a

concentração de H^+ vai sendo reduzida e o equilíbrio vai sendo deslocado para a direita, fazendo com que finalmente comece a predominar a cor B. Este assunto, que parece muito simples, costuma trazer mais confusão do que o estudante espera. É recomendável que você tente escrever a equação (1) sem olhar para o texto, colocando as cores e tentando concluir qual cor predominará em solução ácida e em solução básica, conferindo depois suas conclusões com o texto acima.

Observe agora um aspecto de importância fundamental: para mudar de cor, o indicador *precisa reagir com íons H^+* , ou então alguma base *tem que retirar íons H^+ do indicador*. Ora, isso significa que, para indicar qual o pH da solução, *o indicador introduz uma pequena variação desse mesmo pH*. Por isso é importante que a quantidade de indicador utilizada seja bem pequena (isto é, precisamos de indicadores que sejam fortemente coloridos) para que a modificação introduzida pelo indicador possa ser considerada desprezível.* Isto é muito comum em medidas experimentais: para medir alguma coisa, o instrumento tem que interferir com o sistema, introduzindo modificações que prejudicam a própria medida que ele faz. Ao medir o diâmetro de um cilindro com o paquímetro, por exemplo, o aperto do paquímetro contra o cilindro altera seu diâmetro; ao medir uma voltagem com um galvanômetro, o galvanômetro consome uma pequena corrente elétrica, alterando o valor da voltagem que está sendo medida. A solução para esse problema é manter o erro introduzido pelo instrumento *abaixo* da precisão que se pretende.

A variação da cor de um indicador que corresponde a um meio ácido para a cor que corresponde a um meio básico não é brusca, mas ocorre num certo intervalo de pH (geralmente 1 a 2 unidades) denominado *zona de viragem* ou *zona de transição*. A tabela 5.1 mostra os indicadores que você vai usar neste experimento e suas correspondentes zonas de viragem.

Tabela 5.1
Indicadores

Nome do indicador	intervalo de pH (zona de transição)	Mudança de cor
Violeta de metila	0,1 - 1,5	amarelo a azul
Violeta de metila	1,5 - 3,2	azul a violeta
Alaranjado de metila	3,1 - 4,4	vermelho a alaranjado
Vermelho de metila	4,2 - 6,3	vermelho a amarelo
Azul de bromotimol	6,0 - 7,6	amarelo a azul
Vermelho de cresol	6,8 - 8,4	amarelo a vermelho
Fenolftaleína	8,2 - 10,0	incolor a vermelho
Amarelo de alizarina	10,1 - 12,1	amarelo a lilás

* O pHmetro também introduz modificações na solução que está sendo medida, se bem que essas modificações são bem pequenas (o eletrodo precisa consumir alguns íons H^+ para determinar qual é o pH da solução; é comum também que os eletrodos deixem vaziar para as soluções em teste alguns μL por hora de suas soluções internas, etc).

No experimento que você vai realizar você poderá observar ainda que alguns indicadores, como a fenolftaleína e o violeta de metila, quando em solução *fortemente* alcalina, podem perder sua cor após algum tempo.

Tomemos como exemplo a fenolftaleína; ao ser adicionada a uma solução de NaOH 1 mol/L ela fica vermelha no momento da adição, mas rapidamente torna-se incolor, porque sofre a seguinte transformação:

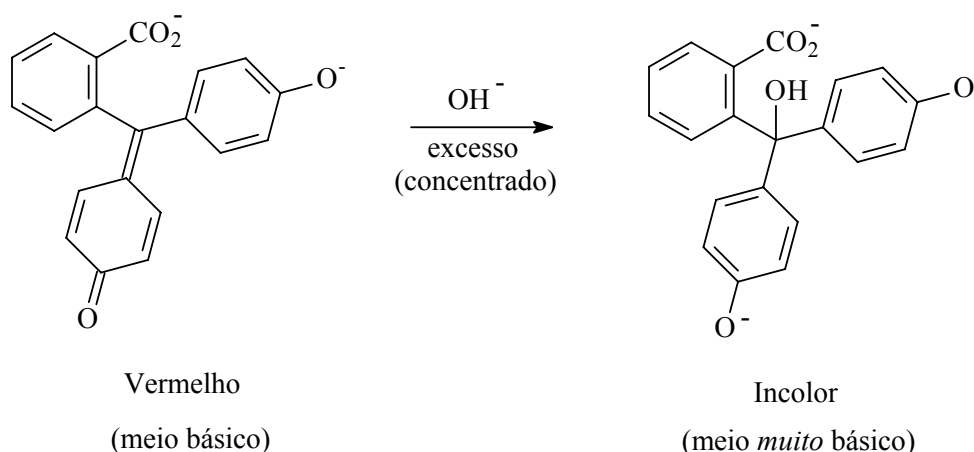


Figura 5.4. Fenolftaleína em meio fortemente básico

Essa transformação é reversível; basta adicionar um pouco de ácido (em quantidade apenas suficiente para deixar a solução *menos* alcalina, mas sem deixá-la ácida) para que a fenolftaleína volte a ficar vermelha.

Em solução de NaOH 0,1 mol/L essa transformação já é bem mais lenta, ou pode até não ocorrer durante o tempo de seu experimento; o violeta de metila, porém, é mais sensível e descolorará bem rápido, mesmo com a solução a 0,1 mol/L de NaOH. Além disso, essa descoloração do violeta de metila não é tão facilmente reversível como a descoloração da fenolftaleína. A fórmula do violeta de metila* está representada a seguir; você pode imaginar o que ocorre na reação deste indicador com NaOH concentrado para deixá-lo incolor?

* Existem três substâncias de estrutura muito semelhante, chamadas, em inglês, de “*tetramethyl pararosanilin*”, “*pentamethyl pararosanilin*”, e “*hexamethyl pararosanilin*”, cujas fórmulas empíricas correspondentes são $C_{23}H_{26}N_3Cl$, $C_{24}H_{28}N_3Cl$ e $C_{25}H_{30}N_3Cl$. Você pode sugerir quais as estruturas correspondentes? A estrutura apresentada no texto corresponde à segunda fórmula e é aquela normalmente associada com o nome de *violeta de metila*, indicador. A terceira fórmula (C_{25}) é mais comumente chamada de *crystal violeta* ou *violeta de genciana*. No entanto esses nomes às vezes são também aplicados a misturas, não sendo muito recomendável tirar conclusões sobre as estruturas baseando-se apenas nesses nomes comuns.

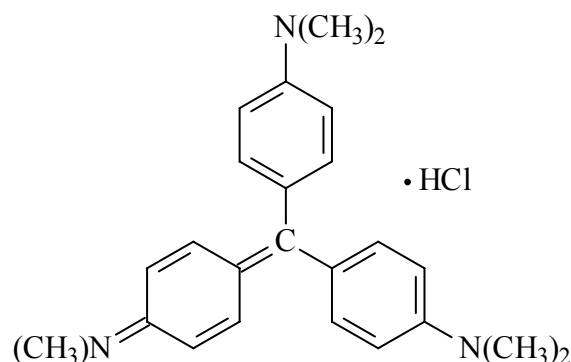


Figura 5.5. Violeta de metila

Como já mencionado, os indicadores podem ser usados tanto em solução como impregnados em papel. Quando estão em papel, para verificar a “acidez” de uma solução podemos mergulhar a tira de papel na solução (retirando outra vez em seguida) ou podemos pingar uma gota da solução no papel (este método não é muito apropriado para trabalhos quantitativos, principalmente os de maior precisão, que não permitem que a gente saia por aí perdendo gotas das soluções).

O papel indicador mais comum é o papel de tornassol, que contém somente um indicador e permite apenas verificar se uma solução é ácida ou básica, sem nenhuma indicação quantitativa de acidez ou basicidade.

Tanto em solução como em papel, os indicadores podem ser usados na forma de *misturas* de vários indicadores, que adquirem várias colorações diferentes conforme o pH, permitindo uma avaliação bastante razoável do pH de uma solução.

Os papéis com vários indicadores são chamados de papéis indicadores universais. Os mais eficientes são compostos de vários (geralmente 4, às vezes 6) quadradinhos de papel presos na ponta de uma tira plástica; cada quadradinho é impregnado com uma mistura diferente de indicadores. Ao mergulhar a tira numa solução, cada quadradinho adquire uma cor diferente e, comparando a combinação de cores com uma referência impressa, podemos avaliar o pH da solução com precisão de 1 unidade (este é o tipo mais comum), ou 0,5 ou até 0,2 unidades de pH.

2. Solução tampão

No experimento sobre titulações você fez um gráfico que mostrava como a adição de base fazia variar o pH de uma solução. Se você puxar pela memória, certamente se lembrará que a variação era muito mais pronunciada na vizinhança do pH 7. Isto é natural porque em pH 7 as concentrações tanto de H^+ como de OH^- são muito baixas (10^{-7} mol/L), de forma que a adição de pequenas quantidades, tanto de ácido como de base, farão uma pronunciada mudança na concentração, fazendo o pH variar bastante.

Fazendo um cálculo aproximado, tomemos como exemplo um volume de 100 mL de água pura, a pH 7, e vamos ver o que ocorre se adicionarmos 1 gota (0,05 mL) de solução de HCl 0,10 mol/L. Essa gota contém $0,10 \times 0,05 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-6}$ mol de HCl; como a gota não fará diferença no volume de 100 mL, a concentração da solução resultante será

$$c = \frac{5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5,0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Você já percebeu aí que a concentração de H^+ , que era de 10^{-7} mol/L na água pura, sofreu um aumento considerável* ao passar a ser de $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L, pois o *expoente* de 10 variou visivelmente. De fato, o pH passou a ser:

$$pH = -\log(5 \times 10^{-5}) = 4,3$$

E tivemos assim uma variação de 2,7 unidades de pH.

O que acontece agora se juntarmos *mais uma gota* da solução de HCl? A segunda gota deve ter, aproximadamente, a mesma quantidade de substância da primeira, de forma que a concentração resultante passará a ser apenas o *dobro* da anterior (e não a anterior multiplicada por 500, como no outro caso), e a variação de pH será muito menor:

$$pH = -\log(2 \times 5 \times 10^{-5}) = 4,0$$

Então, com mais uma gota o pH variou apenas de 0,3 unidades.

Mesmo assim, considerando que uma solução de HCl a 0,10 mol/L é uma solução *diluída*, a variação de 0,3 unidades de pH pela adição de apenas uma gota a 100 mL pode ser considerada grande.

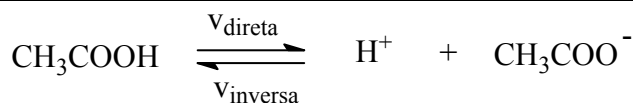
Esses cálculos demonstram, portanto, como é difícil manter constante o pH de uma solução, pois pequenas quantidades de ácidos ou de bases que sejam adicionadas provocam grandes variações de pH.

Em certos casos, principalmente em estudos bioquímicos e biológicos (mas também em muitos estudos químicos) é absolutamente necessário manter constante a concentração de H^+ de uma solução. Consegue-se esse objetivo com uma *solução reguladora de pH*, também chamada *solução tampão*.

As soluções reguladoras fazem uso da propriedade apresentada pelos ácidos fracos, ou pelas bases fracas, de se ionizarem apenas parcialmente. Podemos usar tanto um ácido fraco com sua base conjugada (um sal desse ácido) como uma base fraca com seu ácido conjugado (um sal dessa base).

Ácido fraco + sal do ácido. Uma solução aquosa de ácido acético apresenta forte resistência a mudar seu pH pela adição de *base*. Por quê será isso?

Ora, sendo o ácido acético um ácido fraco, ao ser dissolvido na água ele se dissocia apenas parcialmente, estabelecendo um *equilíbrio dinâmico* como representado abaixo, em que a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa.



concentrações
relativas: alta baixa baixa

$$v_{direta} = k_{direta} [CH_3COOH] \qquad v_{inversa} = k_{inversa} [H^+][CH_3COO^-]$$

No equilíbrio $v_{direta} = v_{inversa}$, então:

$$k_{direta} [CH_3COOH] = k_{inversa} [H^+][CH_3COO^-]$$

$$K_a = \frac{k_{direta}}{k_{inversa}} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

* foi multiplicada por 500

Se juntarmos a essa solução uma certa quantidade de base, os íons OH^- reagirão com os íons H^+ , reduzindo a concentração destes e, conseqüentemente, diminuindo a velocidade da reação inversa; a velocidade da reação direta (que não se alterou) fica então *maior* que a da reação inversa, fazendo aumentar a concentração de H^+ até que as velocidades voltem a se igualar, isto é, até restabelecer o equilíbrio. Se a quantidade de base adicionada não foi muito grande, o equilíbrio restabelece-se mais ou menos no mesmo ponto em que estava, isto é, mantendo a concentração de H^+ (e o pH) aproximadamente no mesmo valor anterior.

É importante que você compreenda que tudo isso ocorre em muito pouco tempo, porque essas velocidades são bem grandes.

Uma outra maneira de analisar o fenômeno é através do princípio de Le Chatelier, que pode ser enunciado da seguinte forma: “Quando se introduz uma modificação em um sistema *em equilíbrio*, o sistema se modifica (para restabelecer o equilíbrio) de forma a neutralizar parcialmente a modificação introduzida”. No caso em estudo, ao se reduzir a concentração de H^+ pela adição de base, o sistema reage produzindo mais H^+ , e assim neutralizando (ao menos parcialmente), ao restabelecer o equilíbrio, a modificação que havia sido introduzida.

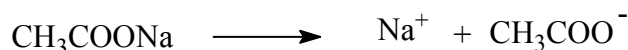
Há ainda dois pontos que devem ficar bem esclarecidos antes que possamos prosseguir:

1. A ação reguladora não é perfeita, isto é, o ácido acético *não* mantém o pH absolutamente constante quando se adiciona base; o que ocorre é que o pH varia *muito menos* do que variaria na ausência de ácido acético. É mais ou menos fácil ver que a base adicionada retira os íons H^+ mas *não* retira os íons CH_3COO^- ; quando mais ácido acético se ioniza, ele produz mais CH_3COO^- , de forma que não volta exatamente ao ponto anterior, pois a velocidade da reação inversa depende tanto de $[\text{H}^+]$ como de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.
2. Esta ação reguladora pode estender-se até uma adição de quantidade razoável de base *porque a concentração de CH_3COOH é alta*, em virtude de ser o ácido acético um ácido fraco; assim, há bastante CH_3COOH para ir se ionizando mais e repondo os H^+ retirados pela base.

O que ocorrerá se adicionarmos *ácido* à solução de ácido acético? Haverá também uma ação reguladora?

Você pode achar que haveria uma ação reguladora porque os íons H^+ adicionados poderiam combinar-se com os íons CH_3COO^- , formando ácido acético não ionizado e mantendo o pH. No entanto, a concentração de CH_3COO^- é muito *baixa*; uma pequena quantidade de H^+ já consumiria a maior parte dos íons CH_3COO^- , e o pH passaria logo a variar rapidamente.

Consideremos agora uma solução aquosa de acetato de sódio. Sendo um sal, o acetato de sódio se ioniza totalmente:



Vamos desconsiderar aqui o fenômeno da *hidrólise*, que complicaria o raciocínio sem ajudar a compreensão. Basta que você se lembre que ele existe, tornando a solução mencionada uma solução alcalina, mas não invalida a essência do que vamos discutir.

Essa solução não dispõe de mecanismos para neutralizar a adição de *base*. Se adicionarmos base a essa solução o pH deve variar pronunciadamente.

No entanto, se adicionarmos *ácido*, os íons H^+ poderão se combinar com os íons CH_3COO^- estabelecendo o mesmo equilíbrio mencionado anteriormente. Como agora a concentração de CH_3COO^- é alta, a ação reguladora pode estender-se até que uma quantidade grande de ácido seja adicionada.

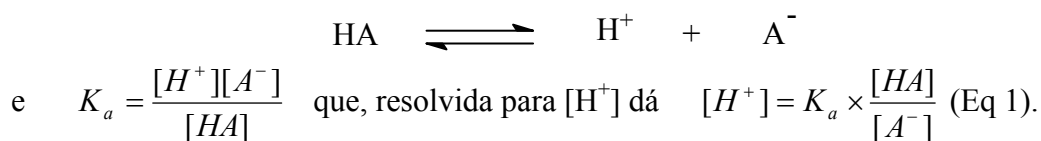
Resumindo, uma solução aquosa de ácido acético apresenta ação reguladora contra adição de base (mas não de ácido), enquanto que uma solução aquosa de acetato de sódio apresenta ação reguladora contra adição de ácido (mas não de base).

Parece bem claro que, para obter ação reguladora nos dois sentidos, devemos fazer uma solução contendo ácido acético e acetato de sódio.

Base fraca + sal da base. Seguindo raciocínio estritamente semelhante você poderá concluir que uma solução contendo NH_3 (uma base fraca) e NH_4Cl deve ter ação reguladora exatamente como a de ácido acético e acetato de sódio.

Como calcular o pH da solução tampão. Exemplificaremos apenas para ácido fraco + sal. Para realizar esse cálculo utilizamos a lei da ação das massas, lembrando que as constantes de ionização (K_a) dos ácidos (e também das bases) fracos comuns são bem conhecidas (veja tabela no final deste texto, depois da parte experimental).

Vamos considerar um ácido monoprótico qualquer, HA, e seu sal de sódio, NaA. Teremos:



Para determinar os valores de $[HA]$ e de $[A^-]$ faremos as considerações a seguir.

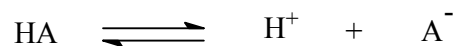
Ao dissolver o sal de sódio, ele se ioniza totalmente:



A concentração do sal, $[sal]$, é a quantidade de sal que dissolvermos por litro de solução. Tendo *apenas o sal dissolvido*, podemos dizer que

$$[A^-] = [sal]$$

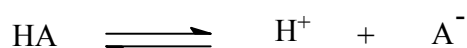
Por outro lado, se dissolvermos apenas o ácido, estabelece-se o equilíbrio:



A concentração do ácido, $[ácido]$, é a quantidade de ácido que dissolvermos por litro de solução. Se tivermos *apenas o ácido dissolvido*, teremos:

$$[HA] = [ácido] - [H^+] \quad \text{e} \quad [H^+] = [A^-]$$

Ao dissolvermos os dois simultaneamente a coisa se complica um pouco. O sal se dissocia totalmente, enquanto que o ácido se dissocia apenas parcialmente:



A concentração de ácido *não dissociado*, $[HA]$, continua sendo $[HA] = [ácido] - [H^+]$; a concentração de A^- , no entanto, é agora a concentração do

sal *mais* a concentração de A^- proveniente da ionização de HA; esta última, na verdade, é igual a $[H^+]$, de forma que $[A^-] = [sal] + [H^+]$.

Fazendo as substituições na equação anterior (Eq 1) vem:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[ácido] - [H^+]}{[sal] + [H^+]} \quad (\text{Eq 2})$$

Esta equação pode, de fato, ser resolvida para $[H^+]$, mas é uma equação do segundo grau cuja solução envolve muitas operações. Experimentalmente comprova-se que a equação muito mais simples dada abaixo, obtida através de algumas aproximações, *acaba fornecendo o mesmo resultado* que a equação acima, porque os erros introduzidos pelas aproximações são *menores* do que os erros experimentais das medidas normais.

As aproximações são as seguintes:

1. Como o ácido é fraco, dissocia-se muito pouco, então $[ácido] \gg [H^+]$ e, portanto, $[ácido] - [H^+] \approx [ácido]$
2. Como o sal está presente em concentração razoavelmente alta, então $[sal] \gg [H^+]$ e, portanto, $[sal] + [H^+] \approx [sal]$

Fazendo as substituições em (Eq 2):

$$[H^+] = K_a \times \frac{[ácido]}{[sal]}$$

Ou, tomando o logaritmo negativo de ambos os membros, chegamos à equação (Eq 3) (de forma semelhante, chegamos à equação (Eq 4) para o caso de uma base fraca com seu sal):

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]} \quad (\text{Eq 3}) \quad pOH = pK_b + \log \frac{[sal]}{[base]} \quad (\text{Eq 4})$$

Examinando as equações (Eq 3) e (Eq 4) você pode perceber que, no caso de serem iguais as concentrações do sal e do ácido (ou da base), o $pH = pK_a$ (ou $pOH = pK_b$). Isto será usado para determinar o pK_a ou pK_b de sua amostra desconhecida.

3. Parte experimental

A - Soluções de pH conhecido e indicadores

1- Partindo de uma solução de HCl 0,100 mol/L prepare, por diluição, 50,0 mL de soluções: 0,0100 mol/L; 0,00100 mol/L e 0,000100 mol/L (mostrar os cálculos e utilizar as unidades corretamente). Você acha que é melhor preparar as soluções mais diluídas a partir da original (0,100 mol/L) ou a partir das soluções que você já preparou, começando com a de 0,0100 mol/L?

2- Partindo de uma solução de NaOH 0,100 mol/L prepare, por diluição, 50,0 mL de soluções: 0,0100 mol/L; 0,00100 mol/L e 0,000100 mol/L (mostrar os cálculos e utilizar as unidades corretamente).

3- Calcular o pH das soluções dos itens 1 e 2.

4- Prepare uma bateria de 8 tubos de ensaio limpos e coloque 5 mL de cada uma das 8 soluções anteriores (itens 1 e 2), identificando cada tubo pelo pH. Adicione a cada tubo uma gota do indicador violeta de metila. Observe as cores e guarde a bateria.

5- Prepare uma nova bateria de 8 tubos de ensaio e adicione uma gota de alaranjado de metila a cada tubo.

6- Repita este procedimento com os outros indicadores, a saber: vermelho de metila, azul de bromotimol, vermelho de cresol, fenolftaleína e amarelo de alizarina R.

As baterias das soluções com cores características das viradas de pH serão usadas como padrão para medida aproximada do pH de soluções.

7- Prepare agora uma solução 0,100 mol/L de ácido acético (100 mL) por diluição de uma solução 1,00 mol/L.

8- Pegue alíquotas de 5 mL desta solução e coloque em tubos de ensaio (7).

9- Adicione a cada tubo uma gota de cada um dos indicadores usados anteriormente.

Estime o pH por comparação com as cores da bateria de soluções de referência.

10- Repita o mesmo procedimento dos itens 7 e 8 com a base hidróxido de amônio. Compare as cores.

11- Determine o pH das soluções ácidas e básicas preparadas nos itens 1 e 2 utilizando papel indicador universal. Para isto, introduzir uma baqueta (bastão de vidro) limpa na solução colocando a seguir a extremidade do bastão em contato com uma pequena tira de papel indicador. Verificar a cor produzida e o pH correspondente, comparando com a tabela de cores da embalagem do papel.

B - Solução tampão

1- A constante de ionização (K_a) do CH_3COOH é $1,8 \times 10^{-5}$. Calcular em que razão devem estar presentes ácido acético e acetato de sódio em uma solução para que seu pH seja 5.

2- preparar 250 mL desta solução empregando como materiais de partida solução 1,0 mol/L de CH_3COONa e solução 1,0 mol/L de CH_3COOH . Verificar o pH da solução utilizando um pHmetro (*solicite auxílio do monitor ou do técnico*).

3- Pegar 2 béqueres colocando no primeiro 100 mL da solução tampão e no segundo 100 mL de água destilada.

4- Escolher um indicador que possa mostrar se sua solução tampão (pH 5) (ou a água pura) está ou não se tornando mais *ácida* (o alaranjado de metila seria uma boa escolha?); adicionar a cada béquer 1 ou 2 gotas do indicador.

5- Colocar 1 gota de HCl 0,100 mol/L no béquer contendo água; colocar outra gota do mesmo HCl 0,100 mol/L no béquer contendo solução tampão.

6- Continuar a adição de HCl, gota a gota, a cada béquer, até que um total de 20 gotas tenham sido adicionadas.

7- Repetir a operação com outros 2 béqueres, carregando novamente um com água e outro com solução tampão, e usando NaOH 0,100 mol/L ao invés de HCl 0,100 mol/L. Naturalmente, deve-se usar agora indicadores que possam mostrar se sua solução tampão (ou a água pura) está se tornando mais *alcalina* ou não (vermelho de cresol seria uma boa escolha?).

8- Diluir uma amostra da solução tampão original com um volume igual de água e medir seu pH utilizando o pHmetro (*solicite auxílio do monitor ou do técnico*).

C – Determinação aproximada do pK de amostra desconhecida

Seu grupo receberá 50 mL de uma solução 0,4000 mol/L de um ácido fraco ou base fraca. Determine inicialmente se é ácido ou base com papel indicador universal.

Com uma pipeta volumétrica de 20 ou 25 mL, transfira o volume correspondente para um béquer limpo e seco, e junte *um volume exatamente igual* de solução de NaOH 0,2000 mol/L (se sua amostra for um ácido fraco) ou de solução de HCl 0,2000 mol/L (se sua amostra for uma base fraca). Assim será formada uma solução contendo o ácido (ou base) e o sal correspondente na mesma concentração (qual o valor dessa concentração?).

Determine o pH dessa solução com o pHmetro bem calibrado. Este será o pK_a . (Se sua amostra for uma base, o pK_b será $14 - \text{pH}$).

Fórmulas para cálculo do valor aproximado do pH de soluções

Ácido forte	$pH = -\log[\text{ácido}]$
Base forte	$pH = 14,00 + \log[\text{base}]$
Ácido fraco	$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log[\text{ácido}]$
Base fraca	$pH = 14,00 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log[\text{base}]$
Sal formado por ácido fraco e base forte	$pH = 7,00 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log[\text{sal}]$
Sais ácidos de um ácido dibásico	$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2 - \frac{1}{2} \log[\text{sal}] + \frac{1}{2} \log(K_1 + [\text{sal}])$
Solução tampão de ácido fraco com seu sal	$pH = pK_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$
Solução tampão de base fraca com seu sal	$pH = 14,00 - pK_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$
Para uma determinada substância	$pK_a + pK_b = 14,00$

Valores de pK_a a 25°C para algumas substâncias

Substância	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Ácido acético	4,76		
Ácido antranílico	2,09	4,79	
Ácido benzóico	4,20		
Ácido bórico	9,14	12,74	13,80
Ácido butírico	4,82		
Ácido carbônico	6,35	10,33	
Ácido cítrico	3,13	4,76	6,40
Ácido cloroacético	2,87		
Ácido 2-clorobenzóico	2,88		
Ácido 3-clorobenzóico	3,83		
Ácido dicloroacético	1,26		
Ácido fenilacético	4,31		
Ácido fluorídrico	3,25		
Ácido fórmico	3,75		
Ácido fosfórico	2,12	7,21	12,36
Ácido <i>o</i> -ftálico	2,95	5,41	
Ácido hipocloroso	7,51		
Ácido láctico	3,86		
Ácido maleico	1,91	6,33	
Ácido malônico	2,83	5,70	
Ácido nicotínico	4,85		
Ácido nitroacético	1,68		
Ácido 2-nitrobenzóico	2,18		
Ácido 3-nitrobenzóico	3,46		
Ácido 4-nitrobenzóico	3,44		
Ácido nitroso	3,35		
Ácido oxálico	1,23	4,19	
Ácido pícrico	0,42 (18°C)		
Ácido propiônico	4,85		
Ácido salicílico	2,98	12,38	
Ácido succínico	4,16	5,61	
Ácido sulfídrico	7,05	12,92	
Ácido sulfúrico		1,92	
Ácido sulfuroso	1,90	7,21	
Ácido tartárico	3,04	4,37	
Ácido tereftálico	3,54	4,46	
Ácido tricloroacético	0,52		
Amônia	9,25		
Anilina	4,63		
Dietilamina	10,99		
Dimetilamina	10,73		
Etilamina	10,81		
Hidrazina	8,23		
Hidroxilamina	5,95		
Metilamina	10,66		
Piridina	5,17		
Trietilamina	10,76		
Trimetilamina	9,81		

Experimento 6 Cristalização e Recristalização

Conteúdo

1. Introdução
 - Solubilidade
 - Equilíbrio dinâmico
 - Curvas de solubilidade
 - Cristalização
 - Separação de misturas e purificação
2. A teoria da cristalização seletiva
 - Temperatura
 - Quantidade de solvente
 - É possível separar ambos os sólidos em estado puro?
 1. Curvas que não se cruzam
 2. Curvas que se cruzam
3. A teoria da recristalização
4. As técnicas experimentais
 - 4.1. Filtração
 - Lavar o sólido
 - Desligar o sistema de vácuo
 - Transferência eficiente do sólido
 - Secagem do sólido
 - 4.2. Recristalização
5. Parte experimental
 - 5.1. Cristalização seletiva
 - 5.2. Recristalização do ácido benzóico
 - 5.3. Solubilidade de amostra desconhecida

1. Introdução

Como você certamente está lembrado, soluções são misturas homogêneas que podem ser de líquido + líquido, líquido + sólido, líquido + gás, etc. Neste experimento lidaremos apenas com soluções de *sólidos* em *líquidos*. Neste caso o líquido é sempre chamado de *solvente*, enquanto os sólidos são os *solutos*. Em geral é relativamente fácil separar os componentes de uma solução binária deste tipo (separar o *líquido* do *sólido*), pois o líquido é geralmente *volátil* (pode ser transformado em vapor com facilidade) enquanto o sólido não é. Destilação simples (para recuperar o líquido) ou simplesmente evaporação (para recuperar apenas o sólido), à temperatura e pressão ambientes, ou forçando por redução da pressão e/ou elevação da temperatura, usualmente resultam em separações bem eficientes (de alto rendimento).

Solubilidade. Quando se adiciona pequena quantidade de sólido a um líquido no qual ele seja *solúvel*, e se agita a mistura heterogênea por algum tempo, a mistura transforma-se em homogênea. Diz-se que o sólido se *dissolveu* no líquido, produzindo uma *solução*. Adicionando novas pequenas quantidades de sólido, o processo de dissolução pode ser repetido algumas vezes, produzindo soluções de concentração cada vez maior, mas este processo não pode continuar indefinidamente. Chega-se sempre a um ponto em que a adição de novas quantidades de sólido não produz uma solução de maior concentração, por mais que se agite; ao invés disso, o sólido adicionado permanece não dissolvido, formando uma mistura heterogênea. A essa solução, que é incapaz de dissolver quantidades adicionais de sólido, damos o nome de *solução saturada*.

Solubilidade (de tal sólido em tal líquido, em tais condições) é o nome que se dá à *concentração da solução saturada*. As condições a que nos referimos acima são principalmente a temperatura e a pressão. A temperatura tem influência muito pronunciada sobre a solubilidade na maioria dos casos. A pressão tem importância menor para trabalhos comuns de laboratório, porque geralmente trabalhamos em pressão de aproximadamente 1 atmosfera, e as variações que ocorrem não alteram substancialmente a solubilidade.

A solubilidade é normalmente expressa em gramas de soluto por 100 gramas de solvente. Você tem aqui um exemplo de como as unidades de concentração são escolhidas de modo a simplificar os cálculos e as operações experimentais. Para fazer titulações, você expressava as concentrações em quantidade de substância por volume de solução, porque você mede o volume de uma solução e quer saber quantos moles de soluto ele contém; a solubilidade, por outro lado, é expressa em massa de soluto por massa de solvente. Imagine a solubilidade expressa em massa de soluto por *volume* de solução: ao aquecer essa solução ela se dilataria e seu *volume* seria outro (isto é, você teria dois valores de concentração para a *mesma* solução, considerada em temperaturas diferentes). Como aquecer e resfriar soluções é uma operação comum em estudos de solubilidade, você estaria com grandes complicações para efetuar seus cálculos. Além disso, como é que você iria fazer para medir o volume de uma solução aquosa a 80 °C, se a aparelhagem volumétrica comum é calibrada para 20 °C ou 25 °C?

A solubilidade de uma substância em um determinado solvente (sob determinadas temperatura e pressão) é uma grandeza constante característica da substância e pode, então, ser utilizada como critério de pureza. A utilização efetiva da solubilidade para essa finalidade é, entretanto, incomum.

Equilíbrio dinâmico. Você já viu, em experimentos anteriores, o que é um equilíbrio dinâmico (está lembrado?). Esses equilíbrios têm uma característica digna de nota: *parece* que nada está acontecendo, mas na realidade há duas transformações, opostas uma à outra, ocorrendo simultaneamente e com a mesma velocidade, de forma que a aparência externa é de um estado estático. A ocorrência de equilíbrios dinâmicos é muito maior do que o estudante geralmente imagina.

Quando você adiciona sólido a uma solução saturada, a aparência é de que o sólido não se dissolve. Na realidade, porém, *ocorre* a dissolução do sólido, mas ela é acompanhada de cristalização do material dissolvido, na mesma proporção e na mesma velocidade. Temos uma evidência disso ao deixar um sólido em contato com sua solução saturada: os cristais *mudam de forma* e/ou de tamanho, evidenciando a ocorrência do equilíbrio dinâmico.

Há, porém, uma diferença muito importante entre esses equilíbrios (entre solução saturada e sólido não dissolvido) e outros que você já viu (como o equilíbrio de dissociação de ácido acético em água): o processo de dissolução pode ser muito *lento*, o que resulta em demanda de muito tempo para que um estado de equilíbrio possa ser atingido; além disso, a *agitação* desempenha um papel de extrema importância no processo de dissolução. Você pode fazer em casa um experimento simples que lhe dará uma idéia melhor sobre isso: derrame, em meio copo de água, uma colher de sopa de açúcar e *não mexa*. Deixe o copo quieto em um local onde ele não seja agitado e verifique quanto tempo leva o açúcar para se dissolver.

Tendo feito o experimento, você terá percebido como esses processos podem ser lentos na ausência de agitação. No caso do açúcar na água, uma agitação

de poucos segundos geralmente é suficiente para dissolver tudo. Em outros casos, podem ser necessárias horas de agitação para que ocorra o processo.

Quando, então, dizemos que a solução saturada está em equilíbrio com o excesso de soluto, estamos presumindo que foi efetuada a agitação requerida pelo tempo suficiente para que se estabelecesse o equilíbrio. Se, agora, elevarmos a temperatura da mistura de alguns graus, novamente será preciso agitar pelo tempo necessário para que ocorra equilíbrio. Sem agitação o tempo requerido pode ficar impraticavelmente longo.

Por outro lado, quando se eleva bastante a temperatura da mistura, chegando próximo do ponto de ebulição da água (para soluções aquosas), os processos de dissolução costumam ficar muito mais rápidos, muitas vezes nem requerendo agitação, pois o processo de convecção já produz agitação suficiente. Com soluções saturadas e excesso de soluto, porém, é necessário agitar a qualquer temperatura.

Curvas de solubilidade. Como já mencionado, a solubilidade de uma substância em determinado solvente sofre usualmente pronunciada variação com a temperatura. Muitos dados sobre solubilidade a várias temperaturas estão disponíveis na literatura para as substâncias mais comuns. Na tabela 6.1 são mostrados alguns exemplos.

Tabela 6.1

Solubilidade (g/100 g de H₂O) de sais a várias temperaturas

Temperatura (°C)	NaCl	NaNO ₃	KCl	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇
0	35,7	73,0	28,5	19,0	4,6
20	36,0	88,0	34,2	31,8	12,5
40	36,6	105	40,2	64,2	25,9
60	37,3	125	45,6	111	45,3
80	38,4	148	51,0	169	69,8
100	39,8	174	56,2	246	102

Com esses dados você pode fazer gráficos, mostrando as curvas de solubilidade, usualmente colocando concentração no eixo de y e temperatura no eixo de x.

Observe a tabela 6.1 e verifique que a solubilidade de todos os exemplos *aumenta* com o aumento da temperatura. Este é o caso mais comum, *mas existe também o contrário* (veja a tabela 6.2, onde foram coletados alguns desses casos). De acordo com o princípio de Le Chatelier (onde foi mesmo que você já ouviu falar desse princípio?), a solubilidade aumentando com o aumento da temperatura significa que o processo de dissolução é *endotérmico* (absorve calor). Imagine uma solução saturada misturada com excesso de sólido não dissolvido: este é um sistema em equilíbrio, não é? Agora vamos fornecer um pouco de calor a esse sistema; como o sistema deverá reagir? Segundo o princípio de Le Chatelier, ele deverá reagir no sentido de cancelar uma parte da modificação introduzida (que foi a adição de calor), então ele deverá desenvolver algum processo endotérmico; se a dissolução for endotérmica, mais sólido deve se dissolver (e então a solubilidade *aumenta* com o aumento da temperatura); se a dissolução for exotérmica, deve então cristalizar-se algum sólido a mais (e neste caso a solubilidade *diminui* com o aumento de temperatura). Quando você for utilizar esse tipo de argumento para explicar solubilidades, lembre-se de que estamos falando do processo de dissolução

(endotérmico ou exotérmico) *em uma solução quase saturada*; os valores de ΔH de dissolução fornecidos em tabelas referem-se normalmente a soluções diluídas, e podem induzir a erro se você tentar utilizá-los neste contexto.

Existem outros fatores para complicar as generalizações mais simples. Observe na tabela 6.2 e na figura 6.1 a solubilidade do sulfato de sódio. A curva, inicialmente ascendente, depois torna-se descendente, fugindo ao padrão que se observa nas curvas dos outros compostos. Isto ocorre porque o sulfato de sódio pode cristalizar-se *anidro* (sem moléculas de água) ou pode cristalizar-se *hidratado* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); a curva de solubilidade que se observa, então, é como a superposição de duas curvas de solubilidade, para dois compostos diferentes (um que existe até 32°C , e outro que passa a existir acima dessa temperatura). Existe também um sulfato de sódio hepta-hidratado, que dá origem a outra curva, não representada na figura 6.1.

Tabela 6.2
Solubilidade (g/100 g H_2O) de alguns sulfatos e hidróxidos a várias temperaturas

Temperatura ($^\circ\text{C}$) →	0	10	20	30	40	60	80	90	100
Na_2SO_4	4,9	9,1	19,5	40,8	48,8	45,3	43,7	42,7	42,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19,5	30,0	44,1						
K_2SO_4	7,4	9,3	11,1	13,0	14,8	18,2	21,4	22,9	24,1
Li_2SO_4	36,1	35,5	34,8	34,2	33,7	32,6	31,4	30,9	
Cs_2SO_4	167	173	179	184	190	200	210	215	220
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	21,4		9,84	7,24	5,63	3,87			
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			9,43	7,10	5,70	4,04			
Rb_2SO_4	37,5	42,6	48,1	53,6	58,5	67,5	75,1	78,6	81,8
NaOH		98	109	119	129	174			
KOH	95,7	103	112	126	134	154			178

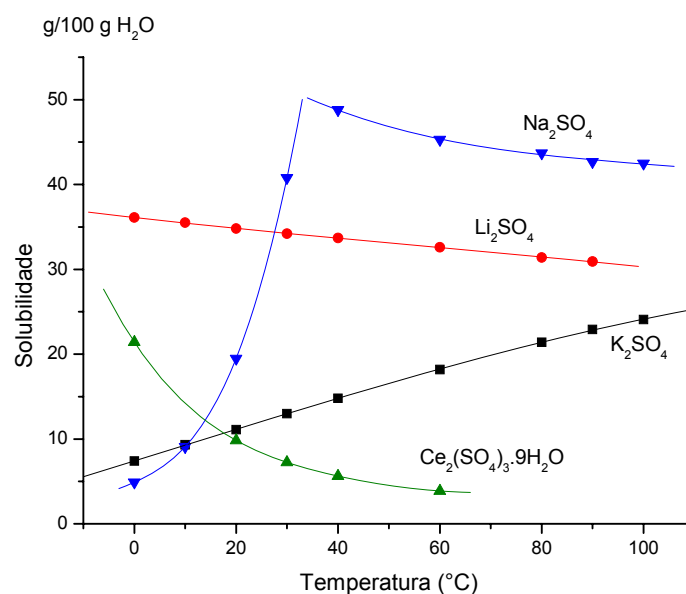


Figura 6.1. Curvas de solubilidade

Cristalização. Pelo que foi discutido até agora, parece bem claro que resfriando uma solução saturada, normalmente uma parte do material que estava dissolvido deverá

cristalizar. Os compostos cujas solubilidades diminuem com o aumento da temperatura são pouco numerosos, e podemos considerá-los como exceções.

Este processo de cristalização é geralmente fácil de executar, e ocorre com rapidez razoável. Às vezes, porém, principalmente com resfriamento lento e sem agitação, forma-se uma solução *super-saturada*, que é uma solução de concentração *maior* do que a solução saturada (na temperatura em questão) resultando em demora para iniciar o processo de cristalização. Agitação ou atrito de um bastão de vidro ou espátula com as paredes do recipiente ajudam a iniciar o processo. Adição de um pequeno cristal do sólido também pode ajudar. Uma vez iniciado o processo, ele se torna muito rápido, cristalizando todo o excesso de sólido dissolvido em poucos segundos e liberando calor. Com quantidades não muito pequenas, é comum que se possa sentir o calor com as mãos.

Uma outra maneira de conseguir que uma parte do sólido cristalize é deixar a solução (saturada) evaporar à temperatura ambiente. Evidentemente isto demanda tempo. Com soluções aquosas o tempo é contado em dias. Os cristais assim obtidos geralmente são bem maiores; de um modo geral, cristalizações rápidas produzem cristais pequenos, e cristalizações lentas resultam em cristais grandes.

Se tivermos uma solução saturada à temperatura ambiente, podemos também aquecê-la e deixar ferver por algum tempo. Boa parte da água será assim removida na forma de vapor em pouco tempo. Deixando agora a solução esfriar até a temperatura ambiente, obteremos material cristalizado.

Se quisermos agora separar os cristais obtidos, por qualquer desses processos, do restante da solução, devemos fazer uma filtração *sob pressão reduzida* (ou filtração *a vácuo*), para assegurar a melhor remoção da solução. Voltaremos a esse assunto mais adiante.

Separação de misturas e purificação. No texto que se segue essas expressões serão utilizadas com significado estrito e bem definido. Para que você possa compreender melhor o texto, vamos explicar aqui esses significados.

Muitos estudantes, professores ou mesmo alguns textos tratam essas expressões quase como sinônimas. Isto decorre principalmente do fato de que os *métodos gerais* usados para separar os componentes de misturas são basicamente os mesmos, ou quase os mesmos, métodos usados para purificar substâncias.

Se tivermos uma mistura contendo duas substâncias, e ambas as substâncias estiverem presentes em quantidades *apreciáveis* a operação de separar uma substância da outra chama-se *separação de misturas* (mais exatamente seria *separação dos componentes da mistura*, mas vamos usar a forma reduzida para abreviar).

Se, por outro lado, tivermos uma substância já em forma quase pura, mas contendo *pequenas* quantidades de impurezas, o processo de remover as impurezas para obter a substância pura chama-se *purificação*.

É claro que se pode argumentar que os dois processos são essencialmente a mesma coisa. A quantidade de impureza ser ou não pequena não modifica o fato de que tínhamos inicialmente uma mistura, e depois acabamos com substâncias “puras”, ou pelo menos *mais puras* do que estavam antes.

Ocorre que, como você vai ver adiante, alguns processos de separação podem ser executados com muito maior simplicidade para *purificar* uma substância (quando a quantidade de impureza é pequena) do que para *separar* um componente de uma mistura que tem quantidades consideráveis de outra(s) substância(s).

A distinção feita acima é plenamente justificável em vista da diversidade de procedimentos de trabalho experimental para executar uma ou outra operação.

2. A teoria da cristalização seletiva

Neste texto pressupõe-se que a presença de uma substância em solução *não altera* a solubilidade de outra. Isto *não é* rigorosamente verdadeiro, mas produz grande simplificação e leva a resultados aceitavelmente próximos da realidade nos casos em que as substâncias não reagem entre si.

Quando, numa solução, estão presentes duas (ou mais) substâncias sólidas dissolvidas, *ambas em quantidades apreciáveis*, é muitas vezes possível forçar a cristalização de uma delas, deixando a outra em solução. Este processo é chamado de *cristalização seletiva* e, evidentemente, constitui-se em um método de *separação de misturas*. Há duas variáveis que podemos manipular para “forçar” a cristalização: a *temperatura* e a *quantidade de solvente*.

Temperatura: como a solubilidade da maioria das substâncias diminui com a diminuição da temperatura, se resfriarmos uma solução concentrada qualquer obteremos, em geral, algum material cristalizado. Se isto for feito com uma mistura como a mencionada acima, freqüentemente obteremos cristais apenas do material menos solúvel.

Quantidade de solvente: é possível também aumentar a concentração da solução por *evaporação* do solvente. Essa evaporação pode ser feita à temperatura ambiente (um processo lento mas eficaz) ou pode ser acelerada por aquecimento. E, naturalmente, este processo pode ser combinado com o posterior abaixamento de temperatura.*

É possível separar ambos os sólidos em estado puro? Na grande maioria dos casos, não: apenas um (ou até nem um) pode ser obtido em estado puro por este processo. No entanto, o que ocorre num processo de cristalização seletiva é função das curvas de solubilidade das substâncias e de suas quantidades relativas. Supondo quantidades comparáveis das duas, suas curvas de solubilidade podem levar a dois casos distintos:

1. **Curvas que não se cruzam:** uma das substâncias é mais solúvel do que a outra em qualquer temperatura; neste caso somente se podem obter cristais puros da substância menos solúvel.
2. **Curvas que se cruzam:** quando isto ocorre (lembrar que não é muito comum), dependendo da composição da mistura pode ser possível obter cristais “puros” tanto de uma como de outra substância, realizando operações cuidadosas. Vamos examinar com detalhes um desses casos como exemplo.

A figura 6.2 ilustra as curvas de solubilidade de duas substâncias: clorato e sulfato de potássio.

Note as diferentes regiões do gráfico. Na área 1, abaixo de ambas as curvas, a solução é não-saturada com respeito a ambas as substâncias.

Na área 2 ela é não-saturada com respeito ao clorato de potássio e saturada com respeito ao sulfato de potássio.

Qual é a situação na área 3 e na área 4?

* É ainda possível forçar a evaporação do solvente por redução da pressão, mas não realizaremos esse tipo de operação neste experimento.

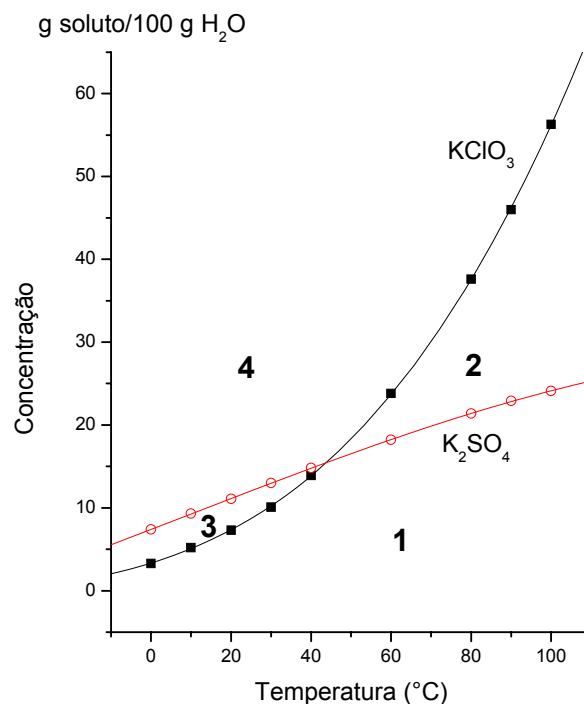


Figura 6.2. Curvas de solubilidade de clorato de potássio e sulfato de potássio

Observe a figura 6.3. Suponha que partimos de um ponto **m**, no qual a solução conterá aproximadamente 6 g de cada uma das substâncias (clorato e sulfato de potássio) em 100 g de água, a cerca de 73 °C (ou, o que seria o mesmo, poderíamos dizer que essa solução contém 27 g de cada uma das substâncias em 450 g de água).^{*} Se resfriarmos essa solução estaremos nos deslocando, no gráfico, ao longo da reta mn, para a esquerda. No ponto **n** (cerca de 18 °C), o ponto de saturação do clorato de potássio é atingido e, se continuarmos a resfriar, o sólido KClO₃ começará a se separar.

Ainda novamente partindo do ponto **m** mas, ao invés de esfriar a solução, evapora-se o solvente mantendo a temperatura constante.

Agora o ponto **m** move-se diretamente para cima, ao longo da reta mp. No ponto **o** o sólido K₂SO₄ começa a separar-se, e verifica-se o aparecimento de sólido no fundo do recipiente. No ponto **p** a concentração de KClO₃ aumentou para 27 g KClO₃/100 g de H₂O, enquanto que a concentração de K₂SO₄ permanece no ponto de saturação de 20 g K₂SO₄/100 g H₂O (não pode ser maior!), de forma que terá cristalizado cerca de 7 g K₂SO₄/100 g H₂O (7 g do sólido K₂SO₄ para cada 100 g de água da solução que houver neste ponto).

^{*} O estudante precisa compreender claramente que *concentrações* (e, portanto, *solubilidades*, que são concentrações de soluções saturadas) são medidas de quantidades *relativas* entre solutos e solventes. O mesmo ponto **m** pode representar uma infinidade de soluções em quantidades muito diferentes (10 g de solução, 17 kg de solução ou 133 toneladas de solução), desde que a proporção entre solutos e solventes seja aquela que corresponde ao ponto **m**. Assim deverá ficar claro que quando argumentamos que “o ponto **m** se move para cima”, não estaremos criando matéria porque os números em gramas da concentração estão aumentando: trata-se simplesmente de um aumento da *proporção* entre solutos e solventes, sendo que a quantidade absoluta de solutos continua evidentemente a ser a mesma.

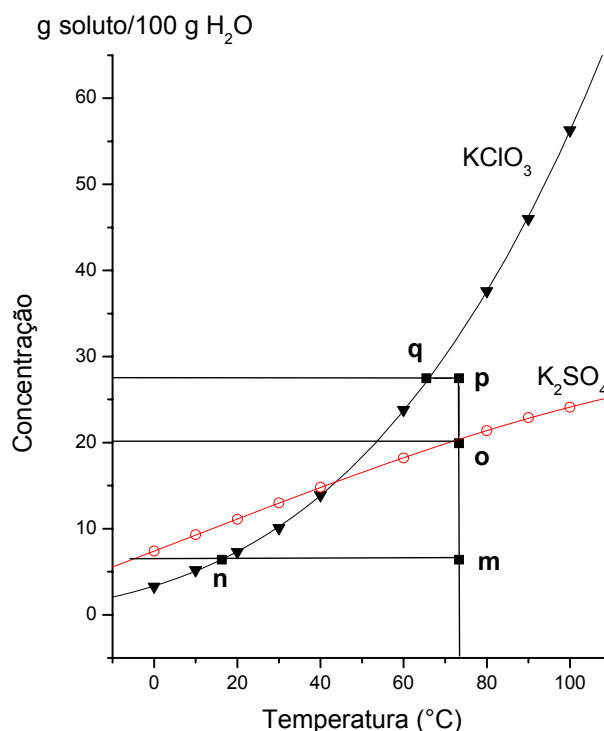


Figura 6.3. Cristalização seletiva por abaixamento da temperatura e por evaporação do solvente

Como você pode ver, realizando as operações adequadas foi possível obter tanto KClO_3 como K_2SO_4 em estado “puro”. Cabe aqui salientar que esses sólidos não estarão realmente puros, pois sempre estarão molhados com a solução que contém o outro. Para obter sólidos bem puros é necessário recrystalizá-los depois (2-3 vezes para melhores resultados).

Para melhor compreender esse assunto, faça um gráfico de curvas de solubilidade com os dados da Tabela 6.1. Procure entender o que pode acontecer com várias misturas binárias: por exemplo, seria possível obter cristais de NaNO_3 de uma mistura em partes iguais de NaNO_3 e NaCl ? Ao considerar esses casos, lembre-se que quando não há íon comum, as misturas serão de 4 substâncias (por exemplo, ao misturar KCl com NaNO_3 , depois será possível cristalizar também KNO_3 e NaCl !).

O seu experimento de cristalização seletiva será feito com uma mistura de KCl e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mas eles **não estarão em quantidades iguais**, o que torna muito complicada uma análise do que ocorre através do gráfico. Procure estudar o assunto em casa antes do experimento, usando os dados *numéricos* da tabela 6.1.

Exemplo: você dissolveu 40,0 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 10,0 g de KCl em 65 mL de água ($\rho = 1,00 \text{ g/mL}$) a 100°C :

- concentração do KCl : 15,4 g $\text{KCl} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$
- concentração do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 61,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$

É fácil ver na tabela que ambos estarão dissolvidos a 100°C ; ao resfriar para 0°C , o que deverá ocorrer?

- solubilidade do KCl a 0°C : 28,5 g $\text{KCl} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$; como a concentração do KCl é menor que essa, deve ficar todo dissolvido.

- solubilidade do $K_2Cr_2O_7$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$: $4,6\text{ g } K_2Cr_2O_7 / 100\text{ g } H_2O$; a concentração existente é maior que essa, então devem cristalizar-se $61,5 - 4,6 = 56,9\text{ g } K_2Cr_2O_7$ para cada $100\text{ g } H_2O$ que há na solução:

$$56,9\text{ g } K_2Cr_2O_7 \text{ ----- } 100\text{ g } H_2O$$

$$x \text{ ----- } 65,0\text{ g } H_2O$$

$x = 37,0\text{ g } K_2Cr_2O_7$ devem cristalizar-se, deixando $3,0\text{ g } K_2Cr_2O_7$ dissolvidos.

Prossiga da mesma forma para ver o que acontece quando você reduz o volume da solução e baixa a temperatura para $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Observação: nesses cálculos que você vai fazer, você realmente não sabe qual a concentração da substância, pois você vai reduzir o volume da solução para $\approx 25\text{ mL}$, e não sabe qual a massa de água que há nessa solução. Apenas para fazer cálculos aproximados, suponha que a massa de água é $25,0\text{ g}$.

Lembre-se novamente que esses cálculos são todos aproximados, pois a presença de uma substância tem influência na solubilidade da outra! Lembre-se também que o KCl que cristaliza no fim não deverá estar puro, pois pequenas quantidades de $K_2Cr_2O_7$ (por exemplo, da solução que ficou molhando o sólido) darão ao sólido uma cor amarela.

3. A teoria da recristalização

A recristalização é um método de *purificação*; é muito mais simples do que a cristalização seletiva, pois aplica-se apenas quando uma das substâncias está presente em quantidade muito maior do que as outras. Num caso assim geralmente ocorre que, ao abaixar a temperatura de uma solução saturada, cristaliza-se apenas a substância que está presente em maior quantidade (a outra substância, presente em quantidade muito pequena, não saturará a solução, mesmo que ela seja consideravelmente menos solúvel do que a principal). Nesses casos não há necessidade de fazer considerações sobre curvas de solubilidade, simplificando bastante o processo.

Vamos examinar um exemplo numérico aproximado (por qual razão é aproximado?) imaginando duas substâncias que tenham as seguintes solubilidades em água ($\text{g}/100\text{ g } H_2O$):

	A	B
$0\text{ }^\circ\text{C}$	70	5
$100\text{ }^\circ\text{C}$	120	25

A substância B é claramente menos solúvel que A.

Imaginemos agora uma mistura contendo 120 g de A e 3 g de B: juntando 100 g de água e aquecendo a $100\text{ }^\circ\text{C}$, tudo vai se dissolver. Ao abaixar a temperatura para $0\text{ }^\circ\text{C}$, apenas 70 g de A podem permanecer dissolvidos, então devem cristalizar-se $120 - 70 = 50\text{ g}$ de A; a substância B, porém, presente em quantidade muito pequena (3 g) não produzirá solução saturada e não cristalizará, apesar de ser bem menos solúvel que A.

Se a mistura contivesse 120 g de A e 20 g de B, seria obtido o composto A puro por esse processo?

4. As técnicas experimentais

Você já aprendeu, nos experimentos anteriores, a executar um grande número de operações no laboratório, e não vamos mais discutir como se deve pesar ou medir volumes, etc. Nesta seção serão apresentadas instruções e orientações apenas para as técnicas que ainda não são familiares para você.

4.1. Filtração. A operação para separar um sólido (geralmente fragmentado, ou “em pó”) de um líquido é chamada de filtração; consiste em fazer a mistura atravessar um elemento filtrante, ou seja, um meio que contém orifícios ou canais muito pequenos: o líquido passa pelos orifícios, enquanto o sólido, constituído por grãos maiores do que os orifícios, não consegue atravessá-los e fica retido. O meio filtrante mais comumente usado é uma folha de papel poroso, denominado *papel de filtro*, normalmente fabricado em forma circular ou retangular. Outros meios ocasionalmente utilizados são: algodão, lã de vidro, pasta de papel, pano, placa porosa de vidro, areia, cerâmica porosa, kieselguhr,^{*} etc. A escolha do meio filtrante é feita considerando muitos aspectos do caso em questão; os principais são *resistência química* (não se pode filtrar em papel uma solução contendo alta concentração de ácido sulfúrico, pois o papel seria destruído pelo ácido; temos que usar lã de vidro ou uma placa porosa de vidro) e *tamanho dos orifícios*, que deve ser escolhido de acordo com o tamanho dos grãos do sólido que se quer filtrar (para filtrar uma mistura de água e grãos inteiros de arroz, por exemplo, basta uma peneira fina, mas pó de café não é retido por nenhuma peneira, e exige um pano ou papel de filtro). Para a grande maioria das filtrações usualmente feitas em laboratório, o papel de filtro comum é eficaz. Ocasionalmente ocorre de termos um pó muito fino, que passa pelo papel comum e exige papéis especiais, de furos menores.^{**}

Para forçar o líquido a passar pelo meio filtrante, fazemos uso geralmente da força da gravidade ou da pressão atmosférica.

Realiza-se a filtração **por gravidade** formando um recipiente cônico com o papel de filtro, adaptando-se esse recipiente a um funil comum (que serve a dois propósitos: como suporte, pois o papel é frágil e rasga-se facilmente, principalmente quando molhado; e como condutor para o líquido que passa pelo papel) e derramando-se a mistura no interior desse recipiente. O próprio peso do líquido faz com que ele atravesse o papel e saia pela haste do funil.

* *kieselguhr*, ou *terra de diatomáceas*, é um pó friável (*friável* significa “que pode ser reduzido a pó”; neste caso específico o termo é usado para significar que o pó em questão pode ser facilmente transformado em pó ainda mais fino), semelhante à argila, mas constituído essencialmente de sílica (SiO₂) proveniente de conchas de diatomáceas mortas. Diatomáceas são algas unicelulares que flutuam em todas as águas da Terra; as paredes da célula dessas algas são espécies de conchas com alto conteúdo de sílica. Entre nós, é comum que os químicos conheçam kieselguhr apenas por uma das marcas de fabricantes, “Celite”®.

** Pós muito finos freqüentemente criam situações muito problemáticas, pois eles tendem a assentar formando uma camada muito compacta sobre o papel de filtro, não deixando nem o líquido atravessar, tornando a filtração impraticavelmente demorada. Muitas vezes é preciso utilizar pasta de papel (que dificulta a formação de camadas compactas) ou alternativas como centrifugação e decantação.

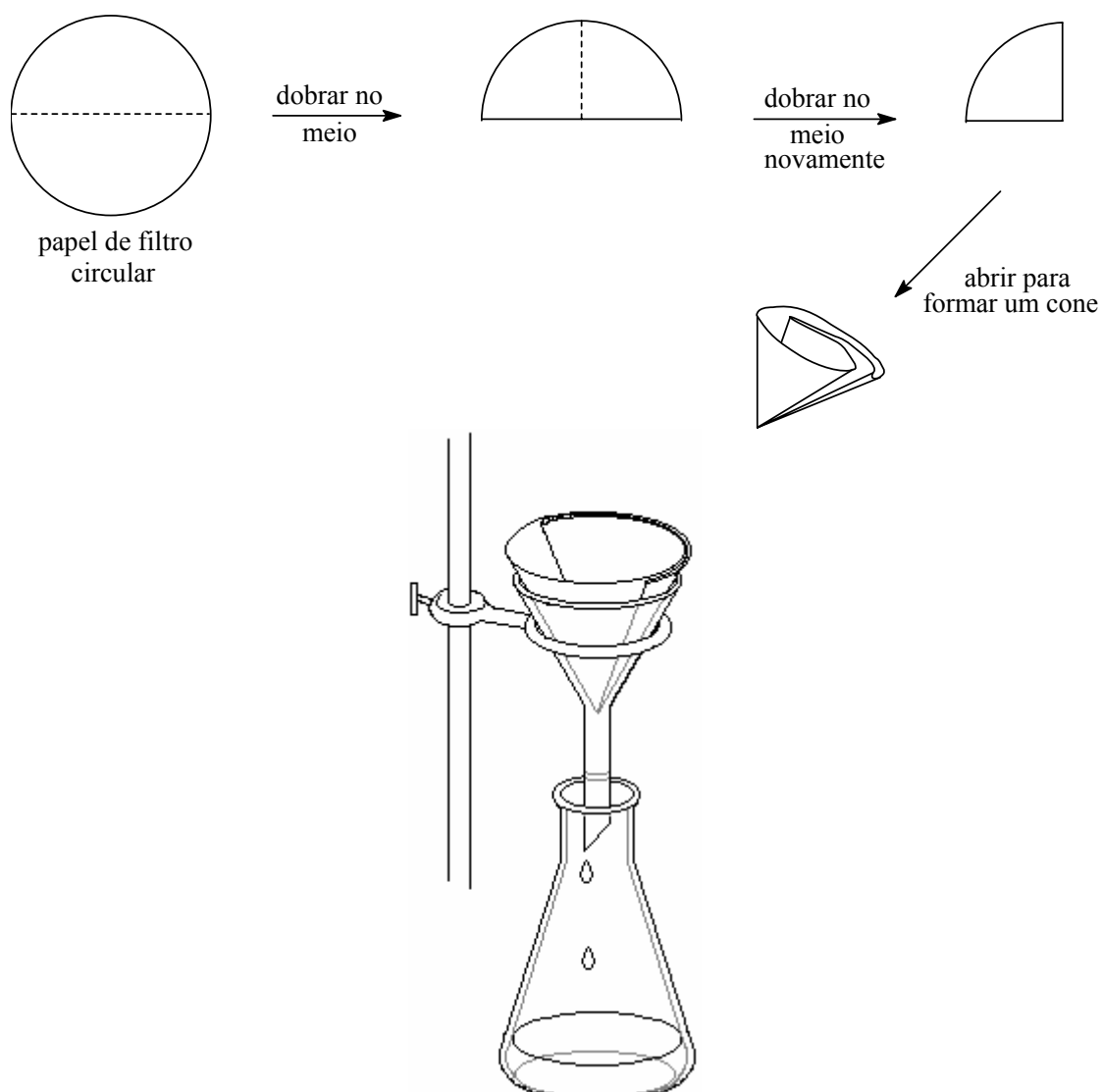


Figura 6.4. Filtração

É possível fazer também dobras mais elaboradas com o papel de filtro, que resultam em filtrações um pouco mais rápidas. As vantagens que advêm dessas dobras, no entanto, raramente compensam o acréscimo de trabalho necessário para fazê-las. Se quiser experimentar, após dobrar o papel no meio obtendo o formato semicircular, faça as dobras mostradas pelas linhas pontilhadas da figura 6.5, sempre fazendo cada dobra no sentido contrário das adjacentes (é mais fácil fazer primeiro as dobras 1, 2 e 3 todas no mesmo sentido, e depois fazer as dobras 4, 5, 6 e 7 no sentido oposto).

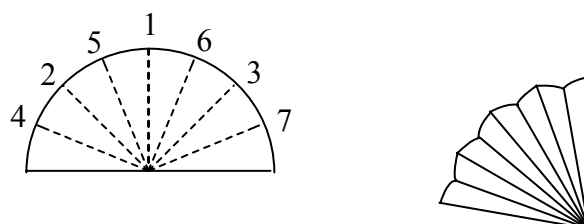


Figura 6.5. Papel pregueado

A filtração por gravidade não faz uma separação muito eficiente, deixando quantidade muito grande de líquido “molhando” o sólido separado pela filtração. Quando você fizer uma filtração assim, espere que o líquido tenha parado de escorrer; observe o sólido retido no papel e veja como ele parece relativamente “seco”. Bata, então, com os dedos na parede lateral do funil algumas vezes e observe a grande quantidade de líquido que parece “minar” do sólido, e recomeça a atravessar o papel e pingar. Com essa operação você provocou uma sedimentação mais eficiente do sólido, e conseguiu que um pouco mais de líquido fosse separado.

A filtração que utiliza a **pressão atmosférica** para forçar a passagem do líquido pelo meio filtrante é conhecida por vários nomes diferentes: filtração a vácuo, filtração por pressão reduzida, filtração por sucção, etc. Alguns dos nomes não parecem muito apropriados, mas todos são usados.

A grande vantagem dessa filtração é que produz uma separação muito mais eficiente, deixando o sólido bem mais seco.

Para que a pressão atmosférica possa ser utilizada para empurrar o líquido através do meio filtrante, precisamos usar um tipo especial de funil, chamado *funil de Büchner*, que pode ser acoplado à boca de um *frasco de Kitazato* com uma peça de borracha que tem a forma de um cone truncado, isolando o ambiente externo do ambiente interno (do frasco de Kitazato); reduzindo a pressão no interior do kitazato, a diferença de pressão força o líquido através do papel (veja figura 6.6).

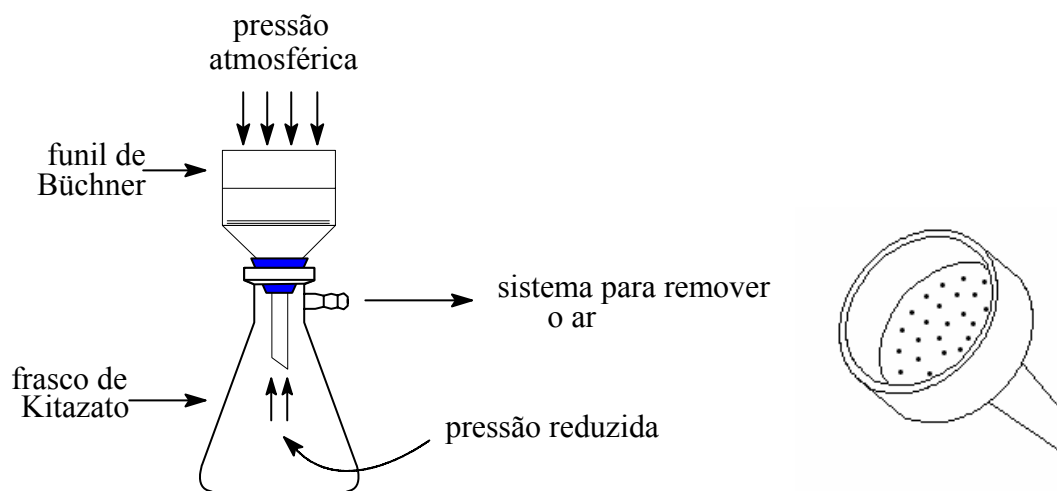


Figura 6.6. Filtração “a vácuo”

Os funis de Büchner são geralmente feitos de porcelana. A placa do fundo é plana e tem vários furos pequenos. Os frascos de Kitazato parecem-se com erlenmeyeres contendo uma saída lateral, mas na verdade são feitos de vidro bem espesso para resistirem à diferença de pressão (interna e externa).

Para fazer uma filtração a vácuo, começa-se por recortar um papel de filtro em forma circular, de tamanho tal que cubra *todos* os furos da placa do fundo do funil de Büchner, mas que não encoste nas paredes do funil (se o papel encostar na parede, não assentará bem na placa do fundo, deixando um vão por onde podem passar líquido e sólido, inutilizando toda a operação).

Depois deposita-se o papel no fundo do funil de Büchner e monta-se o sistema como na figura 6.6. Molha-se o papel de filtro com um pouco do líquido que

se vai filtrar e liga-se imediatamente o sistema de vácuo (veja adiante) para provocar a aderência do papel à placa do funil. Em seguida derrama-se a mistura a ser filtrada.

Quando parar de pingar líquido, deve-se pressionar o sólido que foi recolhido no funil com algum objeto mais ou menos plano (por exemplo, com o fundo limpo de um erlenmeyer pequeno, ou com uma espátula em forma de colher) para remover mais líquido ainda. Deixa-se depois passando ar por mais algum tempo.

Lavar o sólido. Para lavar o sólido que foi separado, com a finalidade de remover tanto quanto possível a solução original que está molhando o sólido, a primeira providência que você deve tomar é **desligar o sistema de vácuo** (leia instruções adiante). Molha-se então o sólido com o líquido apropriado (água, água gelada, outro solvente, etc) e mexe-se o sólido empapado de líquido com um bastão de vidro ou espátula, *tomando o máximo cuidado para não rasgar ou deslocar o papel de filtro*. Volta-se então a ligar o sistema de vácuo para remover o líquido de lavagem.

Vácuo. Para remover o ar, ou reduzir a pressão nas operações de filtração utilizamos geralmente uma trompa de água, também chamada de trompa de vácuo.*

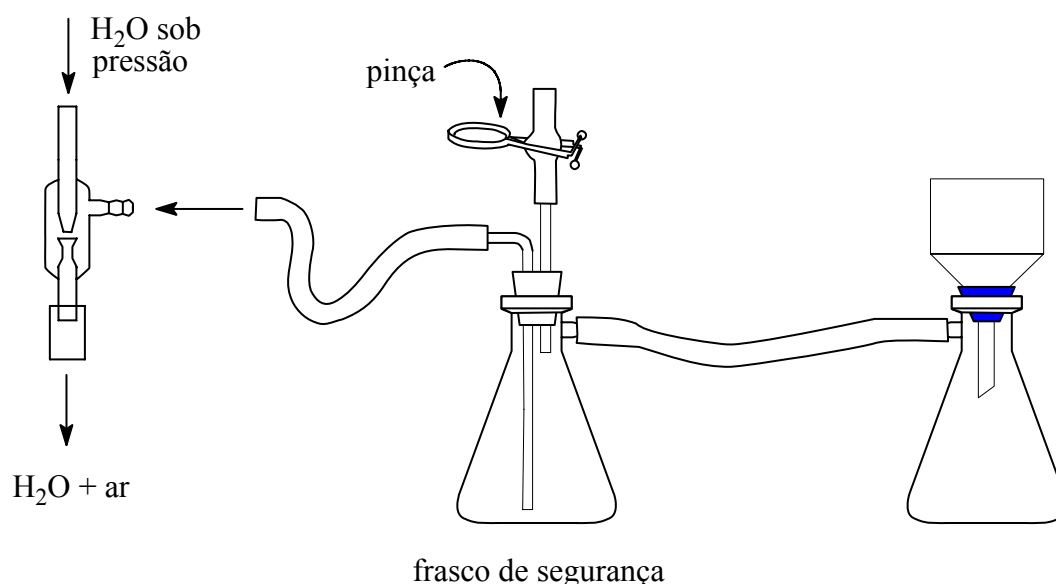


Figura 6.7. Trompa de água e frasco de segurança

Na figura 6.7 você pode ver um esquema simplificado de uma trompa de água, que é normalmente conectada diretamente a uma torneira de um encanamento de água que tenha uma pressão boa (como a que se obtém quando a caixa d'água está a uns 10 ou 20 metros acima do nível da torneira). Ao abrir a torneira, a água é injetada em grande velocidade pelo tubo, e sua velocidade torna-se ainda maior ao atravessar o estrangulamento. Quando a água passa pelo vão, arrasta com ela um pouco do ar que está no interior da trompa, reduzindo a pressão.

Com uma trompa bem eficiente é possível remover grandes quantidades de ar em pouco tempo, fazendo um bom vácuo no interior de sistemas pequenos (como os que vamos usar) em poucos segundos. A pressão mínima que se pode obter, porém, é a pressão de vapor da água na temperatura de trabalho. Para as temperaturas ambientes normais em nossos laboratórios essa pressão é entre 15 e 35 mmHg, geralmente.

* Existem também bombas eletro-mecânicas, mas não são muito apropriadas para essa finalidade.

O *frasco de segurança* que você vê representado na figura 6.7 é essencial para trabalhar com trompas de água. Ocorre que, depois de fazer vácuo em um sistema, a água que passa pela trompa segue seu trajeto normal devido à inércia de seu movimento; se a torneira da trompa for acidentalmente fechada, ou se algum cisco entupir o estrangulamento da trompa, o fluxo de água pára e a água que estiver na parte inferior da trompa é forçada, pela pressão atmosférica, para dentro de seu sistema. Sem o frasco de segurança ela cairia diretamente em sua solução no kitazato, podendo assim arruinar seu trabalho.

Estude bem o desenho do frasco de segurança e procure compreender como ele funciona. Observe que se você abrir a pinça que aperta o tubo de borracha, você deixará entrar ar no sistema, “desligando” assim o vácuo mesmo com a trompa funcionando.

Desligar o sistema de vácuo. Quando usamos, nas instruções para “lavar”, a expressão *desligar o sistema de vácuo* (operação que você também tem que fazer quando termina a filtração e vai desmontar o sistema), queríamos dizer que você deve *abrir a pinça* ou então soltar o tubo de borracha do frasco de Kitazato.

Jamais feche a torneira da trompa para desligar o vácuo, pois isso provoca o retorno da água como explicado acima. A torneira da trompa só pode ser fechada *depois* que você abriu o sistema.

Filtração a quente. Às vezes é necessário filtrar uma solução enquanto ela ainda está quente; não podemos deixá-la esfriar, nem durante a filtração, porque se ela esfriar, o composto que estamos querendo obter (em uma solução *filtrada*) cristalizará e ficará retido no papel ou no funil. Podemos usar tanto a filtração comum, por gravidade, como a filtração a vácuo; em qualquer caso, a principal providência que devemos tomar é *aquecer o funil em uma estufa*, e fazer a filtração com o funil ainda quente.

Naturalmente, a filtração comum pode não dar resultado por ser mais demorada; durante o tempo necessário para filtrar, tanto o funil como a solução podem esfriar e o material dissolvido cristaliza e uma parte dele fica no papel. A filtração a vácuo, bem mais rápida, em geral funciona muito bem. Se a solução filtrada que está dentro do kitazato esfriar e ocorrer a cristalização, não tem importância; ela já foi filtrada, e basta reaquecê-la para dissolver novamente o sólido, e então a solução quente poderá ser transferida para onde se desejar.

Para despejar uma solução quente num funil é preciso tomar cuidado para não se queimar. Se a solução estiver em um béquer, é possível que você possa pegar o béquer diretamente com as mãos, segurando bem na borda superior, e derramar o líquido sem se queimar; não é aconselhável fazer isso, no entanto; é mais seguro pegar o béquer com uma luva de amianto, com um pano* ou com uma pinça apropriada. Um erlenmeyer pequeno é quase impossível de manejar com os dedos sem sofrer queimaduras, pois o gargalo é relativamente pequeno e quando o líquido quente passar por ele, tudo será aquecido, não sobrando um lugar mais frio para pôr os dedos. Use sempre uma pinça ou uma garra.

A operação de filtração a quente é comumente utilizada como parte da recristalização, para separar impurezas insolúveis (como areia, ou poeira comum) antes que o material desejado cristalize. Por mais cuidado que você tome, a filtração acarretará, invariavelmente, alguma perda de material. Portanto, se ao fazer uma recristalização você obtiver uma solução quente bem límpida, e você não puder ver nenhum traço de impurezas insolúveis, é mais aconselhável *não* fazer a filtração a quente, para evitar perdas inúteis. *Neste experimento especificamente, porém, você*

* Se você vai retirar o béquer de perto do fogo com um pano, cuidado para não atear fogo no pano!

deve fazer a filtração a quente independentemente de quaisquer considerações, pois nossa finalidade é aprender a fazer essas operações.

Transferência eficiente do sólido. Ao fazer uma filtração, você pode estar interessado no sólido (que fica retido), no líquido que passa ou em ambos. Se o sólido é um dos produtos que você deseja, naturalmente é necessário empenhar-se, ao derramar a mistura no funil, para que a maior quantidade possível de sólido vá para o funil, sem deixar quase nada no recipiente onde estava a mistura. A seqüência exata de operações que você deve realizar varia com as quantidades de sólido, de solução, com o tamanho do funil, etc. Algumas recomendações gerais podem ser assim resumidas:

1. Sempre agite a mistura imediatamente antes de derramar no funil, fazendo com que o sólido seja suspenso na solução.
2. Ao terminar de despejar uma mistura no funil, use um bastão de vidro ou espátula para arrastar a maior parte do sólido que ficou para trás.
3. Se ainda restou uma quantidade de sólido no recipiente original que seja *maior* do que a quantidade que você esteja disposto a perder, jogue no recipiente original um pouco da solução já *filtrada* (a chamada “água-mãe” dos cristais) para suspender os cristais e ajudar a transferí-los para o funil.

Secagem do sólido. Após filtrar e lavar os cristais, é necessário promover a evaporação do solvente que ainda está molhando o sólido. Essa operação é chamada de secagem, e pode ser feita *a quente* (em uma estufa), *ao ar* (na temperatura ambiente) ou *em um dessecador* (sob pressão normal ou a vácuo). A escolha do método a ser usado é feita em função da disponibilidade de tempo (secar ao ar demora bastante, às vezes 1 dia ou mais), da estabilidade do produto (alguns produtos decompõem-se por aquecimento), etc.

Em qualquer caso é importante que o sólido esteja espalhado em uma superfície ampla, para facilitar a evaporação. Em geral usa-se para essa finalidade um *vidro de relógio*, que tem a forma de uma calota esférica.

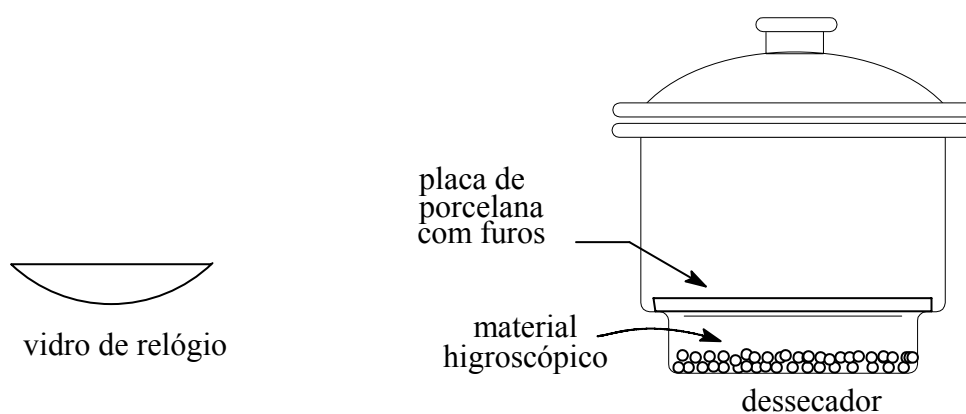


Figura 6.8. Vidro de relógio e dessecador

4.2. Recristalização. Toda a seqüência de operações que você terá que realizar na recristalização está descrita em detalhes na parte experimental. Aqui daremos apenas um resumo desprovido dos detalhes para que você possa ter uma visão global do processo.

Resumo das operações necessárias para fazer uma recristalização:

1. Dissolução do sólido num solvente quente.
2. Filtração da solução quente para reter as impurezas insolúveis.
3. Resfriamento da solução para que ocorra a cristalização da substância.
4. Filtração para separar o sólido cristalizado da água-mãe.
5. Lavagem do sólido
6. Secagem do sólido

5. Parte experimental

5.1. Cristalização seletiva

Meça, *com a proveta*, 25 mL de água (destilada!), coloque no erlenmeyer de 125 mL e faça uma marca no nível do líquido que lhe permita saber mais tarde se a solução no interior desse erlenmeyer tem ou não um volume de 25 mL.

Pese 40 g de dicromato de potássio em um béquer de 50 mL, e 10 g de cloreto de potássio em outro béquer (também de 50 mL); transfira os dois sólidos para o erlenmeyer de 125 mL (que já contém 25 mL de água) e adicione mais 40 mL de água (total 65 mL de H₂O). Agite bem e note se todo o sólido se dissolve à temperatura ambiente.

Aqueça a mistura, utilizando um bico de Bunsen e tela de amianto (**cuidado!**), agitando freqüentemente, até a ebulição; mantenha nessa temperatura, agitando, até o sólido se dissolver (a dissolução deve ser rápida e completa; não fique fervendo muito tempo ou você perderá muita água e seu experimento pode dar resultados errados).

Retire do fogo e deixe esfriar até a temperatura ambiente; em seguida, coloque em um banho de gelo e água e agite de vez em quando para que a temperatura da mistura baixe para 0 °C. Esfrie, simultaneamente, o funil de Büchner *de tamanho médio* no mesmo banho de gelo.

Filtre a vácuo para separar os cristais, usando parte do líquido filtrado para ajudar a transferir tanto quanto possível os cristais do erlenmeyer para o funil. Quando terminar a transferência, retorne o líquido filtrado (a *água mãe*) para o erlenmeyer e aqueça para ferver (**cuidado!**); Deixe fervendo e evaporando até que o volume se reduza a 25 mL (de acordo com a marca que você fez no começo do experimento).

Enquanto o líquido está sendo aquecido retire os cristais do funil, coloque em um vidro de relógio *de tamanho médio* previamente pesado e leve a uma estufa a 100 °C para secar. Pese o produto depois de seco. Qual a cor desses cristais?

Quando o volume do líquido se reduzir a 25 mL retire o erlenmeyer do fogo e deixe esfriar até a temperatura ambiente (mas **não** abaixo de 20 °C) e depois, com um banho de água e um pouco de gelo, se necessário, resfrie o líquido a 20 °C (essa temperatura é importante; meça com cuidado).

Filtre a vácuo para separar os cristais, usando um funil de Büchner *pequeno*, e lave com muito pouca água gelada (0 °C). Qual a cor desses cristais? Transfira-os para um vidro de relógio *pequeno*, seque em estufa a 100 °C por 1 hora e pese.

5.2. Recristalização do ácido benzóico

Pese 1 g de ácido benzóico impuro e transfira para um erlenmeyer de 50 mL limpo. Adicione 10 mL de água destilada. Em um béquer de 250 mL coloque apenas água destilada (~100 mL).

Aqueça lentamente até a ebulição, com um bico de Bunsen ou chapa de aquecimento, o béquer com água e o erlenmeyer contendo água e ácido benzóico.

Observe o erlenmeyer: quando o líquido em seu interior começar a ferver, vá acrescentando água quente (retirada do béquer) em porções de 1 mL até que a solução esteja límpida ou que não pareça ocorrer mais dissolução do sólido.

Registre o volume total de água utilizada (não deve ser muito mais que 40 mL).

Filtre a solução a quente (utilize o funil de Büchner *pequeno* aquecido na estufa por 15 minutos a 100 °C). Lave o frasco vazio (erlenmeyer) com 1 ou 2 mL de água quente e filtre esta solução de lavagem, junto com a principal.

Cubra o frasco contendo o filtrado com um béquer invertido deixe-o esfriar até a temperatura ambiente. Complete a cristalização colocando o frasco em um banho de gelo por 15 minutos. Recolha os cristais brancos por filtração por sucção (*funil pequeno*) e lave-os com duas pequenas porções de água gelada.

Com uma espátula ou bastão de vidro pressione os cristais sobre o papel de filtro e deixe-os secar ao ar. Transfira-os para um vidro de relógio *pequeno* previamente pesado e pese novamente. Calcule a porcentagem de recuperação.

Guarde o ácido benzóico recristalizado no frasco apropriado para determinar o ponto de fusão na próxima aula!!

5.3. Solubilidade de amostra desconhecida

Seu grupo receberá um composto sólido cuja solubilidade a 0 °C em água deverá ser determinada. Coloque **todo** o material recebido em um erlenmeyer de 50 mL e junte 20 mL de água. Agite para dissolver completamente, aquecendo um pouco se necessário. Resfrie o erlenmeyer em um banho de gelo e água e mantenha-o nessa temperatura (0 °C).^{*} Agite bem. Deve ocorrer cristalização de parte do sólido.

Pese um erlenmeyer de 50 mL limpo e seco na balança analítica. Com uma pipeta, retire 1 mL da solução do erlenmeyer que está no banho de gelo, tomando cuidado para não retirar nenhum sólido cristalizado, e coloque no erlenmeyer seco e tarado. Pese novamente e calcule o peso da solução. Coloque agora esse erlenmeyer na estufa e deixe secar. Esfrie e pese novamente, determinando assim o peso do sólido que estava dissolvido.

Calcule a solubilidade do sólido em água a 0 °C (em g de sólido / g de água).

^{*} O líquido contido no erlenmeyer pode trocar calor com o banho de gelo apenas através do vidro (que não é tão bom condutor de calor) do erlenmeyer, e pode trocar calor com o meio ambiente através do ar. Por isso, é muito difícil obter uma temperatura de exatamente 0 °C para o líquido que está dentro do erlenmeyer, pois sua temperatura fica sempre 1-2 °C acima. *Não se preocupe com isso*; se o erlenmeyer estiver mergulhado em um bom banho contendo gelo e água, e se tudo estiver sendo razoavelmente bem agitado, a temperatura estará suficientemente próxima de 0 °C para dar bons resultados em seu experimento.

Experimento 7

Síntese de Aspirina

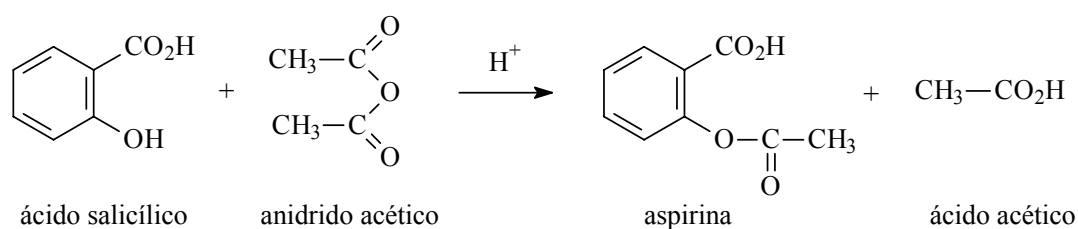
Conteúdo:

1. Introdução
2. Preparações ou sínteses
 - 2.1. Solvente
 - 2.2. Catalisador
 - 2.3. Velocidade das reações
 - 2.4. Reações secundárias
 - 2.5. Excesso de um reagente
 - 2.6. Rendimento
3. Ponto de fusão
4. Solubilidade
5. Técnicas experimentais
 - Capilares
 - O aparelho
6. Parte experimental
 - 6.1. Preparação da aspirina
 - 6.2. Teste de solubilidade
 - 6.3. Determinação do ponto de fusão
 - 6.4. Amostra desconhecida

1. Introdução

A aspirina, ou ácido acetil-salicílico, é um medicamento sintético produzido em larga escala. Todo mundo conhece as propriedades analgésicas e anti-piréticas da aspirina, e novas propriedades e usos estão constantemente sendo relatadas. É muito raro encontrar alguém que nunca tenha feito uso da aspirina.

Neste experimento vamos fazer, no laboratório, a última etapa da preparação industrial, ou seja, a acetilação do ácido salicílico, que é uma reação de formação do éster de um fenol:



O ácido salicílico é preparado industrialmente pela reação de fenol com dióxido de carbono; o fenol, por sua vez, é preparado a partir de benzeno, que é uma das sete matérias-primas principais da indústria química orgânica. Você vê aí um exemplo de que muitas preparações são feitas em várias *etapas*, pois na maioria dos casos não existe uma reação química capaz de transformar *diretamente* uma matéria-prima disponível no produto desejado; é preciso ir fazendo várias reações, uma após a outra, para chegar ao produto que se quer obter.

2. Preparações ou sínteses

Você já executou reações químicas com o objetivo de realizar análises, de produzir calor, etc., mas ainda não fez reações com o objetivo específico de obter um determinado produto.

As reações químicas realizadas com o objetivo de *preparar* uma substância química envolvem, em geral, procedimentos muito elaborados. Esses procedimentos são desenvolvidos com a finalidade de contornar certos obstáculos que aparecem em consequência das leis normais que regem as reações químicas e das propriedades das substâncias envolvidas; o estudante sem experiência anterior em preparações, entretanto, tem dificuldade em compreender vários dos aspectos envolvidos.

Vamos fazer aqui apenas um apanhado geral que permita ao estudante desenvolver sozinho seus conhecimentos do assunto.

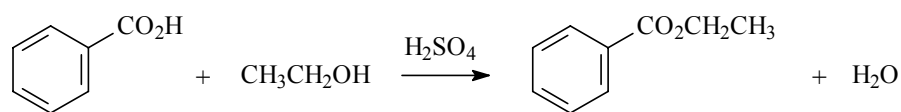
- a) **Solvente.** Reações entre compostos sólidos são extremamente ineficientes e lentas, por falta de contato entre as moléculas dos reagentes. As reações em solução são muito mais eficientes e por isso quase todas as reações de preparação são feitas em solução, acrescentando um solvente aos reagentes. Naturalmente isso introduz a necessidade de *remover o solvente do produto*, mais tarde. O uso do solvente tem ainda muitas outras vantagens, como facilitar o controle da velocidade da reação (através da concentração, etc.), introduzir um meio de propriedades físicas definidas (considere, por exemplo, uma reação que é feita a refluxo em benzeno), etc. etc. etc.
- b) **Catalisador.** Muitas reações são inconvenientemente lentas na ausência de catalisadores. É preciso acrescentar o catalisador para obter uma velocidade aceitável, mas novamente estamos adicionando algo que precisaremos retirar do produto depois.
- c) **Velocidade das reações.** Um químico deve ter sempre consciência de que a velocidade das reações aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração. Por isso vários procedimentos envolvem algum tipo de controle de temperatura: aquecimento (para acelerar as reações) ou resfriamento (para reduzir a velocidade das reações). Mas há um aspecto muito importante nisso que é freqüentemente negligenciado pelo estudante: todas as reações aumentam de velocidade quando se aquece, mas *algumas aumentam mais do que outras*; muitas vezes um procedimento envolve um resfriamento não para tornar as reações mais lentas, mas sim para favorecer a reação desejada em detrimento de alguma reação secundária, indesejável.
- d) **Reações secundárias.** É muito comum, principalmente em química orgânica, que os mesmos reagentes possam reagir de duas ou três (ou mais) maneiras diferentes, dando origem a vários produtos. Em geral deseja-se obter apenas um desses produtos; os outros são chamados de secundários, e as reações que os produzem são reações secundárias. Polimerização, por exemplo, é uma reação secundária extremamente comum em síntese orgânica. Isto cria duas necessidades: controlar a reação e purificar o produto. Controlar a reação para reduzir reações secundárias é tomar providências como a redução da

temperatura já mencionada, adicionar substâncias que removam radicais, usar grande excesso de um reagente, etc. Purificar o produto seria necessário de qualquer maneira, mas isso torna-se agora mais complicado pela presença dos produtos secundários que devem ser removidos.

- e) **Excesso de um reagente.** Como a velocidade das reações é função das concentrações dos reagentes, todas as reações tendem a se tornar extremamente lentas no seu final, quando os reagentes se encontram muito diluídos. Nas reações orgânicas, que costumam ser bem mais lentas do que as reações ácido-base, por exemplo, é comum utilizar excesso do reagente mais barato ou mais acessível, pois assim esse reagente estará em concentração razoável no final da reação, não permitindo que a velocidade diminua demais. Evidentemente isso traz mais um problema para a purificação: remover o reagente que foi usado em excesso.
- f) **Rendimento.** Com todos esses problemas, você já percebeu que em geral só uma parte do material de partida pode ser transformada em produto puro obtido no final da reação. Há perdas por reações secundárias, perdas na purificação, etc., de forma que o *rendimento* é um dado muito valioso para se julgar a eficiência de um procedimento. O rendimento é a relação entre a quantidade de um produto que efetivamente se obtém, e a quantidade que seria possível obter pela relação estequiométrica, expressa em %. (Você acha que tem sentido calcular o rendimento em relação a um reagente que esteja sendo usado em excesso?).

Exemplo. Um químico, para preparar benzoato de etila, misturou 12,0 g de ácido benzóico com 50,0 g de etanol absoluto e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Aqueceu a refluxo pelo período de tempo recomendado e fez depois toda a extração e purificação do produto, obtendo finalmente 11,3 g de benzoato de etila. Qual foi o rendimento da reação?

Solução: a equação química, representada abaixo, mostra que os reagentes devem reagir na proporção de 1 mol de ácido benzóico para 1 mol de etanol; com um rendimento de 100 % deveria ser também obtido 1 mol de produto (benzoato de etila).



ácido benzóico

etanol

benzoato de etila

MM: 122,13

46,07

150,18

experimental: 12,0 g (0,0983 mol)

50,0 g (1,09 mol)

11,3 g (0,0752 mol)

Na equação estão escritas as massas moleculares e as quantidades experimentais (em gramas e em moles). Faça você mesmo as contas para ver como se chega a esses valores.

É óbvio que o etanol está em excesso (um enorme excesso), de modo que temos que calcular o rendimento com base no ácido benzóico. Assim, se partimos

de 98,3 mmol de ácido benzóico, deveríamos obter 98,3 mmol de benzoato de etila, se o rendimento fosse 100 %. Como obtivemos 75,2 mmol, vem:

$$\begin{array}{r} 98,3 \text{ mmol} \text{ -----} 100 \% \\ 75,2 \text{ -----} x \end{array}$$

$$x = \frac{75,2}{98,3} \times 100 = 76,5 \%$$

E o rendimento foi de 76,5 %.

3. Ponto de fusão

Um composto sólido de alto grau de pureza funde-se a uma temperatura bem definida, isto é, a faixa do ponto de fusão (ou intervalo de fusão) não excede 0,5-1,0 °C. Intervalo de fusão é a diferença entre a temperatura em que se observa o início da desagregação (temperatura de degelo) dos cristais e a temperatura em que a amostra se torna completamente líquida (temperatura de fusão).

A presença de pequenas quantidades de impurezas miscíveis ou parcialmente miscíveis produz um considerável aumento no intervalo de fusão, e provoca o início da fusão a uma temperatura inferior ao ponto de fusão da amostra pura. O ponto de fusão é, portanto, um valioso critério de pureza.

O método experimental de uso mais comum para se determinar o ponto de fusão consiste em colocar uma pequena quantidade (cerca de 1 mg) de substância em um tubo capilar que se prende a um termômetro; imerge-se o conjunto em um banho líquido e aquece-se, observando a temperatura em que a fusão ocorre.

A escolha do banho líquido depende, evidentemente, do ponto de fusão a ser determinado. Atualmente, os óleos de silicone são os líquidos mais empregados para esses banhos em virtude de sua estabilidade, resistência ao calor (podem ser aquecidos a temperaturas bem superiores a 200 °C, conforme o tipo de óleo), e por não serem inflamáveis nem corrosivos. São, porém, um pouco caros, de forma que, quando a temperatura de fusão a ser medida assim o permite, outros líquidos são ainda bastante usados, como por exemplo glicerina, parafina líquida, etc.

4. Solubilidade

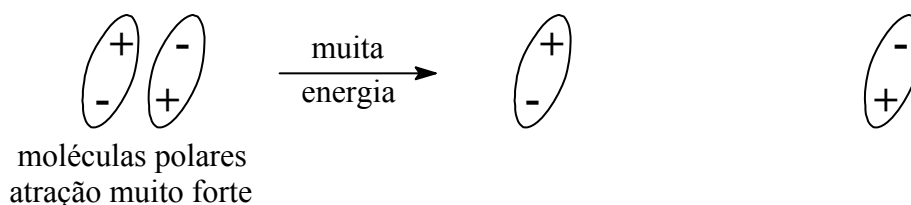
Neste experimento, após preparar aspirina, você vai fazer com ela um teste de solubilidade em vários solventes, e deve aproveitar para aprender um pouco mais sobre essa propriedade das substâncias.

Você certamente tem conhecimento da regra super-simplificada que diz que “solventes polares dissolvem substâncias polares, e solventes apolares dissolvem substâncias apolares”.

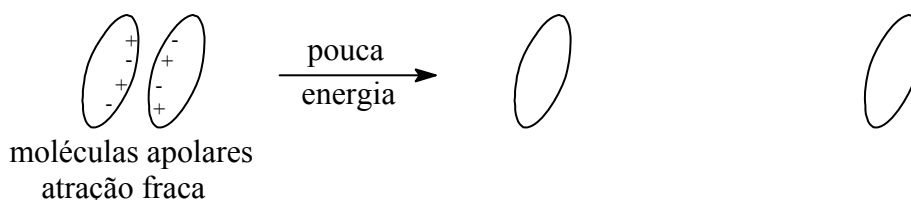
Antes de mais nada, você precisa compreender as razões que determinam que as coisas ocorram dessa forma. Simplesmente decorar uma regra, sem entender as razões de sua existência, faz com que você fique perplexo e desorientado com cada ligeira variação ou exceção que lhe for apresentada.

Você deve compreender bem que as forças inter-moleculares que mantêm as moléculas unidas umas às outras são muito mais fortes em substâncias que têm moléculas polares (moléculas onde há partes eletricamente mais negativas e partes mais positivas) do que em substâncias que têm moléculas apolares (moléculas em que a carga elétrica se distribui de maneira uniforme pela sua superfície).

No caso das moléculas polares, há forte atração entre a parte negativa de uma molécula e a parte positiva de outra, resultando na necessidade de fornecer grande quantidade de energia para separar essas moléculas:



Quando as moléculas são apolares, a atração entre elas deve-se quase exclusivamente às forças de van der Waals. Simplificando ao máximo, essas forças seriam assim explicadas: num certo momento uma certa molécula apresenta uma ligeira assimetria na distribuição de carga, dando origem a um (ou vários) dipolo(s) de curta duração; esse dipolo *induz* (indução elétrica) a formação de um dipolo de cargas opostas na molécula vizinha, e então as duas se atraem mutuamente. Esses dipolos são de curta duração e resultam em forças de atração não muito fortes. Assim, é necessária pouca energia para separar as moléculas.



Quando se vai dissolver um sólido em um líquido, é necessário que ocorram as seguintes transformações:

- (1) Separação das moléculas do sólido umas das outras; essa transformação requer energia.
- (2) Separação das moléculas do solvente umas das outras, para que as moléculas do soluto entrem no espaço assim aberto; essa transformação também requer energia.
- (3) Ligação das moléculas dissolvidas do soluto com as moléculas do solvente; essa transformação libera energia.

Além das energias mencionadas, há ainda a considerar a *entropia*, que é sempre favorável à formação da solução. O balanço de todas essas energias e entropia é que determinará se vai ou não haver dissolução.

- Sóluto **polar** e solvente **polar**: as transformações (1) e (2) requerem muita energia, mas a transformação (3) também libera muita energia. Com a ajuda da entropia, a dissolução é freqüentemente favorecida.
- Sóluto **apolar** e solvente **apolar**: as transformações (1) e (2) requerem pouca energia e a transformação (3) também libera pouca energia. Com a ajuda da entropia, a dissolução também é freqüentemente favorecida.
- Sóluto **polar** e solvente **apolar**: a transformação (1) requer muita energia; como a energia liberada pela transformação

- (3) não é grande (não há ligação forte entre moléculas polares e moléculas apolares), não há compensação para a energia requerida pela transformação (1); mesmo com ajuda da entropia, a dissolução geralmente **não** é favorecida.
- Solute **apolar** e solvente **polar**: neste caso é a transformação (2) que requer muita energia, para a qual não há suficiente compensação na transformação (3). A dissolução é geralmente desfavorecida.

Tendo compreendido tudo isso muito bem, você está agora preparado para considerar a seguinte questão: *por qual razão dissemos que a regra era super-simplificada?*

É que não é possível dividir as moléculas em duas categorias, *polares* e *apolares*, como fizemos acima. *Polaridade* é uma grandeza de variação contínua: temos moléculas *mais polares* que outras, e outras *ainda mais polares* que estas, e outras ainda mais, etc.* Como ficam então as coisas nos casos intermediários? As energias envolvidas nas transformações (1), (2) ou (3) assumem também valores intermediários; como há valores mais intermediários** que outros, acabamos com infinitas possibilidades de combinações para as transformações (1), (2) e (3).

Além disso, há outros fatores que influem na solubilidade, além da polaridade. A possibilidade de formação de pontes de hidrogênio, por exemplo, pode afetar fortemente a energia envolvida na transformação (1), na transformação (2) ou na transformação (3), ou em duas delas, ou nas três. Novamente vemos possibilidades de resultados que podem parecer surpreendentes à primeira vista.

Finalmente temos que considerar a possibilidade de ocorrência de uma reação química entre o soluto e o solvente (ou uma outra espécie dissolvida), formando novas espécies químicas, que são as que vão se dissolver (ou não). Ao colocar um pouco de óxido de ferro (os óxidos de ferro são insolúveis em água) em uma solução aquosa de HCl, você observa a ocorrência de uma transformação praticamente idêntica à dissolução: o sólido “desaparece” e forma-se uma mistura homogênea. Mas não foi exatamente uma dissolução que ocorreu, porque o óxido foi transformado, pelo HCl, no sal (cloreto) e em água, e foi o sal que se dissolveu.

Observação: nessa discussão foram propositadamente ignorados os casos de substâncias iônicas para não complicar a argumentação. O estudante pode facilmente estender suas conclusões para esses casos, simplesmente considerando as substâncias iônicas como o extremo de máxima polaridade (a “molécula” é tão polar que sua parte negativa fica separada de sua parte positiva).

* Esta é uma situação semelhante àquela que já consideramos para eletrólitos e não-eletrólitos, para eletrólitos fortes e fracos, ácidos ou bases fortes e fracos, etc. Está lembrado?

** Isto é, evidentemente, uma brincadeira; o que queremos dizer é que há valores intermediários um pouco mais polares e valores intermediários um pouco menos polares, etc.

5. Técnicas experimentais

A preparação da aspirina não envolve nenhuma técnica especial que você ainda não conhece. Leia a parte experimental e, se não souber executar alguma operação, procure nos experimentos anteriores a descrição da técnica correspondente.

Já a determinação do ponto de fusão é novidade para você e merece alguma explicação.

Capilares. Para determinar o ponto de fusão você vai colocar o seu sólido dentro de um tubo capilar de vidro, que é uma espécie de micro-tubo de ensaio. Os tubos capilares têm cerca de 1mm de diâmetro e são feitos puxando tubos maiores (de 5-6 mm de diâmetro) previamente aquecidos no fogo até amolecerem. Os capilares assim obtidos são geralmente longos (30 cm, 50 cm ou mais de comprimento) e devem ser cortados a um tamanho adequado (cerca de 5-6 cm). Para “cortar” o tubo capilar basta quebrá-lo com os dedos no ponto desejado; eles são frágeis, quebram-se facilmente e a força necessária para quebrá-los não é suficiente para provocar cortes na pele dos dedos. Se estiver inseguro, no entanto, você pode proteger os dedos com uma luva, com papel ou com pano. Em geral, pressionar um pouco com a unha do polegar no lugar desejado e dobrar o capilar contra a unha produz bons resultados. Com o tempo e a prática você desenvolverá seu próprio método.

Tendo assim obtido um tubinho capilar do comprimento desejado, é agora necessário fechar uma das extremidades para que ele se transforme em um micro-tubo de ensaio. Isto se faz aquecendo a extremidade do tubo na chama do bico de Bunsen. As paredes de vidro do capilar são muito finas, por isso, no fogo, aquecem-se facilmente (e rapidamente) a temperaturas muito altas, amolecendo o vidro sem dificuldade. **Não** mergulhe o capilar no fogo, pois ele se amolecerá e se entortará todo em pouquíssimo tempo. Chegue apenas a *ponta* do capilar no interior da chama: * você verá que a ponta do capilar logo se tornará vermelha e começará a fechar sozinha; mergulhe um pouco mais ou um pouco menos, conforme necessário, até que o extremo do tubo tenha se transformado em uma bolinha incandescente de vidro, claramente fechada. Retire do fogo e seu capilar (assim que esfriar) estará pronto para ser usado.

O aparelho. Para determinar o ponto de fusão você vai usar o tubo de Thiele (veja figura 7.1), que faz uso das correntes de convecção para promover um aquecimento gradual da amostra. Quando você aquece um líquido em uma panela no fogo (em um fogão comum), o líquido que está mais perto do fogo aquece-se mais rapidamente que o restante (do líquido); torna-se, assim, menos denso (porque se dilata com o calor) e tende a flutuar no líquido frio; o líquido frio, mais denso, tende a descer e, com isso, vai para perto do fogo, aquecendo-se. Este processo provoca uma circulação contínua do líquido no interior da panela, e é o que se chama de convecção.

* Seria conveniente escolher para isso a região mais quente da chama? E qual é mesmo essa região mais quente? Não lhe parece que você já viu essa história em algum lugar?

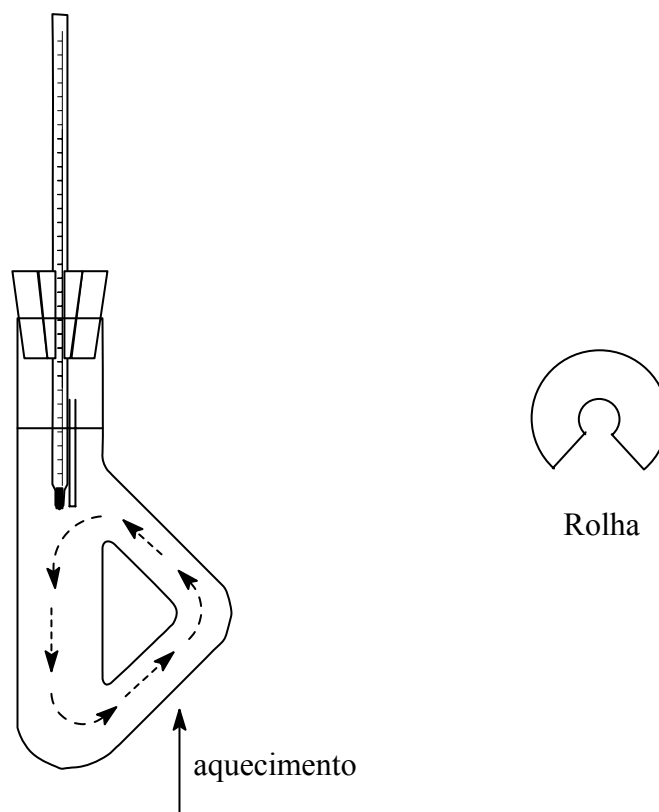


Figura 7.1. Tubo de Thiele

No tubo de Thiele, com a forma vista na figura 7.1, o aquecimento provoca a corrente de convecção mostrada pelas setas. Evita-se, dessa forma, um aquecimento súbito da amostra.

O aquecimento deve ser feito com o bico de Bunsen, no local indicado na figura. Use chama não muito grande e *segure o bico com a mão*, chegando o fogo no lugar indicado por alguns instantes e retirando em seguida; controlando os intervalos de aquecimento e de não-aquecimento você pode fazer a temperatura subir na velocidade que desejar.

Enquanto estiver operando, observe bem que você poderá *ver* a corrente de convecção; isto porque o líquido quente tem índice de refração diferente do líquido frio; como consequência, a luz que atravessa o líquido segue caminhos diferentes conforme a temperatura, provocando a formação de desenhos tênues no líquido que lhe permitem ver a corrente.

Observe que a rolha que segura o termômetro **deve** ser cortada da forma indicada na figura 7.1. O corte na rolha facilita a leitura da escala do termômetro, mas a razão principal do corte é deixar o interior do tubo em comunicação com a atmosfera. Se a rolha fechasse totalmente a boca do tubo, ao aquecer o líquido seria também aquecido o ar que há no interior, desenvolvendo pressão que poderia resultar em explosão da rolha ou até do próprio tubo de vidro, com consequências desastrosas.

Jamais faça aquecimento de sistemas fechados sem tomar as devidas precauções contra explosões.

Lembre-se, particularmente, que um sistema pode estar fechado *mesmo que você quisesse fazê-lo aberto*: ele está fechado por acidente, por descuido ou por negligência (ou até por ignorância).

É uma ótima prática, antes de iniciar qualquer aquecimento, verificar cuidadosamente se o sistema tem uma comunicação *não obstruída* com a atmosfera.

O mesmo cuidado é válido para quando você for realizar uma reação que forme gases, ou que desenvolva calor. Na verdade, a menos que haja uma razão muito boa para fechar, devemos sempre operar com sistemas abertos.

6. Parte experimental

6.1. Preparação da Aspirina

Coloque 2,0 g de ácido salicílico em um erlenmeyer de 50 mL e adicione 5 mL de anidrido acético. Junte 5 gotas de ácido fosfórico a 85 % (catalisador). (*Cuidado: anidrido acético e ácido fosfórico causam graves queimaduras*).

Aqueça o erlenmeyer durante 5 minutos em um banho de água a ~ 75 °C (temperatura do banho). Utilize uma pinça ou garra para segurar o erlenmeyer, agitando a mistura reagente de vez em quando com um bastão de vidro (nunca use termômetro para agitar a mistura). Remova o frasco do banho e adicione 20 mL de água destilada (*é importante adicionar a água em seguida, enquanto a mistura de reação ainda está quente? Por quê?*), agitando bem. Deixe o frasco esfriar por alguns minutos ao ar para que se formem os cristais de aspirina. Se os cristais demorarem a surgir, atrite as paredes internas do frasco com o bastão de vidro.

Resfrie em banho de gelo para acelerar a cristalização e aumentar o rendimento do produto. Filtre, sob sucção, utilizando um funil de Büchner e papel de filtro; *lave 2 vezes com 5 mL de água fria*. Certifique-se de que você sabe "lavar" (em qual experimento você aprendeu a lavar cristais? Seria bom reler, você não acha?) e conduza essa operação *com cuidado*, caso contrário o produto conterá muito ácido acético, e a secagem será muito demorada. Transfira o material para um vidro de relógio. Seque a aspirina em estufa a 80 °C. Descarte a água mãe. Pese o produto e determine o rendimento considerando a estequiometria de reação.

6.2. Teste de solubilidade

Prepare 5 tubos de ensaio e coloque em cada um uma ponta de espátula (cerca de 0,1 g) de ácido acetil-salicílico. Adicione a cada tubo, gota a gota, alguns mililitros dos solventes abaixo (verificar a quantidade de solvente necessária para dissolver completamente a amostra): benzeno, tetracloreto de carbono, acetato de etila, acetona e álcool etílico. Explique o observado com base na polaridade dos solventes. Verifique também se a aspirina é solúvel à temperatura ambiente em água e em solução aquosa de hidróxido de sódio (2 mol/L).

6.3. Determinação do ponto de fusão

Determine os pontos de fusão das seguintes amostras:

- A) Ácido benzóico recristalizado no experimento anterior
- B) Mistura de ácido benzóico e β -naftol
- C) Aspirina preparada no experimento descrito acima

1. Preparar três capilares de cerca de 1 mm de diâmetro por 6 cm de comprimento e fechar uma das extremidades na chama do bico de Bunsen.

2. Introduzir a substância no capilar pressionando sua extremidade aberta sobre a amostra sólida (aproximadamente 0,1 g) *finamente pulverizada e seca*. Empurrar a amostra para o fundo do capilar deixando-o cair, com a parte fechada voltada para baixo, pelo interior de um tubo de vidro de 1,0-1,5 m de comprimento. Repetir este procedimento até que o capilar contenha substância suficiente para que se possa fazer a análise (cerca de 0,5 a 1,0 cm de altura).
3. Passar o termômetro pelo furo da rolha especial do tubo de Thiele.
4. Colocar o capilar encostado no termômetro de tal modo que a parte que contém a substância fique na mesma altura que o bulbo do termômetro. Prender com um elástico.
5. Encher o aparelho para determinação do ponto de fusão com glicerina até uma altura conveniente.
6. Colocar a rolha com o termômetro e o capilar em seu lugar no tubo de Thiele.
7. Aquecer o banho rapidamente até ~ 15 °C abaixo da temperatura de fusão.
8. Aquecer lentamente de modo que a temperatura aumente cerca de 2 °C por minuto até a substância fundir completamente.
9. Anotar a temperatura de degelo e a de fusão. A diferença entre elas não deve exceder 1 °C se a substância estiver pura.

6.4. Amostra desconhecida

Siga as instruções acima e determine o ponto de fusão da amostra desconhecida recebida pelo seu grupo.

Experimento 8

Ponto de Ebulição - Destilação

Conteúdo

1. Introdução
2. A teoria da destilação
Pressão de vapor
Ponto de ebulição
Superaquecimento – ebulição tumultuosa
Destilação fracionada
Misturas azeotrópicas
3. Técnicas experimentais
Destilação simples
Destilação fracionada
4. Parte experimental

1. Introdução

Destilação é o mais importante método para purificação de líquidos. Há dois tipos de purificação que se pode realizar por destilação:

a) Separação de um líquido volátil de substâncias não voláteis (a purificação da água "de torneira" por destilação é um exemplo, pois a principal modificação que ocorre neste processo é a separação da água dos vários sais, óxidos, etc., que se encontravam dissolvidos ou suspensos).

b) Separação de um líquido volátil de outros líquidos voláteis; para que essa separação seja possível é essencial que haja diferença entre os *pontos de ebulição*. Quando essa diferença é grande, ou quando não é necessária uma separação muito eficiente, pode-se empregar destilação *simples* (emprega-se, por exemplo, uma destilação simples para separar a aguardente* de cana da maior parte da mistura da fermentação, constituída principalmente por água). Já quando a diferença entre os pontos de ebulição for pequena, ou quando é necessária uma separação bem eficiente, é necessário recorrer a uma destilação *fracionada* (empregada, por exemplo, para separar o álcool [96 °GL] da água durante sua fabricação, ou para separar as várias frações do petróleo como pentano, hexano, gasolina, nafta, querosene, etc.).**

A técnica da destilação compreende duas operações: *vaporização* e *condensação*. No laboratório, a vaporização é feita num *balão*, aquecido geralmente com um banho de óleo ou com uma manta elétrica; a condensação é feita em um *condensador*. O *ponto de ebulição* pode ser observado com um termômetro colocado de forma a medir a temperatura do vapor em um ponto próximo da saída para o condensador.

* A *aguardente* é na verdade constituída essencialmente de uma mistura de etanol e água, contendo cerca de 45 % de álcool (45 °GL). A mistura de fermentação contém uns 8 % de álcool; ela é destilada em um aparelho simples, que não faz separação muito eficiente, e assim destila-se uma mistura contendo partes quase iguais de álcool e de água.

** Uma dúvida que assalta freqüentemente os estudantes é *quando* é necessário usar destilação fracionada. Uma regra simples e útil é a seguinte: para separar dois líquidos com eficiência razoável, é preciso usar destilação fracionada sempre que a diferença entre os pontos de ebulição dos dois líquidos for menor do que 80 °C.

2. A teoria da destilação

Pressão de vapor: se um líquido for introduzido num espaço fechado no qual havia sido feito vácuo, o líquido evaporará até que o vapor atinja uma pressão determinada que depende apenas da temperatura. Essa pressão é chamada *pressão de vapor* do líquido, e sempre aumenta com o aumento de temperatura. A variação da pressão de vapor com a temperatura é dada de forma aproximada pela seguinte expressão:

$$\log p = c - \frac{a}{T}$$

onde **a** e **c** são constantes para a substância. Essa expressão significa que o gráfico do logaritmo da pressão de vapor *versus* o inverso da temperatura *absoluta* é uma linha reta. Podemos assim determinar, de forma aproximada, a pressão de vapor de um líquido a qualquer temperatura conhecendo apenas a pressão de vapor em duas temperaturas diferentes (dois pontos no gráfico já determinam a linha reta).

Ponto de ebulição: quando aquecemos um líquido *em um sistema aberto* sua pressão de vapor vai aumentando gradualmente; no momento em que a pressão de vapor igualar a pressão externa exercida sobre o líquido (por exemplo, a pressão atmosférica), bolhas de vapor começam a se formar no interior do líquido. Dizemos que o líquido entra em *ebulição* e a temperatura na qual isso ocorre é chamada *ponto de ebulição* naquela pressão. Se o líquido for uma substância pura, a temperatura não se altera durante a ebulição; ao aumentarmos o fornecimento de calor provocamos uma ebulição mais forte, isto é, forma-se mais vapor por unidade de tempo, mas a temperatura permanece constante.

Um ponto importante a ser observado é o seguinte: para manter um líquido em ebulição aquecendo-o com um banho de óleo é necessário que a temperatura do banho de óleo esteja *acima* do ponto de ebulição do líquido (20 a 30 °C acima produz bons resultados práticos); isto ocorre porque o líquido, estando na temperatura de ebulição, precisa receber uma quantidade adicional de calor (chamado calor de vaporização) para transformar-se em vapor. Naturalmente, o banho de óleo só pode transferir calor para o líquido se estiver mais quente que ele.

Superaquecimento - ebulição tumultuosa: freqüentemente a ebulição de um líquido (principalmente quando o líquido for impuro) não se dá de forma regular: grandes bolhas de vapor são formadas subitamente, produzindo pequenos estouros, geralmente seguidos de intensa ebulição, e a seguir o líquido fica muito quieto por algum tempo para logo depois "estourar" novamente, etc. *É impossível fazer uma boa destilação nessas condições.* Para uma boa destilação é imprescindível uma ebulição *suave*. A principal causa de ebulição tumultuosa é um aquecimento irregular: partes do balão ficam muito mais quentes do que outras e ocorrem transferências súbitas de calor, provocando o tumulto. A melhor maneira de reduzir esse problema é utilizar uma *agitação eficiente*. Quando a agitação não é possível, pode-se também obter bons resultados juntando cacos de porcelana ao líquido: os cacos liberam pequenas bolhas de ar que, além de agitar, facilitam a formação de vapor e evitam o superaquecimento; os próprios cacos ajudam também a agitar. ***Nunca adicione cacos de porcelana a um líquido quente:*** isto poderia provocar uma forte ebulição com conseqüências desastrosas.

Destilação fracionada: o objetivo da destilação fracionada é de separar os componentes de uma mistura de líquidos voláteis. Como já salientado anteriormente, é necessário que haja diferença entre os pontos de ebulição dos líquidos. Vamos restringir nossa discussão a uma mistura *binária* (apenas dois líquidos), *homogênea* (os líquidos são miscíveis) e *ideal* (não há calor de dissolução, etc.); tal solução segue a **lei de Raoult**: *a pressão de vapor (p_A) de um componente (A) de uma solução a uma certa temperatura é igual à pressão de vapor da mesma substância pura (p_A^0) multiplicada pela fração molar dessa substância na solução (X_A^l)* (a fração molar de A é igual ao número de moles de A dividido pelo número total de moles existente na solução), ou seja:

$$p_A = p_A^0 X_A^l$$

Em uma mistura de dois componentes, a pressão de vapor de cada líquido será:

$$p_A = p_A^0 X_A^l \quad p_B = p_B^0 X_B^l$$

E a pressão total será a soma das pressões parciais:

$$p = p_A + p_B = p_A^0 X_A^l + p_B^0 X_B^l$$

Esta equação fornece a pressão de vapor de uma mistura ideal de líquidos a uma certa temperatura, conhecendo-se a composição da mistura e a pressão de vapor de cada líquido na mesma temperatura. O ponto de ebulição dessa mistura será a temperatura na qual a pressão p acima for igual à pressão atmosférica. Com um computador esses cálculos podem ser realizados com grande facilidade, e dessa forma foi traçada a curva inferior (curva do ponto de ebulição) da figura 8.1.

É comum o estudante pensar que, ao aquecer uma mistura de líquidos de pontos de ebulição diferentes, apenas o líquido mais volátil se transformará em vapor inicialmente. É fácil ver que isso não é verdade pela equação acima, pois ambos os líquidos têm pressão de vapor acima de zero a qualquer temperatura, de forma que o vapor da mistura, a qualquer temperatura, contém vapores de ambos os componentes! De fato podemos mesmo *calcular a composição do vapor* a qualquer temperatura, considerando que as pressões de vapor são proporcionais às frações molares *na fase de vapor* (X_A^V e X_B^V), ou seja:

$$p_A = kX_A^V \quad p_B = kX_B^V$$

$$p_A + p_B = kX_A^V + kX_B^V = k(X_A^V + X_B^V) = k$$

(pois $X_A^V + X_B^V = 1$); substituindo k na equação inicial:

$$p_A = (p_A + p_B)X_A^V \quad \text{ou} \quad X_A^V = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^0 X_A^l}{p_A^0 X_A^l + p_B^0 X_B^l} = \frac{p_A^0 X_A^l}{p}$$

O gráfico de X_A^V versus a temperatura (lembrar que p_A e p_B são funções da temperatura) fornece a curva superior da figura 8.1, a curva da composição do vapor (lembrar que X_B^V está presente no mesmo gráfico, pois $X_B^V = 1 - X_A^V$).

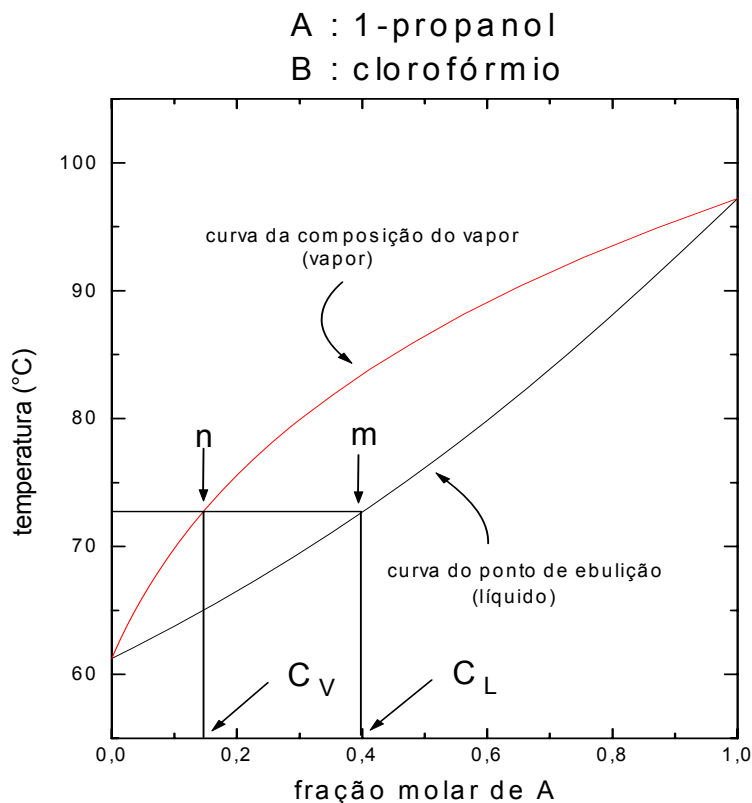


Figura 8.1 - Curvas de ponto de ebulição e de composição do vapor de misturas de 1-propanol e clorofórmio

Qual o significado do gráfico da figura 8.1?

Imagine que dispomos de uma mistura líquida contendo 0,4 mol de 1-propanol (A) e 0,6 mol de clorofórmio (B); esta composição corresponde à reta vertical que passa pelo ponto C_L (e pelo ponto m) no gráfico. Se imaginarmos essa mistura líquida sendo gradualmente aquecida, isso seria representado no gráfico por um ponto deslocando-se para cima nessa reta vertical até atingir o ponto m ; aí terá sido atingido o ponto de ebulição e a temperatura do líquido não sobe mais. A temperatura de ebulição (72,5 °C) pode ser lida traçando-se uma reta horizontal pelo ponto m .

A composição do vapor que se desprende dessa mistura em ebulição pode ser encontrada com auxílio da curva da composição do vapor: no ponto n essa curva encontra a reta que corresponde à temperatura do vapor (que é a mesma que a temperatura do líquido em ebulição); traçando uma vertical pelo ponto n , encontramos C_V , mostrando que o vapor é constituído de 0,15 mol de A para cada 0,85 mol de B. Assim o vapor é consideravelmente mais rico em clorofórmio (o componente mais volátil) do que o líquido, mas *o vapor não contém apenas o líquido mais volátil* como poderia pensar uma pessoa desavisada.

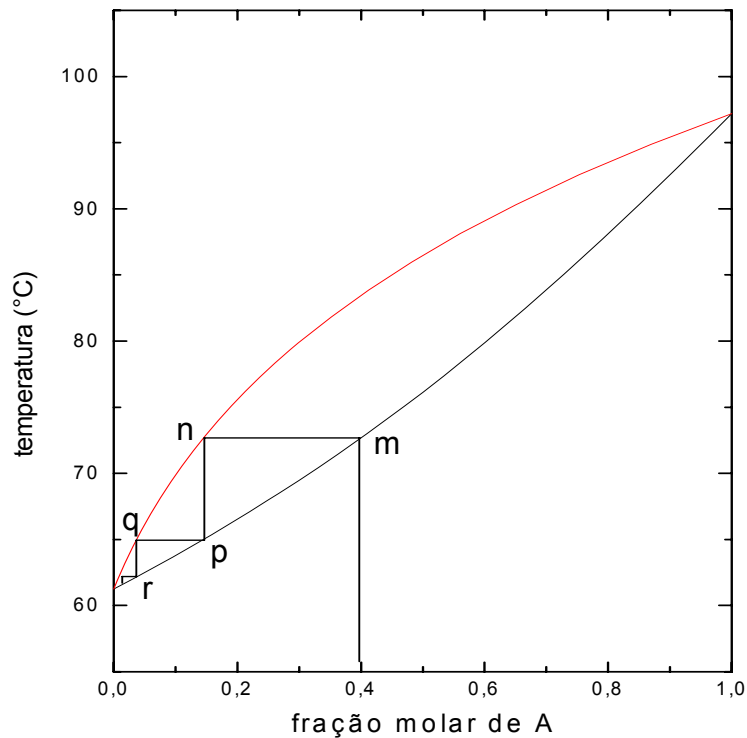


Figura 8.2 - Destilações sucessivas

Como seria possível obter uma separação eficiente dos dois líquidos?

Observe a figura 8.1: ao destilarmos a mistura líquida de composição C_L obtemos o vapor de composição C_V (na verdade isso só ocorre no início da destilação, pois a composição do líquido vai se alterando à medida que a mistura vai sendo destilada, mas vamos ignorar isso para simplificar); se condensarmos esse vapor vamos obter um líquido de composição C_V (mais rico no componente mais volátil que a mistura líquida original); o que ocorre agora se destilarmos este líquido recém-obtido? Observe a figura 8.2 e procure compreender que, se formos fazendo, sucessivamente, destilação, condensação do vapor e destilação do líquido obtido, estaremos percorrendo o caminho estabelecido pelos pontos **m, n, p, q, r**, etc., ao longo dos segmentos de reta que unem esses pontos. O líquido obtido após cada destilação fica cada vez mais pobre no componente menos volátil, e cada vez mais rico no mais volátil.

A *destilação fracionada* nada mais é que um método engenhoso de fazer sucessivas destilações dentro de um mesmo aparelho e numa única operação, sem necessidade de recolher líquidos para depois destilar novamente. Consiste em fazer o vapor atravessar uma longa coluna, de preferência de superfície acidentada, onde o vapor condensa-se parcialmente, escorrendo de volta ao balão; o vapor quente que vem subindo pela coluna troca calor com o líquido que está descendo, e provoca nova destilação deste, ao mesmo tempo que o vapor condensa, etc. Consegue-se assim um resultado equivalente a um grande número de destilações numa única operação.

Prato teórico é a unidade teórica (geralmente uma *altura*) de uma coluna de fracionamento que consegue o enriquecimento no composto mais volátil

correspondente a 1 destilação do líquido, isto é, correspondente a 1 dos degraus da figura 8.2.

No caso representado na figura 8.2 vemos que 3 pratos teóricos são suficientes para produzir clorofórmio razoavelmente puro no *início* da destilação da mistura de composição C_L . Não se esqueça, porém, que conforme você for destilando, a mistura do balão estará se alterando (movendo-se para a direita na figura 8.2), e precisando cada vez de mais pratos teóricos para fornecer clorofórmio puro.

Em uma coluna de Vigreux de ~25 mm de diâmetro como a que você vai usar, a altura que corresponde a 1 prato teórico é de aproximadamente 12 cm.

É conveniente observar que há um número muito reduzido de misturas que se comportam realmente como soluções ideais; no entanto as conclusões acima expostas aplicam-se (pelo menos de forma aproximada) a praticamente todos os casos, *exceto* para as *misturas azeotrópicas*.

Em seu experimento você vai fazer a destilação de uma mistura de acetona e água em dois aparelhos diferentes, um destilador simples e um destilador com coluna de Vigreux; o número de pratos teóricos de um aparelho é bem diferente do número de pratos teóricos do outro. Você deverá anotar a temperatura do vapor no decorrer da destilação, usando o volume de líquido destilado como variável independente, e depois deverá construir gráficos com os valores anotados. É claro que se se ocorresse uma separação perfeita, correspondendo a infinitos pratos teóricos, seu gráfico deveria apresentar-se como na figura 8.3.

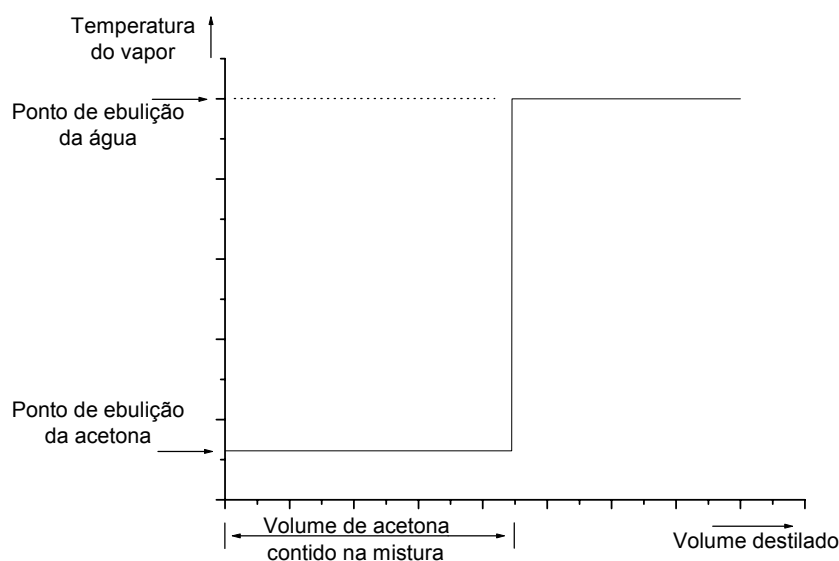


Figura 8.3. Gráfico correspondendo a uma separação perfeita da mistura acetona/água (infinitos pratos teóricos)

A separação, entretanto, não será perfeita, e os gráficos reais deverão apresentar mais linhas curvas do que retas. A figura 8.4 mostra várias curvas, cada uma correspondendo a um certo número de pratos teóricos, que foram calculadas através das fórmulas apresentadas neste texto.

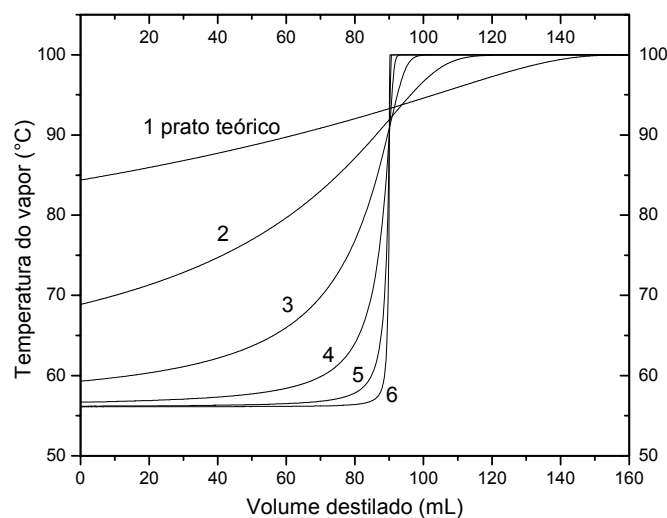


Figura 8.4. Curvas calculadas (teóricas) para destilação da mistura acetona/água

Examine esse gráfico cuidadosamente, procurando tirar o maior número de conclusões possível. Você percebe, por exemplo, que com 6 pratos teóricos já temos uma separação bem próxima da perfeita? Temos menos de 10 mL de destilado que devemos descartar por ser mistura; mais de 80 mL é acetona praticamente pura, e recuperamos também quase toda a água em forma pura. Já com menos de 5 pratos teóricos, não conseguimos praticamente nenhuma acetona pura; apenas a água é conseguida em forma pura nesses casos, e o volume de água pura obtida vai sempre diminuindo conforme se diminui o número de pratos teóricos.

Misturas azeotrópicas: um *azeótropo* é uma mistura de dois ou mais líquidos (de diferentes pontos de ebulição) que destila a temperatura constante e sem alterar sua composição (i.e., a composição do vapor é idêntica à do líquido). Apesar de ter *ponto de ebulição* e *composição definidos*, o azeótropo não pode ser considerado um composto químico porque sua composição muda quando se altera a pressão. Entretanto, se a pressão é mantida constante, tudo se passa como se o azeótropo fosse realmente um composto durante uma destilação.

Um azeótropo pode ter ponto de ebulição maior ou menor do que os líquidos que o constituem. Examine os exemplos na tabela 8.1 abaixo:

Tabela 8.1 - Dados sobre algumas misturas azeotrópicas

Componente A	Componente B	pontos de ebulição (°C)			% A (m/m) no azeótropo
		A	B	azeótropo	
água	etanol	100,0	78,3	78,15	4,4
metanol	clorofórmio	64,7	61,2	53,5	12,5
água	ácido fórmico	100,0	100,8	107,1	22,5
acetona	clorofórmio	56,4	61,2	64,7	20
etanol	benzeno	78,3	80,1	67,9	31,7

Para uma mistura azeotrópica o gráfico correspondente ao das figuras 8.1 e 8.2 aparece como se fossem dois gráficos, colocados um ao lado do outro, cada um contendo uma figura similar à que aparece na figura 8.1, veja a figura 8.5 e a figura 8.6.

Conforme se pode ver pelas linhas traçadas no gráfico da figura 8.5, de qualquer dos lados que se começar uma destilação (fracionada e eficiente, bem entendido), em primeiro lugar sempre destilará o azeótropo; e *no fim da destilação, o que acontece?*

Procure agora prever o que aconteceria durante uma destilação no caso da figura 8.6.

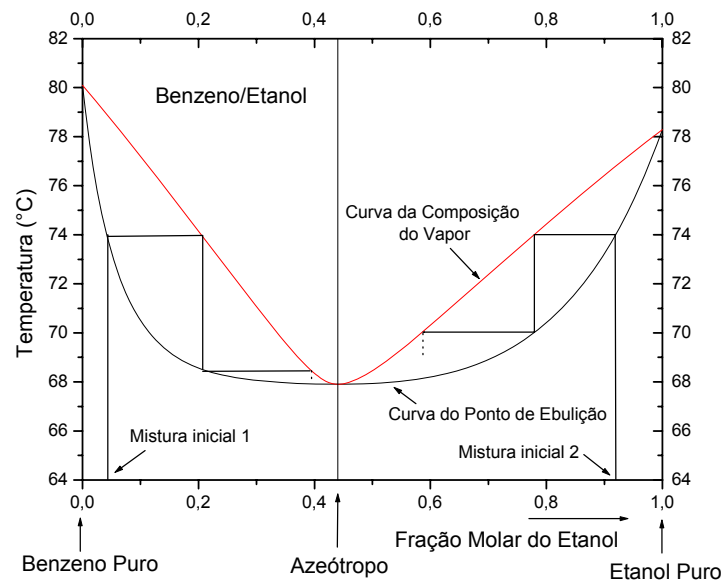


Figura 8.5 - Curvas para mistura azeotrópica* com ponto de ebulição *menor* que os dos componentes.

* Essas curvas para mistura azeotrópica foram calculadas através da Lei de Raoult Modificada (para casos não ideais): [a uma certa temperatura] $pX_i^v = \gamma_i p_i^0 X_i^l$, onde:

p = soma de todas as pressões parciais do sistema

X_i^v = fração molar do componente i na fase de vapor

γ_i = coeficiente de atividade (na fase líquida) do componente i

p_i^0 = pressão de vapor do componente i (puro)

X_i^l = fração molar do componente i na fase líquida

Os coeficientes de atividade foram calculados pelas equações do modelo de van Laar:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha X_1}{\beta X_2}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left(1 + \frac{\beta X_2}{\alpha X_1}\right)^2}$$

As constantes de van Laar (α e β), por seu turno, foram calculadas a partir dos dados experimentais do azeótropo (ponto de ebulição da mistura azeotrópica e fração molar dos componentes dessa mistura).

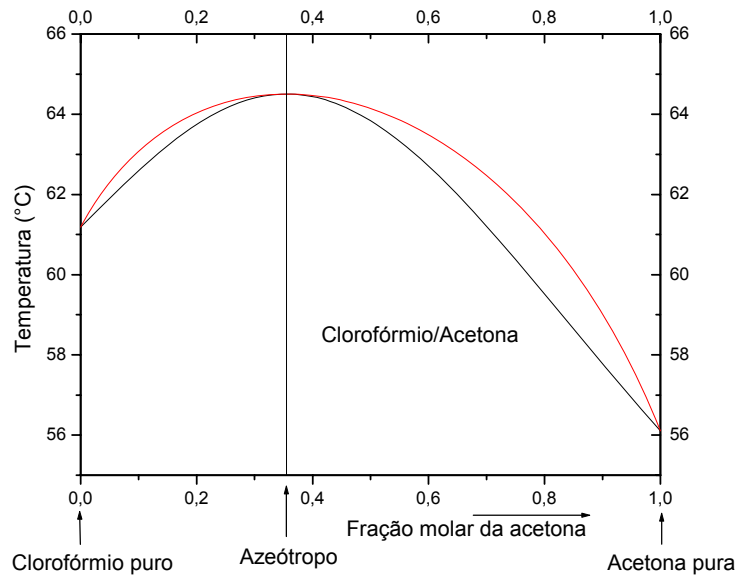


Figura 8.6 - Curvas para mistura azeotrópica com ponto de ebulição *maior* que os dos componentes.

As misturas azeotrópicas não são necessariamente *binárias*; existem muitas misturas azeotrópicas com mais de dois componentes. Uma mistura azeotrópica *ternária* de grande interesse é aquela constituída por água (7,4 % m/m), etanol (18,5 % m/m) e benzeno (74,1 % m/m); seu ponto de ebulição é 64,9 °C (*menor*, portanto, do que os pontos de ebulição de qualquer um dos componentes e *menor* também do que os pontos de ebulição das misturas azeotrópicas *binárias* água + etanol ou etanol + benzeno, verifique na tabela 8.1). Você consegue, com esses dados, imaginar como é possível produzir etanol anidro (absoluto, sem água) por destilação do álcool *hidratado** utilizando um pouco de benzeno? A importância do álcool anidro vem do fato de que o álcool hidratado é imiscível com os hidrocarbonetos que constituem a gasolina; para adicionar à gasolina, portanto, o etanol tem que ser, obrigatoriamente, anidro.

* No comércio de combustíveis, *álcool hidratado* é o nome dado à mistura de etanol e água que corresponde à mistura azeotrópica (contendo 4,4 % m/m de água), que é a mistura que se consegue por destilação fracionada da mistura de fermentação do caldo de cana (esta, como já mencionado anteriormente, contém uns 8 % de álcool).

- 2) Observe por onde deve entrar e sair a água no condensador. Você é capaz de imaginar o que vai acontecer se você inverter a entrada e a saída? Experimente e veja o que acontece.
- 3) Não se esqueça de juntar pedrinhas de ebulição no balão enquanto o líquido ainda está frio. Se esquecer, depois você vai ter que esperar até que ele esfrie para poder juntar as pedrinhas (por quê? Você leu a teoria da destilação?).
- 4) Para montar o aparelho, coloque o líquido a ser destilado no balão (nunca encha um balão de destilação a mais de $\frac{3}{4}$ de seu volume; é preferível ficar na metade) e junte as pedrinhas. Prenda o balão com a garra e coloque a manta (fria! Verifique!) e o macaco no lugar; junte o conector com o termômetro. Prenda o condensador com a garra apropriada e aproxime-o do conector, ajustando a garra para que o condensador fique com o mesmo ângulo de inclinação que o braço lateral do conector. Afrouxe a garra do condensador, conecte-o ao conector e volte a fixar. Tome cuidado para não apertar a garra em posição errada; o vidro não agüenta muita força sem se quebrar.
- 5) Para usar, comece por fazer circular água no condensador. Em seguida ligue a manta no sistema elétrico apropriado (observe a voltagem, observe se a manta tem ou não regulador, etc.) e ponha o regulador de aquecimento mais ou menos a meio curso. Procure sentir com as mãos se o balão está mesmo sendo aquecido. Conforme for chegando próximo do ponto de ebulição, vá ajustando o regulador de aquecimento para obter uma ebulição suave. Se tudo correr bem você verá o vapor subir pelo tubo vertical (na verdade, você vê é o líquido que se forma pela condensação do vapor), condensando-se ao encontrar o tubo frio e retornando ao balão na forma de líquido; no ponto mais alto onde chega o vapor forma-se um nítido anel de líquido, que vai subindo aos poucos (se estiver subindo a mais de 1mm por segundo, o aquecimento está muito forte; diminua logo) (naturalmente, se o anel não estiver subindo, o aquecimento está fraco e deve ser aumentado). Quando o anel atinge o bulbo do termômetro, a temperatura marcada sobe rapidamente para o valor da temperatura do vapor. Logo depois o vapor atinge o braço lateral, alcança o condensador e a destilação começa. Ajuste agora o aquecimento para que destile 1 gota por segundo.
- 6) Se você estiver destilando uma mistura de líquidos, *lembre-se que a composição do líquido no balão está mudando continuamente*. O destilado tem uma quantidade *maior* do componente mais volátil do que a mistura original. Daí, a mistura do balão está sempre perdendo mais do componente mais volátil do que do componente menos volátil e, como consequência, seu ponto de ebulição está continuamente *aumentando*. **Para manter constante a velocidade de destilação, portanto, é necessário aumentar o aquecimento a intervalos apropriados.***

* Se você estiver observando atentamente sua destilação, você saberá que o “intervalo apropriado” de tempo já passou porque a velocidade de destilação começa a diminuir.

Destilação fracionada. A destilação fracionada é um pouco mais complicada. Aqui é muito importante que os líquidos sejam separados com a máxima eficiência possível. Para obter a máxima eficiência da coluna de fracionamento, precisamos fazer uma destilação muito cuidadosa para que a “coluna” (a complexa mistura de vapores e líquidos que estão no interior da coluna) seja mantida o mais próximo possível do estado de equilíbrio. É por isso que o condensador agora utilizado é bem diferente, sendo como um condensador de “refluxo”, que pode fazer o líquido condensado voltar para dentro da coluna, assim permitindo o equilíbrio das trocas de calor que aí ocorrem, levando a coluna à máxima eficiência de separação.

A aparelhagem a ser utilizada está esquematizada na figura 8.8.

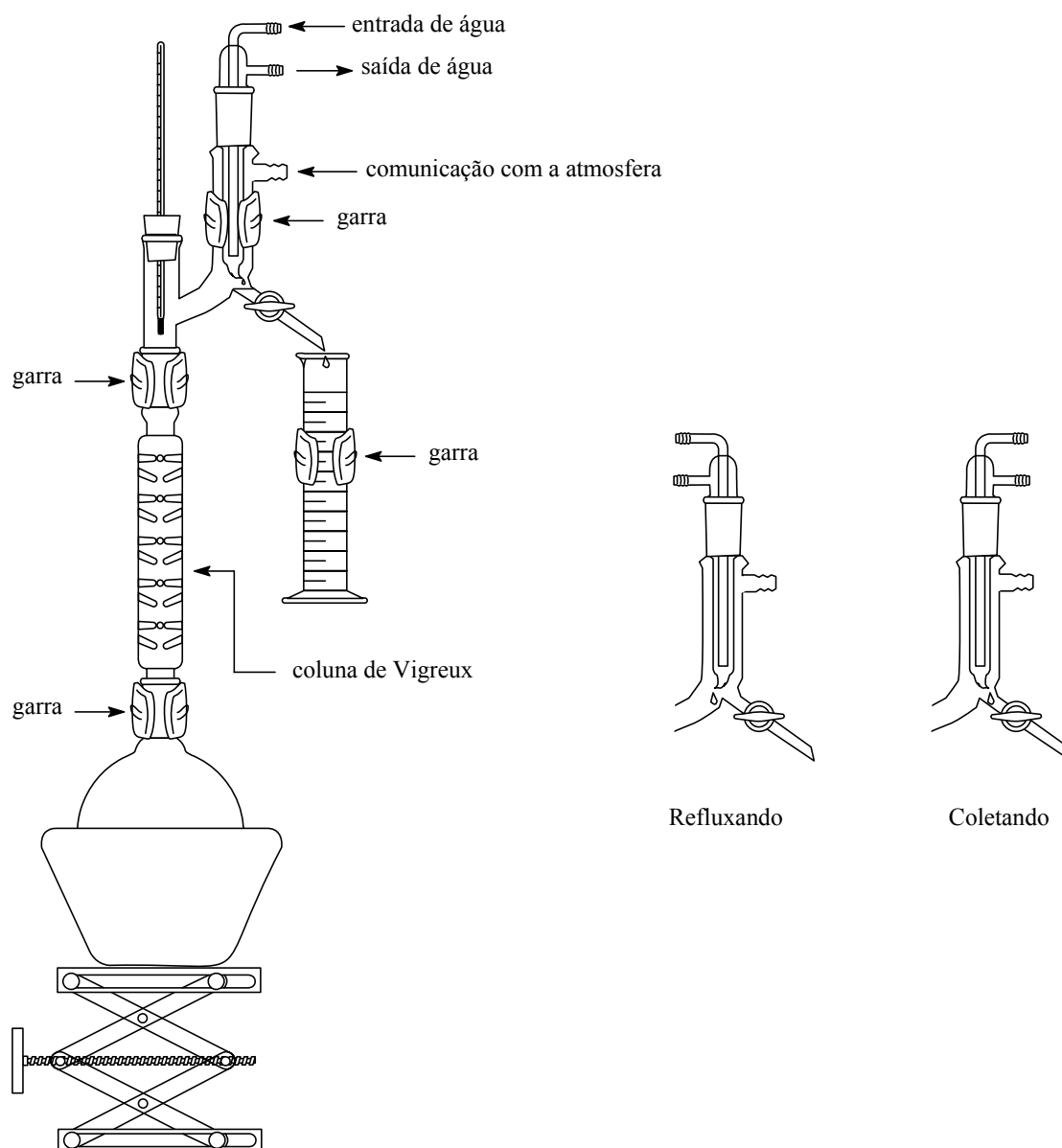


Figura 8.8. Aparelho para destilação fracionada

Antes de mais nada, observe a saída lateral existente no alto da cabeça de destilação. É essa saída lateral (“um mero detalhe”, poderia parecer a uma pessoa

negligente e distraída) que fornece a comunicação do interior do aparelho com a atmosfera, assim garantindo a segurança. Algumas cabeças têm desenho mais complicado, principalmente para poderem trabalhar sob vácuo ou em atmosfera inerte, mas em qualquer caso é necessário que haja comunicação do interior do aparelho com a atmosfera, ou com a linha de vácuo, ou com a linha de alimentação de gás inerte.

Observe agora o condensador existente na cabeça de destilação. É um condensador do tipo “dedo frio”, com uma saliência de vidro destinada a guiar o líquido que condensa no dedo frio, para que ele goteje no local desejado (veja desenhos ao lado). Estude e tente compreender como funciona o fluxo de água refrigerante nesse condensador (você pode trocar a entrada pela saída de água? Se tiver dúvidas, experimente e veja o que acontece).

Para montar, carregue o balão com o líquido a ser destilado e junte pedrinhas de ebulição. Prenda o balão com uma garra. Coloque a manta (fria! Verifique!) no lugar, suportada pelo macaco. Ponha a coluna de Vigreux no lugar e prenda também com uma garra em sua junta superior. Coloque a cabeça de destilação no lugar; não é imprescindível prender a cabeça com garra (ela é forte e suporta seu próprio peso pela junta), mas é aconselhável fazê-lo, para evitar que ela fique girando: coloque a garra na camisa que envolve o condensador de dedo frio. Ponha o termômetro com a rolha ou adaptador no lugar, ponha o condensador de dedo frio e faça as conexões com mangueiras para circular a água.

Para usar, comece por fazer circular água no condensador. Gire o dedo frio para a posição de refluxo (líquido gotejando de volta para a coluna) e **feche** a torneira da cabeça de destilação. Princípie agora o aquecimento da manta. Observe o vapor subindo pela coluna de Vigreux, atingindo o termômetro e, finalmente, chegando ao dedo frio e entrando em refluxo. Regule o aquecimento para que as gotas (que pingam da ponta do dedo frio) pinguem em uma velocidade de 30 a 60 gotas por minuto. Essa velocidade deve ser mantida durante toda a destilação; você acha que vai precisar mexer no aquecimento para manter essa velocidade de gotejamento constante?

Quando conseguir estabilizar a coluna com a velocidade desejada de gotejamento, vire o dedo frio para a posição de coletar. *Espera* até que o pequeno espaço entre a torneira e a saliência fique cheio de líquido, e o líquido volte a escorrer de volta para a coluna. *Só então* você deve começar a abrir a torneira, **bem devagar**, para ajustá-la no ponto em que, para cada 5 gotas que pinguem da ponta do dedo frio, 1 gota pingue da ponta da torneira para o recipiente coletor (portanto, 4 gotas de cada 5 *voltam para a coluna*). Note que o espaço entre a saliência e a torneira deve ficar sempre cheio de líquido, pois esse líquido é que veda a saída para que o vapor não escape pela torneira para a atmosfera.

Destilação horizontal, ou **Destilação evaporativa**: quando se trabalha com quantidade muito pequena de substâncias líquidas (500 mg, 100 mg, 10 mg) fica difícil ou mesmo impossível fazer destilação do líquido das maneiras descritas até agora; com 10 mg, por exemplo, não há líquido suficiente nem para molhar o interior do destilador, por menor que o façamos (naturalmente, há um limite para a redução de tamanho dos destiladores, devido à interferência do efeito capilar, à dificuldade de produzir um termômetro, etc.). É comum, nesses casos, recorrermos à destilação horizontal, que funciona de forma um pouco diferente e por isso incluímos aqui uma

breve descrição deste método, muito usado em laboratórios de pesquisa, apesar de que você não vai fazer destilação horizontal neste experimento.

Neste tipo de destilação utilizamos um balão conectado a um *coletor* que consiste de um tubo com uma bola (daí o nome em alemão, que é utilizado em vários países, *kugelrohr*), veja figura 8.9. O balão é colocado no interior de um forno cuja temperatura podemos regular à vontade e manter constante; a bola do coletor é resfriada com gelo seco, com gelo comum ou com algum solvente volátil. É comum a utilização de vácuo nesse tipo de operação, para facilitar a evaporação da substância a destilar.

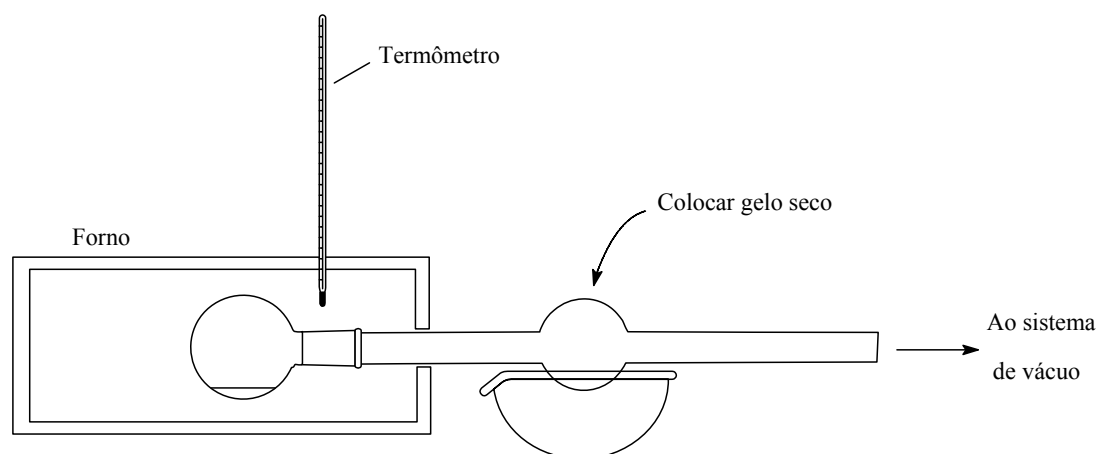


Figura 8.9. Destilação horizontal

Na destilação horizontal o líquido em geral não é aquecido até seu ponto de ebulição; antes de chegar ao ponto de ebulição, a evaporação já é bem pronunciada; o vapor que entra em contato com a parte refrigerada pelo gelo seco condensa-se, e mais vapor vem repor o vapor condensado, e mais líquido se evapora. Termina-se assim a destilação sem que o líquido tenha fervido.

Você deve compreender que não há *proibição* de ferver o líquido; fazemos a destilação assim porque ela se processa em velocidade satisfatória dessa forma, não havendo necessidade de forçar o aquecimento para fazer o líquido ferver.

Essa destilação é ótima para separar substâncias relativamente voláteis de outras não voláteis (como polímeros que se formam como subprodutos de reações, compostos inorgânicos sólidos e estáveis como sulfato de sódio, sílica, ou mesmo poeira comum, etc.), mas de modo nenhum é possível separar duas substâncias de volatilidade comparável; não é possível fazer destilação *fracionada* desta maneira.

4. Parte experimental

A. Destilação simples

Faça uma destilação simples de uma mistura de 70 g de água e 70 g (*quantos mL?*) de acetona, coletando o destilado em uma proveta. Anote a temperatura do vapor *logo após cair a primeira gota** e, depois, a cada 10 mL de destilado (isto é, leia e anote a temperatura do vapor nos momentos em que o destilado completa os volumes de 0, 10, 20, 30, 40, ... etc., mL).

Sempre deixe um pequeno resíduo no balão de destilação (jamais deixe secar o balão - isso pode resultar em quebra).

B. Destilação fracionada

Prepare uma mistura de acetona e água idêntica à anterior e faça uma destilação fracionada com refluxo (usando cabeça de destilação); procure manter o refluxo em 30-60 gotas por minuto e colete uma gota para cada 5 que refluxam. Determine a temperatura do vapor de acordo com o volume destilado, exatamente como foi feito no caso da destilação simples.

C. Destilação dos líquidos puros

Utilizando a aparelhagem de destilação simples, coloque no balão de destilação 120 mL de água e colete o destilado em uma proveta, sempre lendo e anotando a temperatura do vapor para cada 10 mL de destilado.

Repita esse procedimento usando, ao invés da água, 120 mL de acetona.

Observação: a destilação fracionada é muito demorada. Para que o experimento possa ser terminado durante o período de tempo disponível, é **necessário iniciar a destilação fracionada logo no começo da aula, e efetuar as destilações simples simultaneamente com a fracionada**, que durará quase todo o tempo da aula prática (4 horas).

* Observe bem este “detalhe”; só há interesse em anotar a temperatura **depois** que a destilação tiver começado. A primeira medida, portanto, deve ser feita **após** a primeira gota de líquido destilado ter sido coletada.

Experimento 9 Destilação a Vapor

Conteúdo

1. Introdução
2. Teoria da destilação a vapor
Exemplo 1
Aspectos práticos da destilação a vapor
Exemplo 2
Simplificação dos cálculos
Exemplo 3
3. Técnicas experimentais
Método indireto
Método direto
Uso de separadores
Extração
Escolha do material a ser destilado
4. Parte experimental

1. Introdução

A destilação a vapor* é um outro processo de separação de misturas, que consiste em destilar um líquido (geralmente uma substância orgânica) fazendo passar vapor de água através do líquido, que se aquece, volatiliza-se e destila misturado com o vapor de água. Usa-se este processo para líquidos que são imiscíveis com a água, de forma que quando os vapores se condensam, os líquidos separam-se em duas camadas, permitindo uma simples separação por decantação. Às vezes é necessário utilizar um solvente imiscível com a água para extrair o outro líquido (principalmente se o líquido desejado está disperso em uma quantidade muito grande de água, ou se ele é parcialmente miscível com a água).

Ao invés de passar vapor quente pelo líquido, pode-se também misturar o líquido com água e aquecer a mistura para destilar.

Naturalmente, vapores de outros líquidos poderiam ser usados neste processo, mas o vapor de água é praticamente o único que é efetivamente utilizado.

A destilação a vapor tem características que a tornam um processo de grande valor para aplicação na indústria e no laboratório. Há muitos aspectos diferentes que determinam a utilidade do processo, mas vamos dar apenas um exemplo para ajudá-lo a compreender alguns pontos: digamos que você queira separar apenas os componentes voláteis** existentes nas folhas de eucalipto, componentes esses que são os responsáveis pelo cheiro característico dessas folhas. Que método você escolheria? Extração com solventes? Os componentes voláteis são de fato solúveis em muitos solventes, mas outros componentes (como a clorofila, por exemplo) também são e seriam extraídos junto. Mas se estamos interessados apenas nos componentes voláteis, parece que o melhor seria usar a destilação, não é mesmo? Mas a destilação não daria bom resultado neste caso porque: (a) os componentes voláteis estão presentes em quantidade muito pequena e não são tão voláteis assim, exigindo forte aquecimento para serem destilados, e (b) existem várias outras substâncias nas folhas (como a celulose, presente em grande quantidade) que, ao serem fortemente aquecidas, sofreriam decomposição, gerando várias outras

* Também chamada *destilação por arraste*, *destilação a vapor de água*, e outras variações.

** Os componentes voláteis de materiais vegetais (folhas, flores, frutos, madeiras, raízes, etc.) são comumente chamados de *óleos essenciais*, ou simplesmente *essências*.

substâncias voláteis em grande quantidade, que seriam destiladas conjuntamente com os componentes desejados.

A solução para esse problema é justamente uma destilação a vapor. Para compreender como a destilação a vapor proporciona essa providencial solução, precisamos estudar um pouco da teoria envolvida.

2. Teoria da destilação a vapor

Misturas de líquidos *imiscíveis* (ou parcialmente miscíveis) comportam-se, no que diz respeito à destilação, de forma bem diferente das misturas de líquidos miscíveis que você estudou no experimento anterior.

As misturas binárias de líquidos *miscíveis*, excetuando as misturas azeotrópicas, têm ponto de ebulição *intermediário* entre os pontos de ebulição dos componentes puros. No caso de misturas azeotrópicas, há um *azeótropo* com ponto de ebulição mínimo ou máximo, e as misturas comportam-se como se fossem misturas homogêneas binárias do azeótropo com o componente A, **ou** do azeótropo com o componente B; cada um desses dois casos tem comportamento praticamente idêntico a uma mistura binária de líquidos miscíveis como mencionado acima, com ponto de ebulição situado entre os pontos de ebulição dos componentes (azeótropo e A, **ou** azeótropo e B).

Já no caso das misturas de líquidos *imiscíveis*, o ponto de ebulição da mistura é sempre *menor* do que o ponto de ebulição de *qualquer* dos componentes (isto é, é inferior ao ponto de ebulição até do componente que tem o *menor* ponto de ebulição).

Qual a razão para essa extraordinária diferença? É que no caso dos líquidos serem imiscíveis, cada líquido evapora-se independentemente um do outro pois, se um líquido não está dissolvido no outro, não tem *porquê* nem *como* interferir em sua evaporação. Assim, cada líquido desenvolve sua própria pressão de vapor integralmente, como se estivesse sozinho (e não depende da fração molar do componente, como ocorre nas misturas homogêneas). Os vapores, porém, são miscíveis,* e a pressão de vapor total da mistura é a soma das pressões de vapor de cada líquido:

$$p_A = p_A^0 \quad p_B = p_B^0$$

$$\text{Pressão total: } p = p_A^0 + p_B^0 \quad (\text{Eq 9.1})^{**}$$

É claro que, a menos que p_A^0 ou p_B^0 seja zero, a pressão total é maior do que a pressão de vapor de qualquer dos componentes e, portanto, o ponto de ebulição da mistura (isto é, a temperatura em que “ p ” iguala a pressão atmosférica) é *menor* do que o ponto de ebulição de qualquer dos componentes.

Já sabemos, assim, como calcular o ponto de ebulição de uma mistura de líquidos imiscíveis, e sabemos que essas misturas têm a especial vantagem de ter um ponto de ebulição menor do que os componentes separados. Considere o caso de uma substância orgânica imiscível com a água, que tenha um ponto de ebulição acima de 200 °C e seja instável a temperaturas acima de 130 °C. Não se pode destilar essa substância da maneira normal (pois ela sofreria decomposição),* mas pode-se destilá-la em mistura com água, pois o ponto de ebulição da mistura seria inferior a 100 °C.

* Você deve se lembrar que, no estado gasoso, todas as substâncias são miscíveis em qualquer proporção.

** Compare essas equações com as correspondentes do experimento anterior. A diferença está na presença ou ausência das frações molares, não é?

* Seria necessário fazer destilação sob pressão reduzida.

A característica que é, talvez, mais importante desses pontos de ebulição é que *para um par determinado de substâncias químicas, o ponto de ebulição não depende da proporção dos componentes na mistura*. Assim, ao misturar as substâncias imiscíveis A e B, o ponto de ebulição da mistura é não apenas menor do que os pontos de ebulição de A e de B, como também **seu valor é o mesmo para qualquer proporção A:B!** É essa característica, principalmente, que permite que possamos separar os componentes voláteis da folha de eucalipto, como mencionado anteriormente: passando vapor pelas folhas, os componentes voláteis serão destilados facilmente, pois o ponto de ebulição da mistura (água e componentes voláteis) não depende da quantidade de componentes voláteis que estejam presentes (assim não importa que ela seja pequena), e nada será aquecido acima de 100 °C, reduzindo a um mínimo a decomposição de materiais como a celulose.

Para sabermos realmente *quando* e *como* usar esse tipo de destilação, porém, falta-nos ainda saber qual a *composição** do vapor* que destila.

No caso do vapor, continuam válidas as mesmas equações do experimento anterior, pois as pressões de vapor são proporcionais às frações molares *na fase de vapor* (X_A^V e X_B^V). Há, no entanto, uma diferença muito importante: como o ponto de ebulição não depende da proporção dos componentes da mistura líquida, a composição do vapor também é sempre a mesma, independente da composição da mistura líquida. Assim podemos escrever, para a composição do vapor no ponto de ebulição,

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (\text{Eq 9.2})$$

Neste ponto é conveniente observar que a equação 9.2, na maioria dos casos, é válida apenas aproximadamente, pois é comum que os dois líquidos não sejam *totalmente* imiscíveis; uma miscibilidade parcial é o caso mais freqüente.

Podemos ver melhor certos aspectos se modificarmos a equação 9.2 para obter a relação das massas dos componentes: basta multiplicar ambos os membros pela razão das massas molares dos dois componentes:

$$\frac{n_A}{n_B} \times \frac{M_A}{M_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \times \frac{M_A}{M_B}$$

ou seja, $\frac{\text{gramas de A}}{\text{gramas de B}} = \frac{p_A^0 M_A}{p_B^0 M_B}$

Mais claro ainda pode ficar isso se considerarmos que um dos líquidos (digamos, o líquido B) é “sempre” água:

$$\frac{\text{gramas de A}}{\text{gramas de H}_2\text{O}} = \frac{p_A^0 M_A}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \times 18} \quad (\text{Eq 9.3})$$

Por aí vemos que teremos tanto maior porcentagem do líquido A no destilado quanto maior for o produto $p_A^0 M_A$. Normalmente, para que a destilação a vapor possa ser efetuada com sucesso, a substância insolúvel a ser destilada deve ter uma pressão de vapor de *pelo menos* 5-10 mmHg a 100 °C.

A equação 9.3 é de uma simplicidade muito enganadora. Se você tentar usá-la, descobrirá logo seu problema: $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ e p_A^0 são as pressões de vapor da água e

** *Composição* tem aqui o significado “matemático” e não “químico”. Estamos supondo que os dois líquidos que compõem a mistura são sempre os mesmos (A e B, por exemplo); *composição* seria a proporção entre eles, A:B.

do outro líquido *no ponto de ebulição da mistura*; e qual é o ponto de ebulição da mistura? É a temperatura em que $p_A^0 + p_{H_2O}^0 = 760 \text{ mmHg}$. Você percebe a dificuldade? É preciso encontrar a temperatura em que a soma de p_A^0 e $p_{H_2O}^0$ (ambas para essa mesma temperatura) seja 760 mmHg. É preciso dispor de uma tabela detalhada de pressões de vapor para várias temperaturas, tanto para a água (isso é fácil, muitos “handbooks” têm tabelas assim) como para o outro líquido (o que já não é tão comum); você teria então que ficar escolhendo temperaturas e verificando se a soma das duas pressões de vapor daria 760 mmHg ou não.

Outra alternativa é utilizar fórmulas aproximadas para calcular a pressão de vapor, tanto da água como do outro líquido. Essas fórmulas poderiam permitir a manipulação algébrica para fornecer o resultado diretamente, mas se você tentar verá que vai acabar com equações exponenciais bem inconvenientes em suas mãos. É bem mais simples usar as fórmulas para construir tabelas (em programas de computador como o Microsoft Excel® isto é bem simples), e depois usar as tabelas da forma sugerida acima.

Para a água, como já mencionado, você pode usar diretamente uma tabela de algum “handbook”, mas pode também usar a equação de Antoine,

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad (\text{Eq 9.4})$$

(onde p é a pressão de vapor em mmHg, A , B e C são constantes e t é a temperatura em $^{\circ}\text{C}^*$), para calcular sua própria tabela.

Usando para a água, na equação 9.4, os valores:

$$A = 8,02476$$

$$B = 1704,93$$

$$C = 231,444$$

no intervalo $90^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$, o erro máximo será de apenas 0,02 mmHg. Se quiser fazer uma tabela para o intervalo $0^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$, é mais conveniente usar os valores

$$A = 8,079$$

$$B = 1736,24$$

$$C = 234,032$$

que dará, no intervalo mencionado, um erro máximo de 0,63 mmHg (para 100°C).

Você mesmo pode calcular outros valores, para o intervalo que lhe convier, usando a equação de Antoine e escolhendo três valores apropriados de uma tabela de algum “handbook”.

Você já percebeu que, para calcular uma tabela para *o outro líquido* seria necessário dispor dos valores de A , B e C para o líquido, ou então saber o ponto de ebulição desse líquido em três pressões diferentes (para calcular A , B e C pela equação 9.4).^{*} Na tabela 9.6, no apêndice, você encontrará esses valores para alguns compostos. Mas é claro que, de acordo com a lei de Murphy, essa tabela não contém

^{*} Note bem essa diferença entre a equação de Antoine e a fórmula mais simples dada no experimento anterior, $\log p = c - \frac{a}{T}$; aqui a temperatura é *absoluta* (K), enquanto na equação de Antoine a temperatura é em $^{\circ}\text{C}$.

^{*} Conhecendo três pontos de ebulição diferentes (t_1 , t_2 e t_3 , em $^{\circ}\text{C}$) em três pressões diferentes (p_1 , p_2 e p_3 , em mmHg), as constantes da equação de Antoine (A , B e C) podem ser calculadas substituindo os valores nas seguintes equações, em seqüência (nessas equações, $y_i = \log p_i$):

$$\left(\frac{y_3 - y_2}{y_2 - y_1} \right) \left(\frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2} \right) = 1 - \left(\frac{t_3 - t_1}{t_3 + C} \right); \quad B = \left(\frac{y_3 - y_1}{t_3 - t_1} \right) (t_1 + C)(t_3 + C); \quad A = y_2 + \left(\frac{B}{t_2 + C} \right)$$

nenhum dos compostos cujos valores de A, B e C você vai precisar no futuro. Recorra a vários “handbooks” e você terá uma chance melhor.

Exemplo 1. Digamos que queremos fazer uma destilação a vapor de bromobenzeno (MM aproximada 157, p. e. 155 °C). Será que isso é possível? Será que tem alguma vantagem em relação à destilação normal, direta? E qual seria a relação em massa (gramas) de bromobenzeno e água no destilado?

Inicialmente verificamos que os valores de A, B e C para o bromobenzeno podem ser encontrados na tabela 9.6 (que sorte, não?):

$$A = 6,86064$$

$$B = 1438,817$$

$$C = 205,441$$

Com esses valores (mais os valores para a água dados acima) podemos calcular os dados que constam na tabela 9.1.

Tabela 9.1. Pressões de vapor de água e de bromobenzeno

Temperatura (°C)	Pressão de vapor (mmHg)		
	Bromobenzeno	Água	Mistura (soma dos dois)
93,0	110	589	699
93,5	112	600	712
94,0	114	611	725
94,5	116	622	738
95,0	118	634	752
95,1	118	636	754
95,2	119	639	758
95,3	119	641	760
95,4	120	643	763
95,5	120	646	766
95,6	121	648	769
95,7	121	650	771
95,8	121	653	774
95,9	122	655	777
96,0	122	658	780

Fica assim claro que o ponto de ebulição da mistura é 95,3 °C. Nessa temperatura a pressão de vapor do bromobenzeno é 119 mmHg (bem maior do que o mínimo requerido de 5-10 mmHg, mostrando que essa destilação é possível) e a da água é 641 mmHg. Colocando esses valores na equação 9.3 vem:

$$\frac{\text{gramas de bromobenzeno}}{\text{gramas de água}} = \frac{119 \times 157}{641 \times 18} = 1,6$$

O destilado contém, assim, mais bromobenzeno do que água. Esse resultado é surpreendente, pois a pressão de vapor da água é bem maior do que a do bromobenzeno; a explicação vem, claramente, da baixa massa molar da água (cerca de 1/9 da massa molar do bromobenzeno).

Observe também que esse composto pode ser assim destilado a 95,3 °C; numa destilação normal, seu ponto de ebulição é 155 °C, exigindo energia muito maior.

A conclusão é de que, neste caso, a destilação a vapor é não apenas possível, mas muito vantajosa.

Aspectos práticos da destilação a vapor. O estudante não deve se deixar iludir pelo exemplo 1 acima. Foi escolhido ali um caso muito favorável, que não é realmente representativo da maioria dos casos de destilação a vapor. Na maior parte das vezes as destilações a vapor resultam em destilado contendo uma quantidade muito maior de água do que do outro líquido (veja exemplo 2 a seguir), de forma que, se você tiver uma *quantidade razoavelmente grande* de líquido para destilar com vapor, deve preparar-se para uma destilação muito demorada e trabalhosa, porque será necessário destilar uma quantidade *muito grande* de água para arrastar todo o seu líquido. Em geral é preciso escolher condensadores bem compridos (ou até colocar 2 ou 3 condensadores conectados em série) para poder forçar uma destilação mais rápida e assim terminar num tempo razoável.

Este **não** será o caso neste experimento, porque você vai destilar óleos essenciais, que estão presentes em quantidade bem pequena nos materiais vegetais em questão. Assim, **não** há muito líquido para ser destilado, e a destilação **não** tomará muito tempo.

Exemplo 2. Vamos fazer, para o α -terpineol (uma substância encontrada em vários óleos essenciais), MM aproximada 154, p.e. 218 °C, o mesmo que fizemos para o bromobenzeno no exemplo 1.

Valores de A, B e C para o α -terpineol:

$$A = 8,1412$$

$$B = 2479,4$$

$$C = 253,7$$

Fazendo os cálculos da mesma forma, chegamos aos resultados resumidos na tabela 9.2.

Tabela 9.2. Pressões de vapor de água e de α -terpineol

Temperatura (°C)	Pressão de vapor (mmHg)		
	α -Terpineol	Água	Mistura (soma dos dois)
99,0	12,9	733,2	746,2
99,1	13,0	735,9	748,9
99,2	13,0	738,5	751,6
99,3	13,1	741,2	754,3
99,4	13,2	743,8	757,0
99,5	13,2	746,5	759,7
99,6	13,3	749,2	762,5
99,7	13,3	751,9	765,2
99,8	13,4	754,6	768,0
99,9	13,5	757,3	770,8

É evidente que o ponto de ebulição da mistura será 99,5 °C, e nessa temperatura a pressão de vapor da água é 746,5 mmHg e a do α -terpineol é 13,2 mmHg. De acordo com a equação 9.3, então:

$$\frac{\text{gramas de } \alpha\text{-terpineol}}{\text{gramas de água}} = \frac{13,2 \times 154}{746,5 \times 18} = 0,15$$

E vemos que a quantidade de α -terpineol no destilado será muito menor do que a quantidade de água. Se você tivesse, por exemplo, que destilar com vapor

1 kg de α -terpineol, precisaria destilar 6,7 litros de água para conseguí-lo.

Calcule você mesmo para outros compostos da tabela 9.6.

Simplificação dos cálculos. Você já notou que os pontos de ebulição dessas misturas são realmente bem próximos de 100 °C. Isto ocorre, naturalmente, porque somente consideramos substâncias de ponto de ebulição razoavelmente elevado para fazer destilação a vapor; não teria nenhum sentido (porque não haveria nenhuma vantagem significativa) fazer destilação a vapor de tolueno (p.e. 110 °C), propionato de etila (p.e. 99 °C) ou butirato de etila (p.e. 122 °C); uma destilação normal, direta, é muito mais simples de fazer nesses casos, e dá bons resultados.

Como conseqüência de considerarmos apenas compostos com ponto de ebulição elevado, é natural que no entorno de 100 °C a pressão de vapor desses compostos seja relativamente baixa, não tendo assim tanta influência no ponto de ebulição da mistura, que acaba ficando bem perto do ponto de ebulição da água.

Podemos, por isso, fazer grande simplificação nos cálculos se utilizarmos na equação 9.3 as pressões de vapor da água e da outra substância a 100 °C. Evita-se, dessa forma, toda aquela trabalhadeira de construir tabelas, as dificuldades de encontrar os valores de A, B e C para os compostos (mas é necessário saber a pressão de vapor a 100 °C, de qualquer forma), etc., e os resultados realmente não diferem muito dos obtidos anteriormente (veja adiante). Levando em conta ainda que a equação 9.3 já não é mesmo muito exata para a maioria dos casos por causa da miscibilidade parcial entre os líquidos, é perfeitamente justificável fazer essa simplificação. Veja a seguir como os cálculos simplificados dão o mesmo resultado obtido nos exemplos 1 e 2:

$$\frac{\text{gramas de bromobenzeno}}{\text{gramas de água}} = \frac{141 \times 157}{760 \times 18} = 1,6$$

$$\frac{\text{gramas de } \alpha\text{-terpineol}}{\text{gramas de água}} = \frac{13,5 \times 154}{760 \times 18} = 0,15$$

Exemplo 3. Como último exemplo, vamos calcular a relação em massa, da maneira simplificada, para a benzofenona. Você vai compreender então porquê é necessário que a substância tenha uma pressão de vapor no mínimo de 5-10 mmHg a 100 °C para que possamos fazer uma destilação a vapor.

Pressão de vapor da benzofenona a 100 °C: 0,28 mmHg.

Massa molar aproximada da benzofenona: 182

$$\frac{\text{gramas de benzofenona}}{\text{gramas de água}} = \frac{0,28 \times 182}{760 \times 18} = 0,0037$$

Isto significa que, para destilar 1 kg de benzofenona a vapor, você precisaria destilar 270 litros de água. A dificuldade é evidente, não?

3. Técnicas experimentais

A destilação a vapor pode ser efetuada de várias maneiras diferentes. O vapor pode ser gerado em um frasco separado (contendo só água) e canalizado para outro frasco que contém o líquido que se quer destilar, ou o material vegetal cujo óleo essencial se pretende extrair; vamos chamar este de *método indireto*. Pode-se também misturar diretamente a água com o outro líquido (ou com o material vegetal) no mesmo balão e aquecer tudo junto para destilar (este seria o *método direto*).

Método indireto. O esquema simplificado da aparelhagem está esquematizado na figura 9.1. Os princípios a serem observados são os mesmos das destilações que você já fez, de forma que vamos falar apenas de alguns pontos particulares.

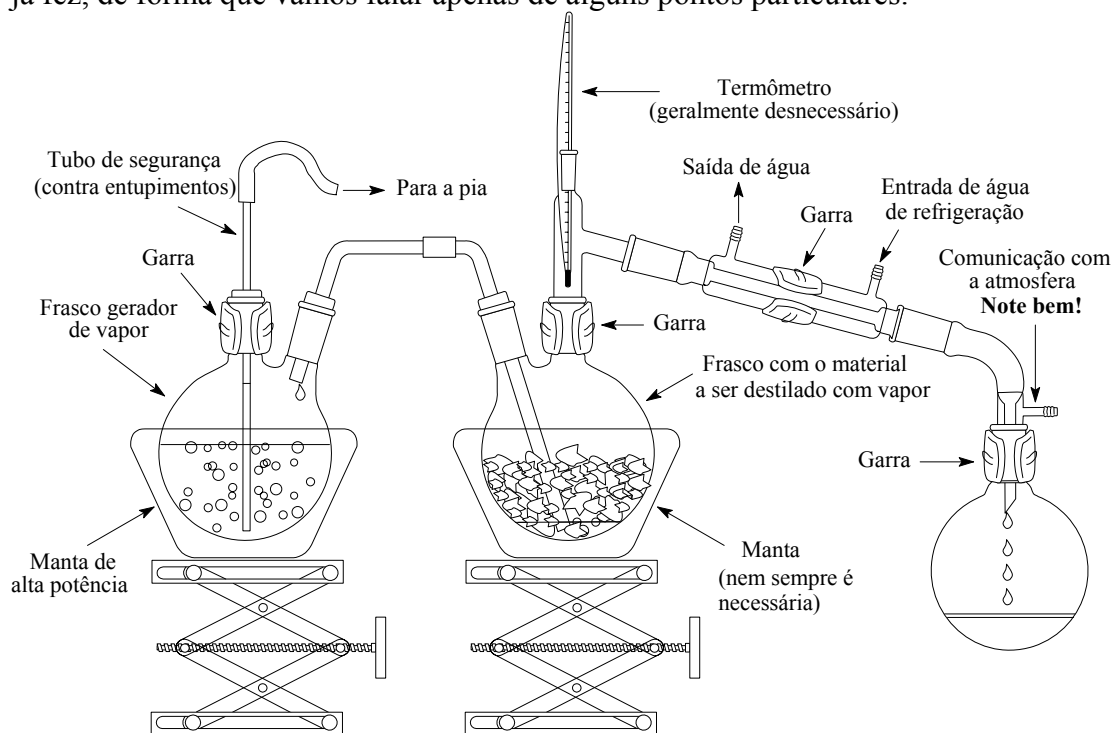


Figura 9.1. Aparelhagem para destilação a vapor pelo método indireto

- O termômetro, por exemplo, é desnecessário, pois não há necessidade de controlar a temperatura do vapor.
- Como já mencionado, é comum que haja necessidade de destilar grande quantidade de água. Se este for o caso, é preciso fazer uma destilação muito rápida para terminar em tempo razoável, e isto requer uma manta de alta potência para gerar o vapor, e um condensador muito eficiente*. Novamente lembramos que este **não** é o caso neste seu experimento, suas destilações não serão demoradas.
- Às vezes ocorre que o vapor sofre muita condensação no balão que contém o material a ser destilado, requerendo então que este também seja aquecido.
- Observe o tubo de segurança no balão gerador de vapor. Se ocorrer entupimento do tubo de saída do vapor, o balão gerador poderia explodir, se não houvesse a saída proporcionada por este tubo. Ele deve ser longo (pois a água sobe por esse tubo até uma altura significativa quando a ebulição está forte) e no seu extremo deve ser ligada uma mangueira de borracha para canalizar a água quente para a pia, caso ocorra entupimento.

No mais, a semelhança com a destilação comum é grande. Você deve ter os mesmos cuidados de observar se o sistema não está fechado, colocar cacos de porcelana no balão gerador de vapor, sempre observar se a manta está fria na hora da montagem, passar água pelo condensador antes de iniciar o aquecimento, etc.

Vale a pena também salientar que os esquemas apresentados são apenas exemplos a serem interpretados, e não modelos fixos e inflexíveis. Não é obrigatório, por exemplo, usar balões de duas bocas com juntas esmerilhadas; pode-se usar balão de uma única boca e sem junta, desde que a rolha seja suficientemente grande para permitir a passagem de dois tubos. Os balões (tanto o gerador de vapor como o que contém o material a ser destilado) também podem ser dos antigos (mas ainda muito utilizados) balões de destilação, que têm um braço lateral saindo de seu pescoço. Utilize o esquema apenas como ponto de partida para planejar sua própria montagem, com o material de que dispuser agora ou no futuro.

Método direto. Veja na figura 9.2 o esquema da aparelhagem a ser utilizada. Ela é bem mais simples do que a anterior, sendo essencialmente a mesma aparelhagem usada para uma destilação simples. Na verdade é até mais simples, porque agora nem precisamos realmente do termômetro.

* Condensador eficiente é aquele que pode resfriar grande quantidade de vapor em pouco tempo; para isso ele deve ser bem longo (80 cm ou mais) (não se iluda com as proporções do esquema da figura 9.1, elas não são reais) e permitir passagem rápida de água de refrigeração. Pode ser necessário conectar dois ou mais condensadores em série para obter alta eficiência.

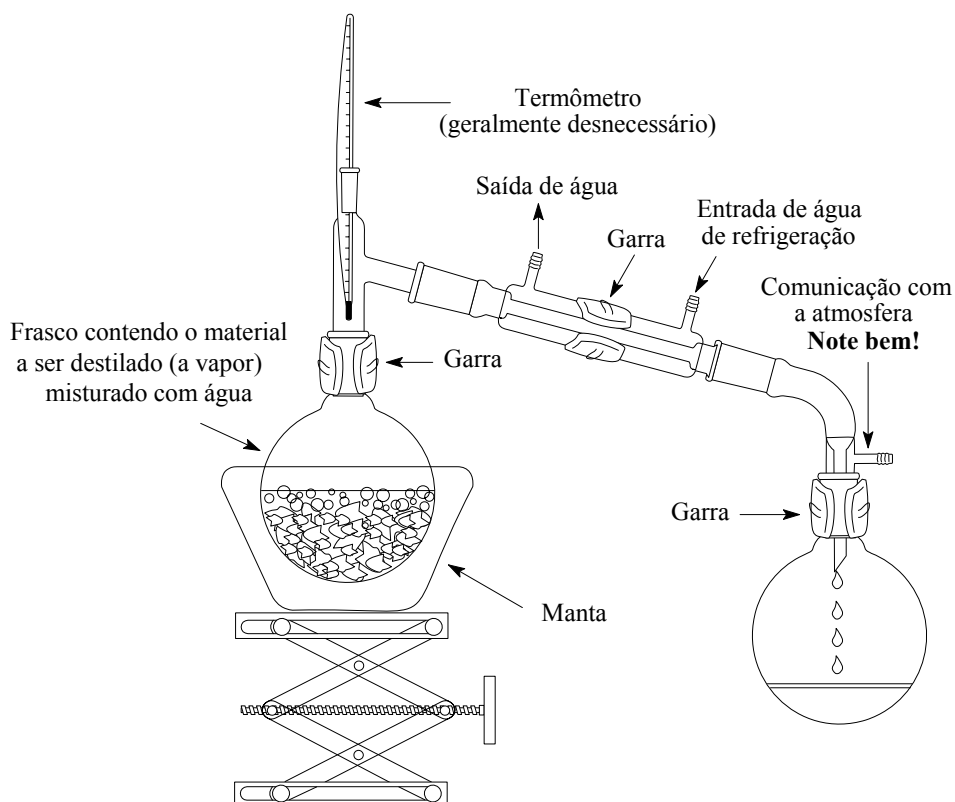
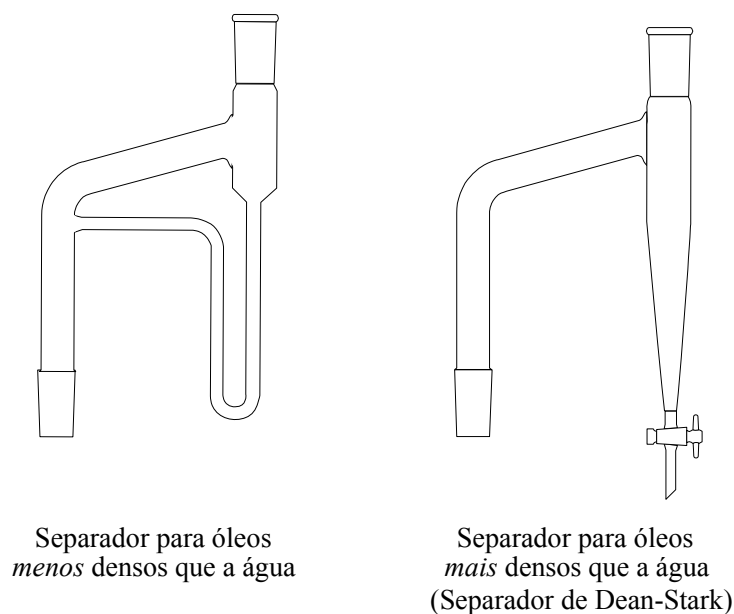


Figura 9.2. Aparelhagem para destilação a vapor pelo método direto

Como você pode ver, este método é bem mais simples e, de um modo geral, não apresenta nenhuma desvantagem sobre o outro, sendo por isso praticamente sempre preferido.

Uso de separadores. Ao destilar com vapor um óleo essencial que se separa facilmente da água, seja ele *mais* ou *menos* denso que a água, podemos fazer a destilação de modo diferente, através do uso de separadores de água (veja figura 9.3).



Separador para óleos
menos densos que a água

Separador para óleos
mais densos que a água
(Separador de Dean-Stark)

Figura 9.3. Separadores de água

Esses separadores são colocados na boca do balão que contém água e o material a ser destilado (veja figura 9.4), e em seu topo colocamos um condensador de *refluxo*. O líquido que destila volta, assim, para o frasco original, mas passando através do separador. Este é construído de tal forma que apenas o líquido *mais denso* pode voltar ao balão, ficando o *menos denso* retido; ou, no caso do separador de dean-stark, essa situação se inverte (o *menos denso* é que volta ao balão, ficando o *mais denso* retido).

Estude bem esses separadores e veja se você consegue compreender como funcionam. Em nosso laboratório utilizamos um separador para líquidos menos densos que foi desenhado por nós e especialmente construído para este curso. Há muitos modelos diferentes, mas todos são baseados nos mesmos princípios.

A destilação com separadores é bem mais simples de ser executada; o óleo concentra-se numa região pequena, facilitando sua coleta no final, e você pode ver com facilidade quando a destilação não mais traz óleo, porque a camada de óleo pára de aumentar. Infelizmente, porém, *só pode ser usada quando os óleos separam-se facilmente da água*. Se você quiser destilar óleo de canela ou de cravo, terá que usar o sistema da figura 9.2. Esses óleos são ligeiramente mais densos que a água, mas não se separam bem: se você tenta usar o separador de Dean-Stark, eles podem formar grandes gotas que ficam flutuando e acabam retornando ao balão.

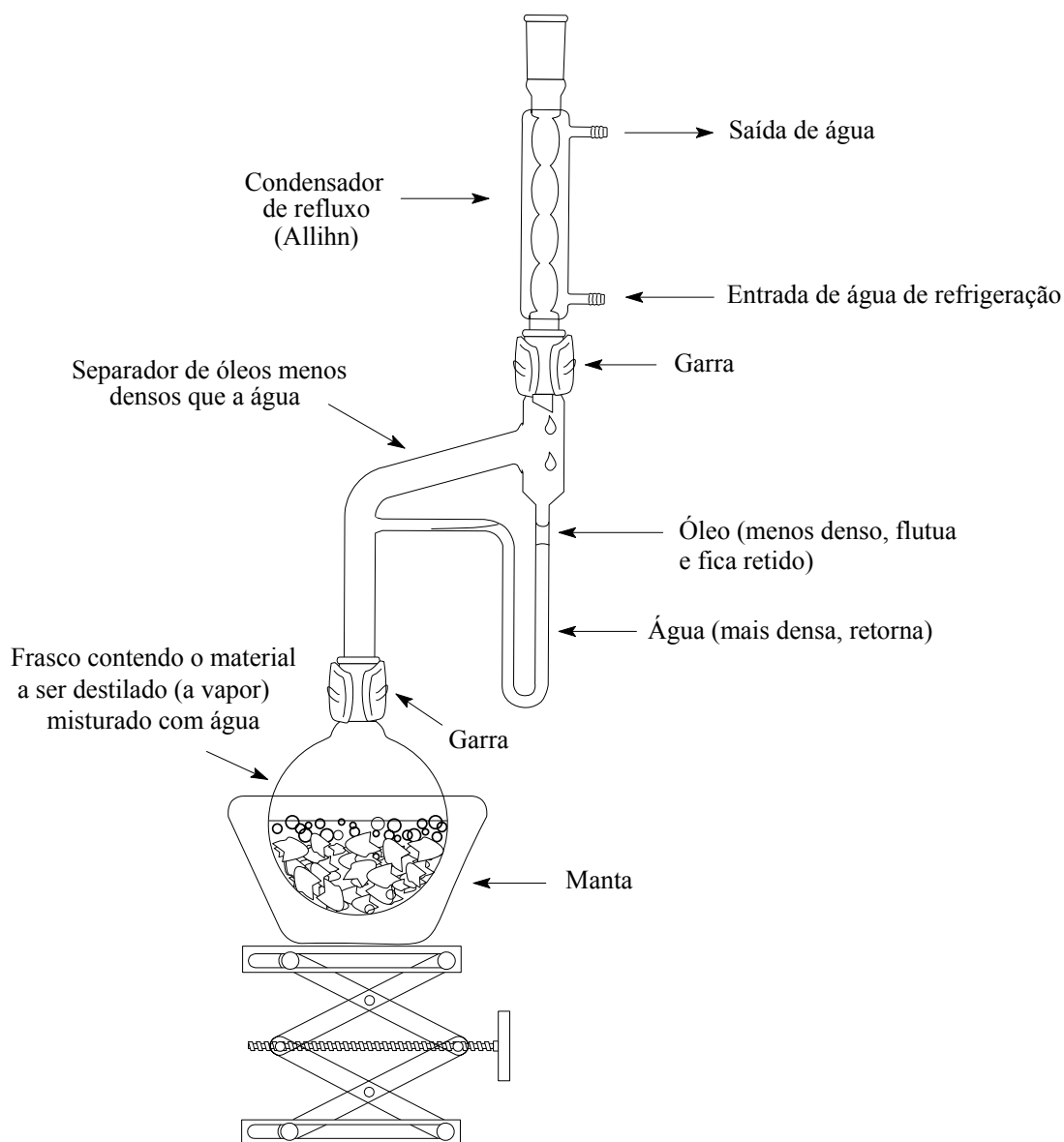


Figura 9.4. Destilação a vapor com separador para óleos menos densos que a água

Extração. Quando você não usa separadores, o óleo é obtido misturado com grande quantidade de água, ficando disperso pelas paredes do frasco coletor e não permitindo que você colete o óleo diretamente. É preciso adicionar um solvente não miscível com a água (éter etílico* é bem conveniente), transferir tudo para um funil de separação (um funil com torneira), agitar bem e separar. A fase etérea assim obtida contém ainda muita água, e deve ser tratada com um secante como o sulfato de magnésio anidro, filtrando depois para retirar o secante e evaporando o solvente. Você aprenderá a fazer extrações em experimento futuro, onde tudo será explicado em maiores detalhes. Se precisar fazer uma extração agora, solicite auxílio do professor ou do monitor.

* Cuidado, éter etílico é muito inflamável.

Escolha do material a ser destilado. Para este experimento, **VOCÊ MESMO DEVERÁ ESCOLHER E TRAZER O MATERIAL DO QUAL DESEJA EXTRAIR O ÓLEO ESSENCIAL.** Os seguintes materiais podem ser destilados com o separador para óleos essenciais menos densos que a água:

- Folhas de eucalipto (escolha uma variedade com cheiro bem forte)
- Folhas de erva-cidreira
- Cascas de laranja
- Cascas de limão
- Cascas de tangerina

Cravo e canela dão grande quantidade de óleo, mas não devem ser destilados com separadores; se quiser extrair esses materiais use o sistema da figura 9.2.

Você pode trazer qualquer material vegetal que você queira para ser extraído. Como, porém, mesmo materiais que tenham cheiro bem forte às vezes dão muito pouco óleo, traga também um dos enumerados acima. Assim, se seu material der pouco óleo, ainda haverá tempo de extrair um daqueles.

As variedades de hortelã que temos por aqui costumam dar muito pouco óleo; recomendamos evitar. Há também algumas variedades de eucalipto que têm muito pouco óleo essencial; se for usar eucalipto, escolha um tipo que tenha cheiro bem forte, que deixe sua mão cheirando forte após esmagar um pedaço de folha.

Um ponto muito importante é a **quantidade** de material que você deve trazer: o material deve ter um volume de $\frac{1}{2}$ a $\frac{3}{4}$ de litro depois de picado. Se for usar cascas de tangerinas, uma meia dúzia (das grandes) é suficiente, mas se for usar cascas de limões, traga pelo menos uma dúzia.

4. Parte experimental

Pique (use tesoura ou outra ferramenta apropriada) o material que for extrair (apenas para que passe facilmente pela boca do balão – não há necessidade de picar muito miudinho, nem há vantagem nisso). Evite fazer pressão sobre o material durante essa operação para evitar perda de óleo essencial.

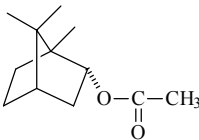
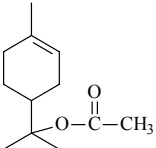
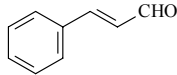
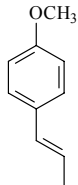
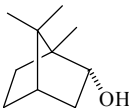
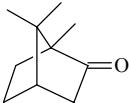
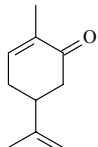
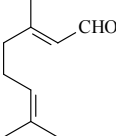
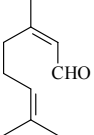
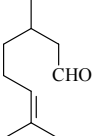
Destilação a vapor. Monte a aparelhagem adequada para seu caso (sempre com balão de 1000 mL). Pese o material vegetal antes de colocá-lo no balão. Faça a destilação normalmente, parando quando não estiver mais destilando óleo.

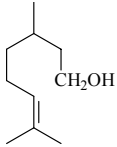
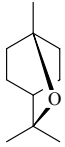
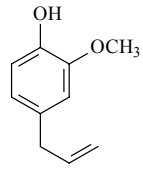
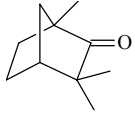
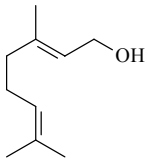
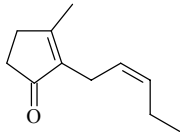
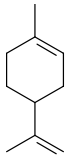
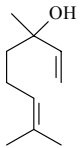
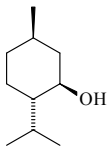
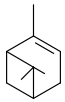
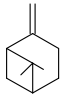
Se estiver usando o separador para óleos menos densos que a água, retire o óleo do coletor, no final, com uma pipeta de Pasteur. Coloque em um vidrinho tarado, pese para determinar o rendimento (em g de óleo por kg de material extraído) e guarde o óleo para utilizar em experimento futuro.

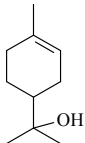
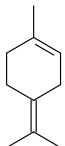
Se você não usou separador, transfira a mistura de água e óleo para um funil de separação, lave o balão várias vezes com pequenas quantidades de éter etílico (Cuidado, inflamável!) (total 50-100 mL), sempre juntando o éter à mistura que está no funil. Peça ajuda ao professor ou ao monitor para completar a extração, secagem do solvente e evaporação. Pese o óleo obtido, determine o rendimento e guarde para usar em experimento futuro.

Apêndice

Tabela 9.3. Algumas fórmulas que podem ser úteis

Acetato de bornila		MM 196,29; d_4^{20} 0,9838 p.e. 760 mmHg 223-224 °C
Acetato de terpinila		MM 196,29; d_4^{20} 0,9659 p.e. 10 mmHg 110-115 °C p.e. 40 mmHg 140 °C
Aldeído cinâmico		MM 132,15; d_4^{20} 1,0497; p.f. -7,5 °C p.e. 1,0 mmHg 76,1 °C; p.e. 100 mmHg 177,7 °C; p.e. 760 mmHg 246,0 °C
Anetol		MM 148,20; d_4^{20} 0,9883 p.e. 763 mmHg 234 °C; p.e. 12 mmHg 115 °C
Borneol		MM 154,25; d_4^{20} 1,011; p.f. 208 °C p.f. racêmico 210,5 °C
Cânfora		MM 152,23; d_4^{20} 0,9484; d_4^{25} 0,992; p.f. 179,8 °C; p.e. 204 °C
Carvona		MM 150,22; d_4^{20} 0,960 p.e. 760 mmHg 230 °C
Citral A (Geranial)		MM 152,23; d_4^{20} 0,8888 p.e. 2,6 mmHg 91-92 °C; p.e. 20 mmHg 118-119 °C
Citral B (Neral)		MM 152,23; d_4^{20} 0,8869 p.e. 2,6 mmHg 91-92 °C; p.e. 20 mmHg 120 °C
Citronelal		MM 154,24; d 0,848-0,856 p.e. 1 mmHg 47 °C; p.e. 760 mmHg 207-208 °C

Citronelol		MM 156,26; d_4^{20} 0,8550 p.e. 10 mmHg 108,4 °C; p.e. 760 mmHg 244,4 °C
Eucaliptol (Cineol)		MM 154,24; d_{25}^{25} 0,921-0,923; p.f. +1,5 °C p.e. 176-177 °C
Eugenol		MM 164,20; d_4^{20} 1,0664; p.f. -9,2 °C p.e. 255 °C
Fenchona		MM 152,23; d_4^{18} 0,948; p.f. 6,1 °C p.e. 760 mmHg 193,5 °C; p.e. 100 mmHg 122 °C p.e. 20 mmHg 82 °C; p.e. 15 mmHg 66 °C
Geraniol		MM 154,24; d_4^{20} 0,8894 p.e. 757 mmHg 230 °C; p.e. 12 mmHg 115 °C
cis-Jasmona		MM 164,25; d_4^{20} 0,9423 p.e. 12 mmHg 78-79 °C
Limoneno		MM 136,24; d_4^{20} 0,8411 p.e. 760 mmHg 178 °C
Linalol		MM 154,25; d_4^{20} 0,8700 p.e. 760 mmHg 198 °C
(-)-Mentol		MM 156,27; p.f. 43 °C p.e. 760 mmHg 216,5 °C
α -Pineno		(Veja tabela 9.6)
β -Pineno		(idem)

α -Terpineol		(idem)
Terpinoleno		(idem)

Propriedades e constituintes principais de algumas essências

- Óleo de anis: d_{25}^{25} 0,978-0,988; 80-90 % anetol.
- Óleo de canela: d_{25}^{25} 1,045-1,063; 80-90 % aldeído cinâmico
- Óleo de cravo: d_{25}^{25} 1,038-1,060; 82-87 % eugenol e isoeugenol
- Óleo de erva-cidreira (*Cymbopogon nardus*): d_{20}^{20} 0,880-0,895.
Constituintes principais: geraniol e citronelal. Composição varia muito, mas esses dois compostos constituem bem mais de 50 % do óleo.
- Óleo de eucalipto: d_{25}^{25} 0,905-0,925; 70-80 % eucaliptol. A espécie *Eucalyptus citriodora* dá origem a um óleo que não contém eucaliptol. O constituinte principal (70 % mínimo) é citronelal. d_{20}^{20} 0,858-0,877.
Há várias espécies diferentes de eucalipto, e a constituição de seus óleos é muito variável.
- Óleo de laranja (da casca): d_{25}^{25} 0,842-0,846; 90 % limoneno.
- Óleo de limão (da casca): d_{25}^{25} 0,849-0,855; 90 % limoneno.
- Óleo de louro (da folha): d_{25}^{25} 0,905-0,929. Constituintes principais: cineol e linalol.
- Óleo de menta (hortelã): d_{25}^{25} ~ 0,8-0,9. Constituintes principais: (-)-mentol e mentona.

Essa tabela é, evidentemente, muito resumida e incompleta. Várias plantas têm muitas espécies e variedades com óleos essenciais de constituição bem diferente. Além disso você deve considerar que um óleo essencial qualquer geralmente é constituído de dezenas (às vezes até centenas) de substâncias diferentes; há alguns constituintes principais (que são os únicos relacionados acima) e depois pequenas quantidades de várias outras substâncias. Para ilustrar isso é dada na tabela 9.4, a seguir, a composição da essência de cravo (flor) (esta **não** é uma composição determinada por análise, mas feita por um perfumista que procurava fazer uma essência artificial com o mesmo cheiro que a flor do cravo), mostrando que muitas substâncias estão envolvidas para constituir uma essência qualquer. Em seguida, na tabela 9.5, é mostrada a composição aproximada da água-de-colônia, que é feita da mistura de várias essências e mais algumas substâncias químicas puras. Considerando quantas substâncias diferentes existe em cada essência, você pode imaginar o número de substâncias que normalmente compõem um perfume como a água-de-colônia. Todos os perfumes e aromas são misturas muito complexas.

Tabela 9.4. Composição da essência de cravo de jardim (flor)

<i>Substância</i>	<i>%</i>
Eugenol	30
Isoeugenol	20
Benzilisoegenol	10
Éter metílico de isoeugenol	6
Heliotropina	6
Terpineol	4
2-Feniletanol	3
Fenilacetato de isobutila	3
Hidroxicitronelal	3
Salicilato de amila	3
Metilionona	2,5
alfa-Ionona	2
Geraniol	2
Rodinol	2
Vanilina	2
Anisaldeído	1
Aldeído hidrocínâmico	0,5

Tabela 9.5. Água-de-colônia

<i>Componente</i>	<i>%</i>
Essência de bergamota (um tipo de tangerina)	25
Essência de limão	24
Essência de neroli (flor de laranjeira)	15
Essência de laranja amarga	13
Essência de laranja doce	5
Essência de lima	5
Essência de lavanda	3
Resina de benjoim	3
Benzilisoegenol	2,5
Essência de gerânio	1
Nerol	1
Acetato de benzila	0,5
Acetato de eugenila	0,5
Essência de rosas	0,5
Essência de tomilho	0,5
Hidroxicitronelal	0,5

Tabela 9.6. Pressão de vapor de vários compostos orgânicos

Substância	Faixa (°C)	Pressão de Vapor a 100 °C (mmHg)					
		A	B	C	p.e. (°C)	MM	
Acetato de benzila	46-156	8,45705	2623,206	259,067	214	150,18	14,2
Acetato de ciclo-hexila	95-172	7,97586	2167,99	252,30	173	142,20	66,4
Acetato de terpinila	37-150	6,44346	1377,27	143,85		196,29	6,2
Álcool fenchílico	59-200	5,693	797,6	84,6		154,25	23,6
Álcool-diacetona	28-115	8,50242	2400,56	263,79	168	166,16	80,1
Anilina	102-185	7,32010	1731,515	206,049	184	93,13	46,0
Benzofenona	48-202	7,34966	2331,4	195,0	305	182,22	0,280
Benzonitrila	liq	6,74631	1436,72	181,0	191	103,12	43,0
Bromobenzeno	56-154	6,86064	1438,817	205,441	155	157,02	141
Bromociclo-hexano	68-260	6,97980	1572,19	217,38	166	163,06	106
2-Cloroanilina	20-108	7,56265	1998,6	220,0	209	127,57	20,8
N-Cloroanilina	61-125	3,03767	171,35	-14,99		127,57	10,5
1,2-Dibromobenzeno	20-117	7,50128	2093,7	230		235,92	14,3
Dodecano	91-247	6,99795	1639,27	181,84	216	170,41	15,2
1-Dodeceno	89-244	6,97607	1621,11	182,45	213	168,32	17,2
m-Etilacetofenona	19-143	3,7672	708,05	182,6		148,20	18,3
2-Etilfenol	86-208	7,8003	2140,4	227	197	122,17	18,0
1-Heptanol	60-176	6,64767	1140,64	126,56	176	116,20	41,0
1-Hexadecanol	50-103	7,2817	1909,7	128,1	344	242,45	0,0812
Iodobenzeno	20-188	7,0119	1640,1	208,8	188	204,01	50,2
1-Octanol	70-195	6,83790	1310,62	136,05	195	130,23	19,3
α-Pineno	19-156	6,8525	1446,4	208,0	156	136,24	143
β-Pineno	19-166	6,8984	1511,7	210,2	166	136,24	106
α-Terpineol	84-217	8,1412	2479,4	253,7	218	154,25	13,5
Terpinoleno	40-179	7,169	1706	211		136,24	48,2
Tetralina	94-206	7,07055	1741,30	208,26	208	132,21	26,4

Experimento 10

Extração com Solventes e Sublimação

Conteúdo

1. Introdução
2. Extração com solventes e lavagem
 - Misturas sólidas
 - Misturas líquidas
 - Extração contínua líquido-líquido
 - Misturas gasosas
 - Extração com solventes quimicamente ativos
 - Separação por diferença de acidez
3. Sublimação
 - Aparelhagem para sublimação
4. Parte experimental

1. Introdução

A essa altura de seu curso você já deve ter tomado consciência da importância dos métodos de separação de misturas e purificação. É comum que um químico dedique a maior parte de seu trabalho experimental à tarefa de isolar e purificar substâncias, mesmo quando seu objetivo principal seja, por exemplo, sintetizar produtos químicos. Em experimentos anteriores já estudamos recristalização, destilação e destilação a vapor. Vamos agora estudar mais dois métodos, a extração com solventes e a sublimação, e no próximo experimento estudaremos ainda a cromatografia.

2. Extração com solventes e lavagem. Neste processo fazemos uso das diferenças de solubilidade das substâncias, nos vários solventes, para separá-las umas das outras. Um exemplo simples seria uma mistura sólida de sal e areia; sabemos que o sal é solúvel em água e a areia não, então podemos juntar água à mistura, agitar e filtrar; o sal passa dissolvido na água, enquanto a areia fica retida no funil. Considere agora uma curiosa questão de terminologia:

1. Se nosso objetivo era de obter *sal* isento de areia, chamamos o processo de extração com solvente (o solvente dissolve o produto em que estamos interessados);
2. Se, por outro lado, nosso objetivo fosse de obter *areia* isenta de sal, chamaríamos o mesmo processo de lavagem

Você já executou, em experimentos anteriores, alguma “lavagem”?

Considerando o que foi dito acima, você acha que o ato de “fazer café” é a execução de um processo de extração com solvente ou lavagem? E o processo de colocar as sementes cruas de tremoço em água durante vários dias, trocando ocasionalmente a água, para “tirar o amargo” das sementes antes de cozinhá-las?

Podemos aplicar o método de *extração com solventes*, ou o método de *lavagem*, a misturas sólidas, líquidas ou gasosas.

Misturas sólidas. É o caso dos exemplos vistos acima, onde você viu também que podemos executar o processo com o solvente frio ou aquecido. Quando o material solúvel se dissolve rapidamente no solvente, o processo é executado tratando o sólido com o solvente, agitando e filtrando. Se a dissolução é lenta, podemos optar por ter

paciência e esperar várias horas (ou dias, como fazemos com os tremoços), ou podemos também usar o extrator de Soxhlet, veja figura 10.1.

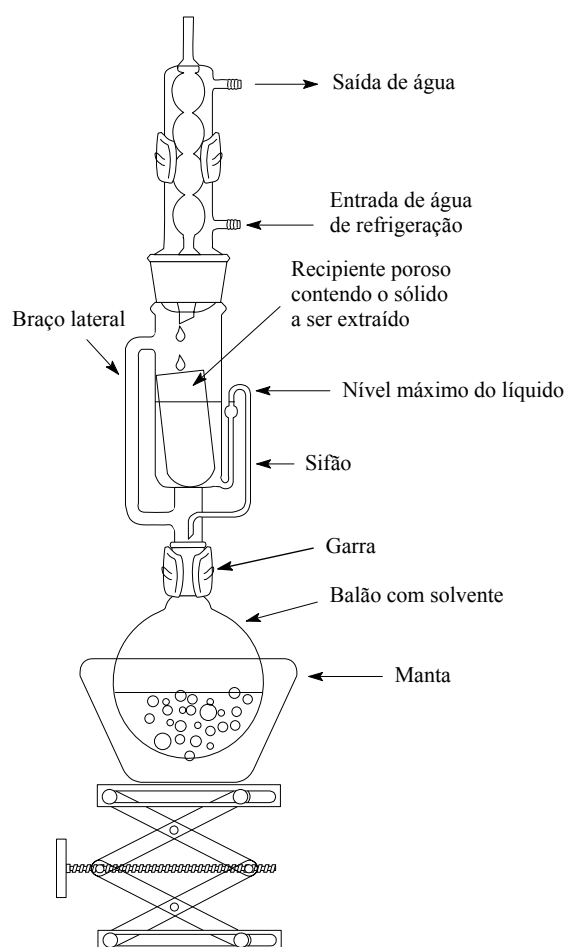


Figura 10.1. Extrator de Soxhlet*

Esse extrator é muito eficiente para extrair substâncias *não voláteis* de misturas sólidas. O solvente é colocado no balão e aquecido; transforma-se em vapor, passa pelo braço lateral do extrator e condensa-se no condensador de refluxo, pingando sobre a mistura sólida a ser extraída; esta encontra-se encapsulada em um recipiente poroso, que realiza a filtração simultaneamente. O solvente acumula-se no reservatório até atingir o nível da curva do sifão, quando então é todo sifonado de volta para o balão, carregando o material extraído; como este material não é volátil, fica no balão enquanto o solvente reinicia o processo.

Misturas líquidas. Para extrair com solvente uma mistura líquida é necessário, naturalmente, usar um solvente que não seja miscível com o líquido da mistura. Temos assim a formação de duas fases líquidas, por exemplo uma fase aquosa e uma fase etérea. Um soluto qualquer, que esteja nesse sistema, distribui-se entre as duas

* Este desenho foi feito de forma a facilitar a compreensão do funcionamento. Como o sifão é feito de vidro fino e frágil, normalmente os vidreiros o colocam *sob* o braço lateral, e virado de forma a ficar o mais encostado possível no corpo do extrator.

fases líquidas. No equilíbrio* a relação das concentrações do soluto nas duas fases é aproximadamente constante (para uma dada temperatura), independentemente da concentração total. Esta relação, designada como *coeficiente de distribuição*, ou *coeficiente de partição*, é aproximadamente igual à relação das solubilidades do soluto nos dois solventes.

Sabendo disso você pode facilmente concluir que a extração com solvente, em geral, **não** retira **todo** o soluto da mistura original, deixando um resíduo maior ou menor conforme o coeficiente de partição. Também é bastante intuitivo que fazendo várias extrações conseguiremos extrair muito mais soluto do que fazendo uma só. Na segunda extração, por exemplo, o soluto que tinha sobrado na fase líquida (aquosa, por exemplo) como resíduo da primeira extração torna a distribuir-se entre as duas fases, com o mesmo coeficiente de partição, sendo então extraída uma quantidade adicional de soluto. Outro aspecto que se compreende bem somente com a intuição é que retiraremos *mais soluto* se usarmos um *volume maior* de solvente.

Há uma característica dessas extrações, entretanto, que é muito útil e não é tão fácil de compreender. Se tivermos um soluto qualquer dissolvido em, digamos, 100 mL de água, e dispusermos apenas de 100 mL de éter etílico** para fazer a extração, como seria melhor proceder? Fazer uma extração *única*, juntando os 100 mL de éter de uma vez e separando, ou fazer *duas* extrações, cada uma com 50 mL de éter?

A resposta não vem intuitivamente, é preciso fazer um estudo quantitativo (matemático) para concluir corretamente. Vamos dar apenas um exemplo numérico, para simplificar ao máximo.

Vamos dizer que os solventes e as quantidades são aquelas mencionadas acima: 100 mL de água e 100 mL de éter, que poderá ser usado todo em uma única extração ou dividido em duas porções de 50 mL cada, fazendo assim duas extrações. Originalmente temos uma massa m_0 de um único soluto dissolvido na água; para esse soluto e esse sistema de solventes o coeficiente de partição é 3, isto é, a relação das concentrações (no equilíbrio) no éter (c_e) e na água (c_a) é $K = \frac{c_e}{c_a} = 3$.

1º caso – extração única: colocando 100 mL de éter sobre a solução aquosa e agitando bem para atingir o equilíbrio, após a separação em duas camadas teremos a seguinte situação: a relação das concentrações do soluto na camada etérea e na camada aquosa é 3:1 (determinada pelo coeficiente de partição K); como as duas camadas têm o mesmo volume (100 mL cada), a relação das *quantidades* (massa) do soluto em cada camada também é 3:1, isto é, $\frac{3}{4}$ do soluto estará no éter e $\frac{1}{4}$ do soluto permanecerá na água. Observe a figura 10.2 para compreender melhor.

* Para um sistema assim atingir o estado de equilíbrio seria necessário um tempo muito grande se não fosse usada alguma forma de agitação. Devemos sempre agitar vigorosamente para obter uma situação de equilíbrio em tempo razoável.

** Éter etílico (quando você for usar essa substância, cuide de mantê-la longe do fogo ou qualquer iniciador de incêndio, como faíscas elétricas, pois ela é **muito inflamável!**) é comumente chamado, abreviadamente, de *éter* apenas; vamos usar aqui essa abreviação várias vezes para simplificar o texto.

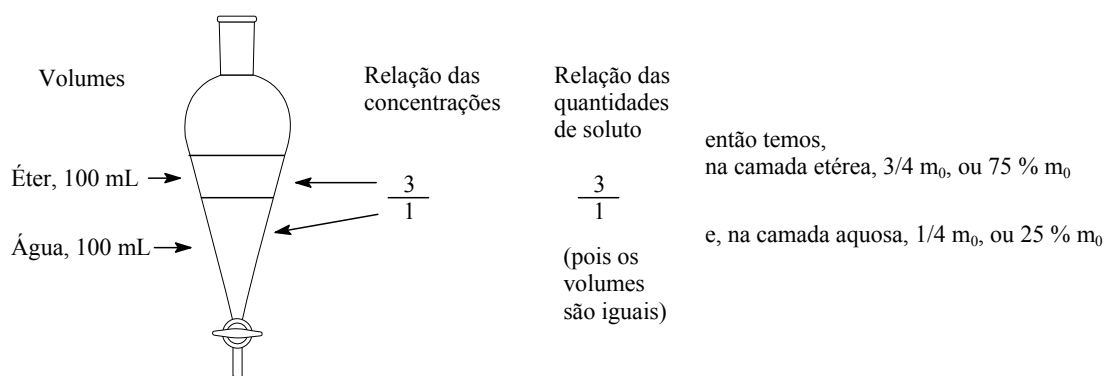


Figura 10.2. 1º caso: 1 única extração, com 100 mL de éter

O resultado final é que, com uma única extração usando 100 mL de éter, conseguimos extrair apenas 75 % do soluto que havia na água, permanecendo os restantes 25 % ainda na camada aquosa.

2º caso: 2 extrações, com 50 mL de éter cada uma. Colocando 50 mL de éter sobre a solução aquosa original (contendo m_0 gramas do soluto em 100 mL de água) e agitando bem para atingir o equilíbrio, teremos: a relação das *concentrações* do soluto na camada etérea e na camada aquosa continua a ser, como no caso anterior, de 3:1 (determinada pelo valor de K), mas agora as duas camadas têm volumes diferentes, de maneira que a relação das *quantidades* (massa) de soluto em cada camada é também diferente. Estude a figura 10.3 e veja se você consegue compreender que agora o éter extraiu 60 % do soluto que havia inicialmente na água.

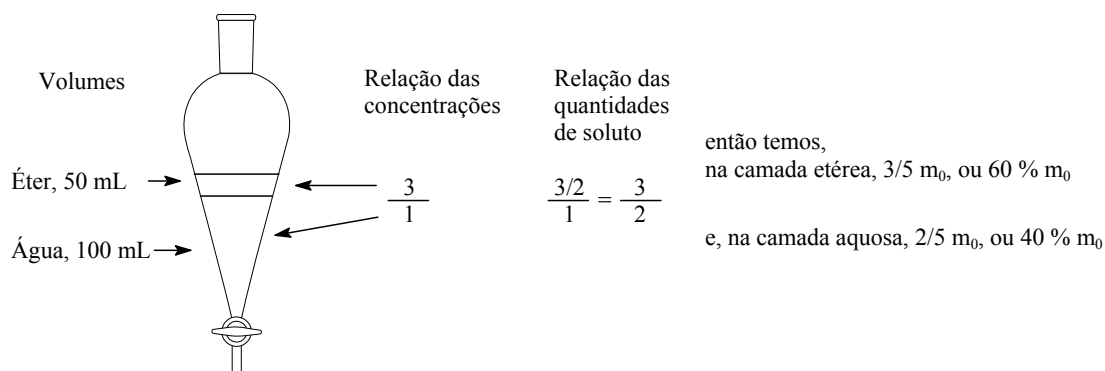


Figura 10.3. 2º caso: primeira (de 2) extração com 50 mL de éter

Separando as duas camadas, teremos agora uma camada aquosa contendo $\frac{2}{5}$ de m_0 de soluto. É fácil compreender que, se adicionarmos 50 mL de éter a essa camada, o soluto se distribuirá como ocorreu na primeira extração, 60 % na camada etérea e 40 % na camada aquosa; o total de soluto, porém, é agora $\frac{2}{5} m_0$, de forma que teremos na camada etérea 24 % da quantidade original (m_0) de soluto, veja figura 10.4.

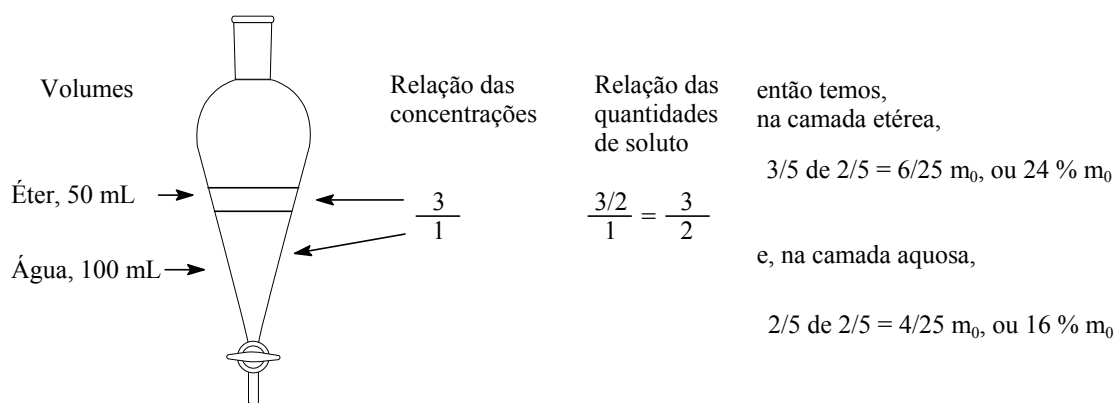


Figura 10.4. 2º caso: segunda (de 2) extração com 50 mL de éter

Dessa maneira, com 2 extrações conseguimos extrair 60 % do soluto na primeira e 24 % (do total) na segunda, resultando em uma extração de $60 + 24 = 84$ % do total do soluto.

Resumindo: extraído a solução aquosa com apenas 1 porção de 100 mL de éter etílico, extraímos 75 % do soluto; dividindo o éter em 2 porções de 50 mL e extraído 2 vezes, retiramos 84 % do soluto. A vantagem fica assim bem evidente.

Não devemos, porém, cair na tentação de aumentar indefinidamente o número de extrações para obter melhores resultados. Se dividirmos o éter agora em 3 frações de 33,3 mL ou em 4 frações de 25 mL, o acréscimo em quantidade de produto extraído vai ficando cada vez menos significativo. O gráfico da figura 10.5 ajudará você a avaliar melhor a situação.

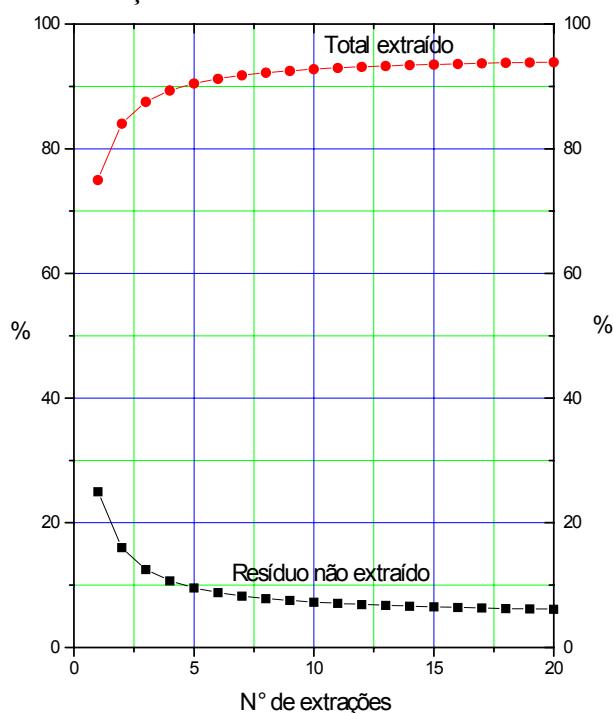


Figura 10.5. Resultados de extrações múltiplas

Calculado para $K = 3$ e para volume *total* do solvente de extração igual ao volume da mistura líquida extraída

Em geral limitamos o número de extrações a 4 ou 5 por razões práticas. Imagine as complicações que você teria que enfrentar, no caso acima, ao tentar dividir o éter em 50 frações de 2 mL cada uma e fazer 50 extrações. É impraticável.

Quando o coeficiente de partição é menor ainda que 3 (3 é o valor para o caso estudado acima) a eficiência da extração pode cair muito; nessas circunstâncias torna-se mais vantajoso utilizar o sistema de extração contínua.

Extração contínua líquido-líquido. Este processo, realizado com o equipamento esquematizado na figura 10.6, é útil quando temos que extrair um soluto *não volátil* de uma mistura líquida (por exemplo, aquosa) e o coeficiente de partição com o solvente de que dispomos (por exemplo, éter) não é muito favorável.

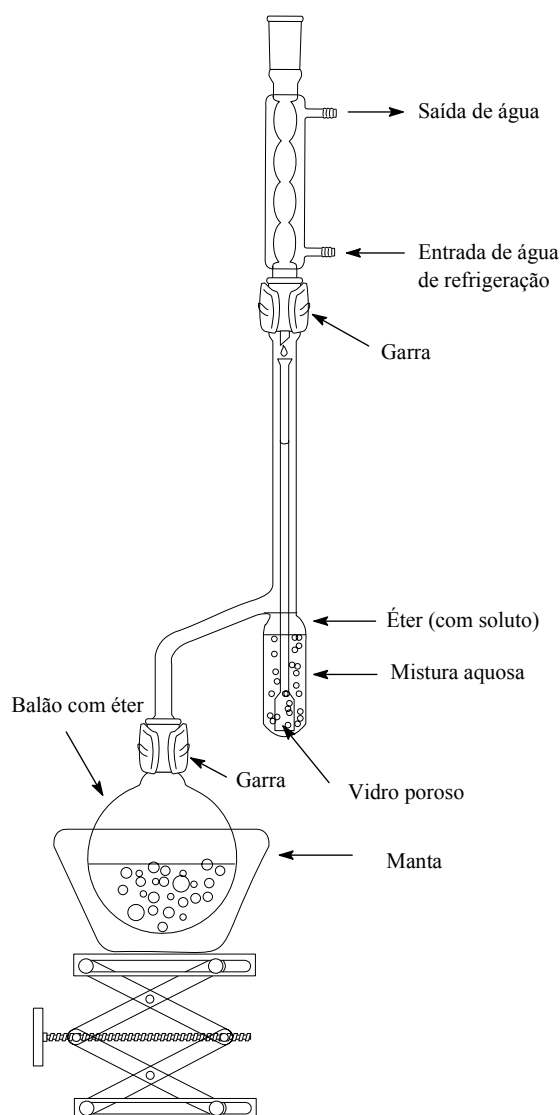


Figura 10.6. Extrator líquido-líquido

Para poder usar este equipamento, o solvente para extração tem que ser *menos denso* do que o líquido a ser extraído. Vamos usar o exemplo do éter com água para simplificar a explicação.

O éter é colocado no balão e aquecido para transformar-se em vapor e condensar-se no condensador de refluxo, pingando no interior do tubo comprido que

tem uma ponta, em baixo, de vidro poroso. O solvente passa pelo vidro poroso, saindo em pequenas gotas no interior da solução aquosa; como o éter é menos denso do que a água, as gotas de éter movem-se para cima, dissolvendo uma parte do soluto. Quando a camada superior etérea atinge o nível do tubo, começa a escorrer de volta para o balão; ali, o soluto, *não volátil*, fica retido, enquanto o éter torna a evaporar e recomeça o ciclo. Este aparelho pode ser deixado funcionando durante horas ou dias, promovendo uma extração muito eficiente mesmo em casos bem desfavoráveis.

Misturas gasosas. Gases raramente têm grandes diferenças de solubilidade em solventes líquidos para permitir separação dessa forma. Em geral, para misturas gasosas, usamos solventes quimicamente ativos, veja adiante. Vamos dar apenas um exemplo para que você compreenda o processo que, na verdade, é essencialmente o mesmo quando se usa solvente quimicamente ativo.

O nitrogênio é freqüentemente usado em laboratório para fazer uma atmosfera inerte no interior de sistemas onde vão ser processadas certas transformações químicas. Na maior parte dos casos, para esta finalidade o nitrogênio precisa estar muito *seco* (isento de água), e o nitrogênio comum dos cilindros de gases contém uma quantidade de vapor de água que o torna inaceitável para esse uso. O procedimento adotado em muitos laboratórios consiste em fazer o nitrogênio, proveniente do cilindro, borbulhar em ácido sulfúrico concentrado; o vapor de água é muito solúvel no ácido sulfúrico e fica retido, enquanto o nitrogênio é pouco solúvel, logo satura a solução e passa livremente.

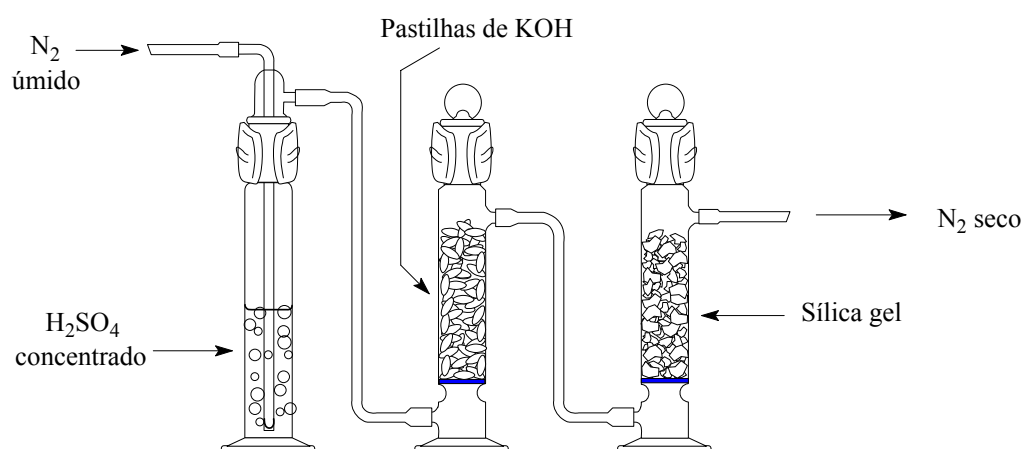


Figura 10.7. Secagem de nitrogênio

A aparelhagem efetivamente utilizada, esquematizada na figura 10.7, é um pouco mais complicada porque o gás, ao borbulhar no ácido sulfúrico, acaba arrastando uma pequena quantidade de ácido na forma de névoa (é uma quantidade muito pequena de ácido, mas pode prejudicar certas reações muito sensíveis); passa-se então o gás através de KOH sólido (que retém o ácido, mas forma um pouquinho de água) e através de sílica gel para completar a secagem.

Extração com solventes quimicamente ativos. “Solvente quimicamente ativo” é uma expressão usada para designar um solvente ou uma mistura de solvente com alguma outra substância que tem a propriedade de reagir quimicamente com um

composto que se quer extrair, transformando-o em algo solúvel no solvente. Se você tiver, por exemplo, uma mistura de ácido benzóico e naftaleno, como você faria para separar essas substâncias uma da outra? É bem simples: basta dissolver a mistura em éter (ambos os componentes são solúveis em éter) e agitar essa solução etérea com uma solução aquosa de hidróxido, carbonato ou bicarbonato de sódio. Qualquer desses três compostos inorgânicos reagirá com o ácido benzóico, formando o sal benzoato de sódio, que é muito solúvel em água e insolúvel em éter; o naftaleno, insolúvel em água, ficará na fase etérea, enquanto o ácido benzóico passará para a fase aquosa (na forma de sal). Neste processo, dizemos que a solução aquosa de hidróxido de sódio é um “solvente quimicamente ativo”, capaz de extrair ácidos contidos em soluções de solventes orgânicos (mas extraíndo *após* fazer uma transformação química).

Da mesma forma que usamos soluções de bases para extrair ácidos, podemos usar soluções de ácidos para extrair bases, soluções de oxidantes para extrair redutores, soluções de redutores para extrair oxidantes, soluções de agentes complexantes para extrair íons metálicos, soluções de íons metálicos para extrair agentes complexantes, etc. etc. etc.

O processo pode ser usado para qualquer das extrações vistas anteriormente, de misturas sólidas, líquidas ou gasosas.

Neste experimento você vai utilizar solventes quimicamente ativos para separar β -naftol de ácido benzóico. Ambos os compostos têm propriedades ácidas e, para separá-los, vamos fazer uso da *diferença de acidez* que existe entre os dois.

Agitando uma solução etérea da mistura com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio, apenas o ácido benzóico será convertido em sal e passará para a fase aquosa. A solução de bicarbonato de sódio não é suficientemente alcalina para converter o β -naftol (um fenol) ao sal correspondente, e assim a separação já foi efetuada. Removendo a fase aquosa e tratando a solução etérea com solução aquosa de hidróxido de sódio, teremos agora a extração do fenol na forma de sal solúvel em água.

Para verificar se ocorreu efetivamente uma separação você tratará os materiais obtidos com soluções reagentes que produzem cores definidas com essas substâncias:

- a) Tratamento com solução contendo ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) e cloreto férrico: o ferricianeto de potássio pode oxidar fenóis, sendo reduzido a ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$) o qual, na presença de $FeCl_3$, forma *azul da prússia*, cuja fórmula* é $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Assim o β -naftol, tratado com essa solução, dará origem a intensa cor azul, mas o ácido benzóico não.
- b) Tratamento com solução de *vermelho congo*. Este é um indicador ácido-base, que dará uma cor azul com ácido benzóico, mas permanecerá inalterado (vermelho) com β -naftol.

* O azul da prússia tem natureza polimérica (que o torna insolúvel), e conforme as condições em que se forma, pode apresentar-se em partículas muito pequenas e pode absorver potássio durante a precipitação; alguns autores dão $KFe_2(CN)_6$ como fórmula para o azul da prússia feito nessas condições. Para este nosso experimento, não importa se o azul da prússia absorveu ou não potássio durante a precipitação, pois qualquer das formas tem intensa cor azul, e o que queremos é apenas ver a cor, para saber se houve oxidação de algum fenol.

Separação por diferença de acidez. Para compreender melhor como é possível separar β -naftol de ácido benzóico pelo processo descrito acima, vamos examinar em mais detalhes as reações que ocorrem, fazendo alguns cálculos simplificados.

Se tivermos dois ácidos (HA e HB) de diferentes constantes de dissociação (K_1 e K_2 , respectivamente), teremos, para cada ácido dissolvido separadamente em água:



O que ocorre se tratarmos, agora, o primeiro ácido (HA) com a *base conjugada* do segundo ácido (B^-) (em solução aquosa, naturalmente)? Ocorrerá, evidentemente, o equilíbrio esquematizado abaixo, cuja constante de equilíbrio, K , terá o valor definido pela expressão escrita ao lado da equação química:



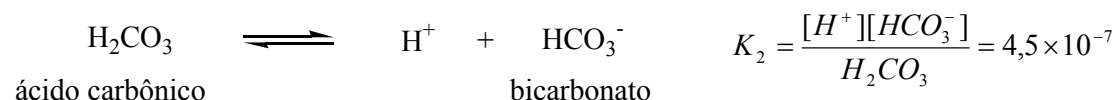
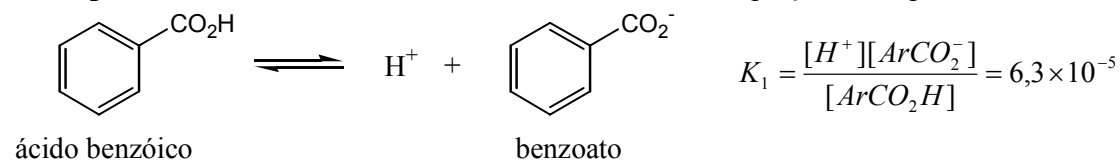
O valor da constante de equilíbrio K nos dirá qual a *posição* assumida pela reação no equilíbrio: se K for maior que 1, o equilíbrio estará deslocado para a *direita* (na equação (3)) (isto é, no equilíbrio as concentrações de HB e de A^- serão maiores do que as concentrações de HA e de B^-); se K for menor que 1, o equilíbrio estará deslocado para a *esquerda*. Além disso, quanto mais distante de 1 estiver o valor de K , mais deslocado estará o equilíbrio (no sentido correspondente).

É fácil ver que K pode ser obtido dividindo K_1 por K_2 (imagine concentrações equivalentes nas três equações químicas, para não complicar o raciocínio):

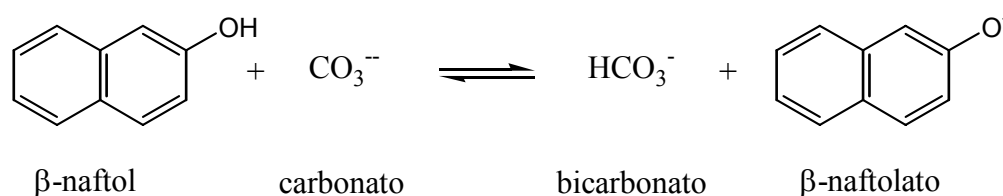
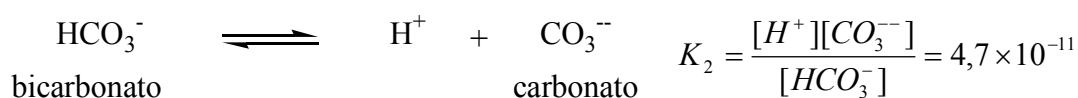
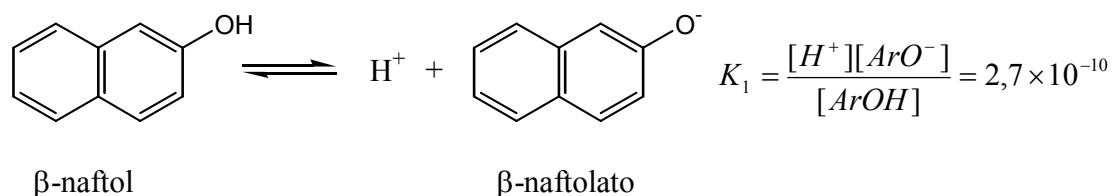
$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

Assim, conhecendo K_1 e K_2 , podemos prever em que sentido estará deslocado o equilíbrio da equação (3), e de “quanto” será esse deslocamento.

Exemplo 1: ácido benzóico + bicarbonato de sódio. As equações em questão serão:



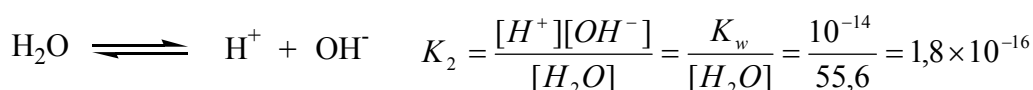
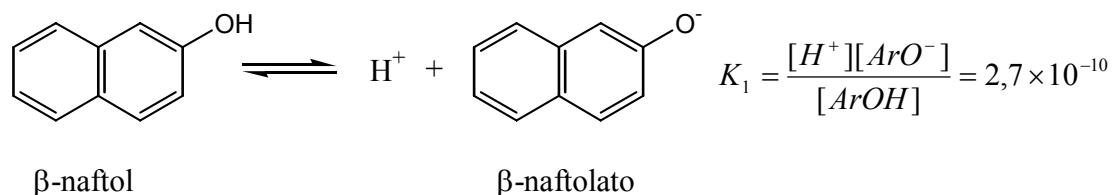
Exemplo 3: β -naftol + carbonato de sódio. E se usássemos carbonato de sódio ao invés de bicarbonato? Conseguiríamos separar o ácido benzóico do β -naftol? Agora estará em jogo a *segunda* constante de dissociação do ácido carbônico, que vale $4,7 \times 10^{-11}$ e é, portanto, bem menor do que a primeira, mostrando que o carbonato de sódio é bem mais básico do que o bicarbonato. As equações serão:

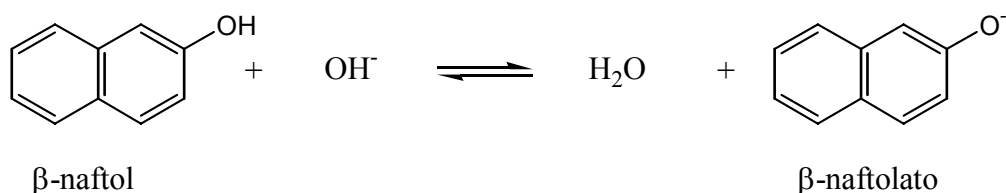


$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}][\text{CO}_3^{--}]} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{2,7 \times 10^{-10}}{4,7 \times 10^{-11}} = 5,74$$

Sendo $K > 1$, vemos que boa parte do β -naftol seria extraída junto com o ácido benzóico, não ocorrendo assim uma boa separação. Por outro lado, o carbonato também não serviria bem para extrair o β -naftol da fase etérea *após remoção do ácido benzóico com bicarbonato*, porque o valor de K não é muito alto, significando que poderia ficar um resíduo considerável de β -naftol sem extrair.

Exemplo 4: β -naftol + hidróxido de sódio. Este caso é um pouco diferente, porque hidróxido de sódio é uma base forte, “totalmente” ionizada; o íon OH^- é quem reage, e ao reagir com um ácido ele se transforma em água. A *água*, portanto, é o “ácido” que devemos considerar para nossos cálculos:





$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}][\text{OH}^-]} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{2,7 \times 10^{-10}}{1,8 \times 10^{-16}} = 1,5 \times 10^6$$

A extração será, portanto, muito eficiente, com o equilíbrio deslocado fortemente para a direita*.

3. Sublimação.

O termo sublimação refere-se à mudança direta do estado sólido para o estado vapor, através do aquecimento, sem passar pelo estado líquido; e à mudança direta do estado vapor para o sólido pelo resfriamento.

Na prática, quando aquecida uma substância pode primeiro fundir e depois transformar-se em vapor, mas pelo resfriamento pode passar diretamente do estado vapor para o sólido. Este processo também é chamado de sublimação.

O processo de sublimação é usado na purificação de compostos e geralmente resulta em produtos com elevada pureza.

Para compreender o processo de sublimação é conveniente examinar o gráfico apresentado abaixo (figura 10.8), chamado de *diagrama de estado* para uma determinada substância.

* Se considerarmos que $[\text{H}_2\text{O}]$ (em *soluções aquosas diluídas*) é constante (aproximadamente igual a 55,6 moles/L), podemos calcular um valor de constante de equilíbrio $K' = K / 55,6 = 2,7 \times 10^4$, que traduz de forma mais clara o verdadeiro equilíbrio que ocorre (sem um aumento artificial da constante de equilíbrio pela multiplicação pela concentração da água que, afinal, é constante e independente do que está acontecendo neste equilíbrio em particular):

$$K' = \frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K}{55,6} = \frac{[\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}][\text{OH}^-]} = 2,7 \times 10^4$$

Este valor, bem menor que o anterior, ainda é bem grande, mostrando que a extração é realmente muito eficiente.

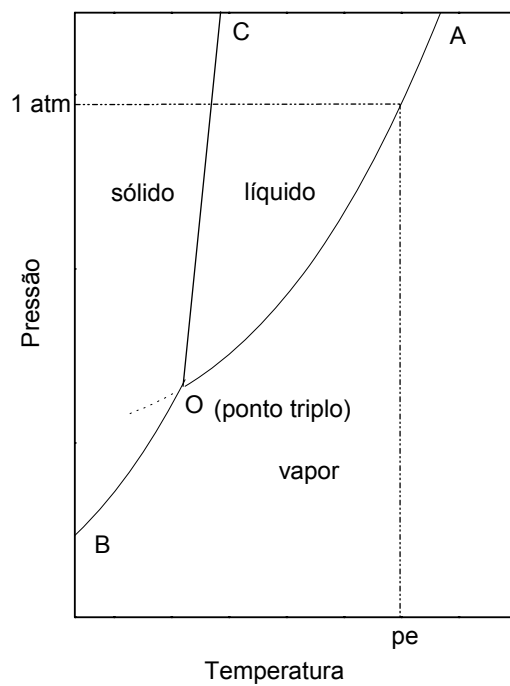


Figura 10.8. Diagrama de estado (com ponto triplo)

Nesse gráfico:

OA: é a curva de pressão de vapor do líquido;

OB: é a curva de pressão de vapor do sólido;

OC: é a curva do ponto de fusão*;

O: é o ponto triplo.

As linhas do gráfico representam os estados de equilíbrio entre fases. Em um sistema fechado e sem aplicar pressão externa, o sistema se localizará espontaneamente sobre OB ou OA, dependendo da temperatura. Ao aplicar pressão externa, nesse sistema fechado, o sistema pode ser levado para qualquer ponto do gráfico, transformando-se em sólido, líquido ou vapor conforme a combinação de pressão e temperatura.

Um ponto importante para a compreensão desses fenômenos é que *em um sistema aberto*, sujeito à pressão atmosférica, os estados líquido e sólido estão efetivamente sujeitos a essa pressão (atmosférica), mas o estado vapor não; o que conta, para o estado vapor, é a *pressão parcial do vapor* na atmosfera que está sendo considerada.

Suponhamos, por exemplo, que você coloque a substância do gráfico em uma cápsula de porcelana coberta com um vidro de relógio, e aqueça a cápsula com um bico de bunsen e resfrie o vidro de relógio com gelo. Trata-se de um sistema aberto, sujeito à pressão de 1 atmosfera (para os estados sólido e líquido).

Se o composto for aquecido à temperatura T_1 (observe a figura 10.9), ele não se fundirá; se a pressão de vapor do sólido nessa temperatura (P_{VST1}) for razoavelmente elevada, poderá formar-se uma quantidade razoável de vapor na atmosfera interna do equipamento, podendo em algum momento atingir a pressão parcial P_2 (um valor qualquer que escolhermos arbitrariamente); a parte dessa atmosfera que entrar em contato com o vidro de relógio (que está a 0°C) será resfriada e o vapor se transformará diretamente em sólido.

* Na maior parte dos casos, em pressões não muito elevadas, o ponto de fusão varia bem pouco com a pressão, de forma que a curva OC aparece como uma reta quase vertical.

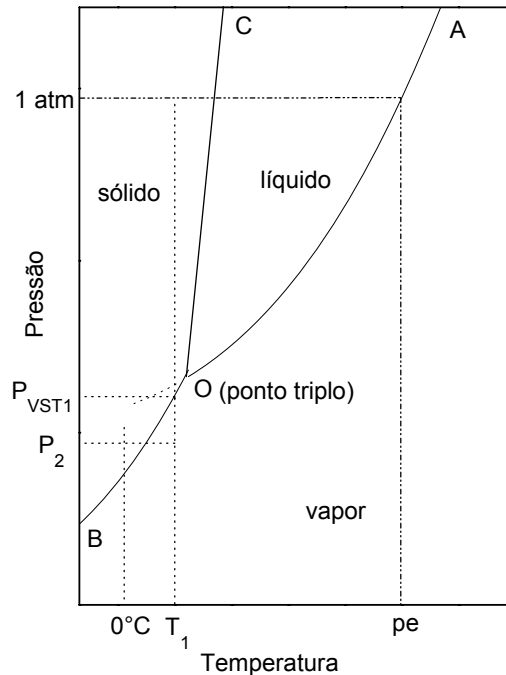


Figura 10.9. Diagrama de estado e sublimação

Fica claro que, para que ocorra a sublimação em medida e velocidade razoáveis, é necessário que a pressão de vapor correspondente ao ponto triplo seja razoavelmente alta, pois o vapor só se transformará diretamente em sólido se sua pressão parcial for menor que a pressão de vapor do ponto triplo. Por isso, relativamente poucas substâncias podem ser facilmente sublimadas.

Uma sublimação mais rápida pode ser realizada aquecendo o sólido a uma temperatura mais alta, podendo mesmo deixar o sólido fundir. Observe a figura 10.10: aquecendo o mesmo composto anterior a uma temperatura T_2 , ele se fundirá, e o líquido evaporará com uma velocidade que dependerá de sua pressão de vapor P_{VLT2} (observe que P_{VLT2} é maior que P_{VST1} , resultando em evaporação mais rápida); novamente, se a pressão parcial do vapor na atmosfera interna do aparelho atingir a pressão P_2 , pode-se ver no gráfico que a parte da atmosfera que estiver em contato com o vidro de relógio frio será resfriada fazendo com que o vapor se transforme diretamente em sólido. O processo é equivalente ao da sublimação anterior (propriamente dita) pois, apesar do vapor ter-se formado a partir de um líquido, a transformação inversa foi diretamente de vapor para sólido. O efeito de purificação é equivalente.

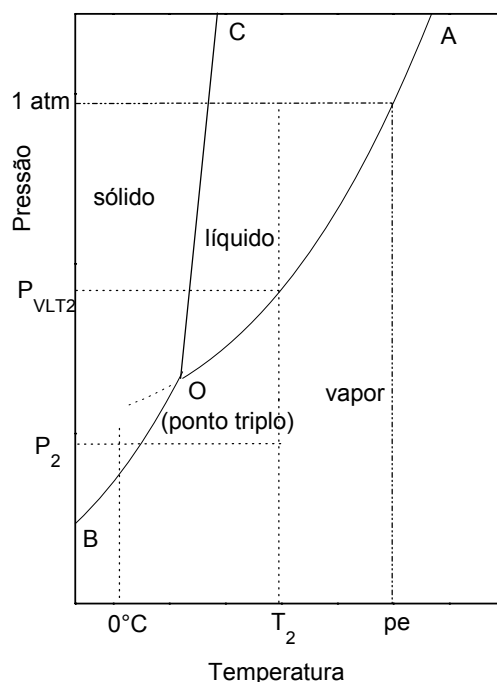


Figura 10.10. Formação de vapor a partir do líquido

Os diagramas apresentados aqui representam apenas casos genéricos mais comuns. Há substâncias como o gás carbônico (CO_2), por exemplo, cujo ponto triplo situa-se muito acima da pressão de 1 atmosfera, o que significa que essa substância não pode existir em estado líquido à pressão ambiente normal. É por isso que o CO_2 sólido é chamado de “gelo seco”; na pressão ambiente, este “gelo” não pode fundir-se (“derreter”) para formar um líquido, mas pode apenas sublimar, pois estamos sempre abaixo de seu ponto triplo.

Utilize os dados da tabela 10.1 para esboçar o diagrama de estado do CO_2 , marcando a linha horizontal de 1 atmosfera, e tente compreender o que foi dito acima examinando esse diagrama.

Tabela 10.1. Ponto triplo de algumas substâncias

Substância	Ponto triplo		Ponto de Fusão (a 1 atm)	Ponto de ebulição (a 1 atm)	Ponto de sublimação (a 1 atm)
	Pressão	Temperatura			
CO_2	5,11 atm	-56,6 °C	-	-	-78,5 °C
NH_3	45,6 mmHg	-77,6 °C	-77,7 °C	-33,5 °C	-
H_2O	4,58 mmHg	0,0098 °C	0 °C	100 °C	-
Iodo	68 mmHg	106 °C	113 °C	183 °C	-
Cânfora	386 mmHg	180 °C	178 °C	207 °C	-
Naftaleno	7,5 mmHg	80 °C	80 °C	218 °C	-

Procure agora responder às questões abaixo, considerando os dados da tabela 10.1.

- 1) Qual substância sublima com maior facilidade: o iodo ou a cânfora?

- 2) Se colocarmos naftaleno num balão e conectarmos esse balão a uma bomba de óleo que reduzirá e manterá a pressão interna no balão a 1,0 mmHg, será então possível fundir o naftaleno no interior do balão aplicando aquecimento externo?

Aparelhagem para sublimação

Para fazer uma sublimação bem simples, podemos usar várias aparelhagens improvisadas com materiais comuns de laboratório. Dois exemplos são mostrados na figura 10.11.

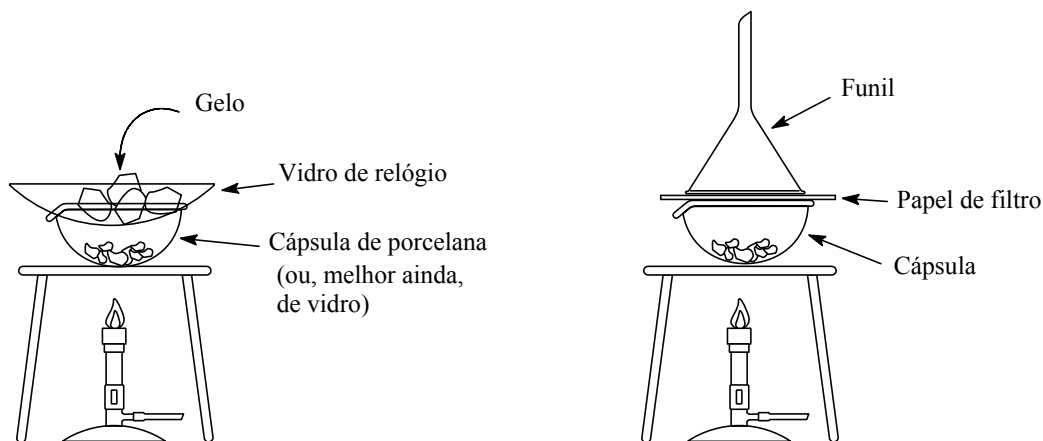


Figura 10.11. Aparelhagens improvisadas para fazer sublimação

Existem também aparelhos apropriados para sublimação, geralmente permitindo que seja reduzida a pressão em seu interior, se necessário, para sublimar substâncias cuja pressão correspondente ao ponto triplo não seja satisfatoriamente elevada. Veja um exemplo na figura 10.12.

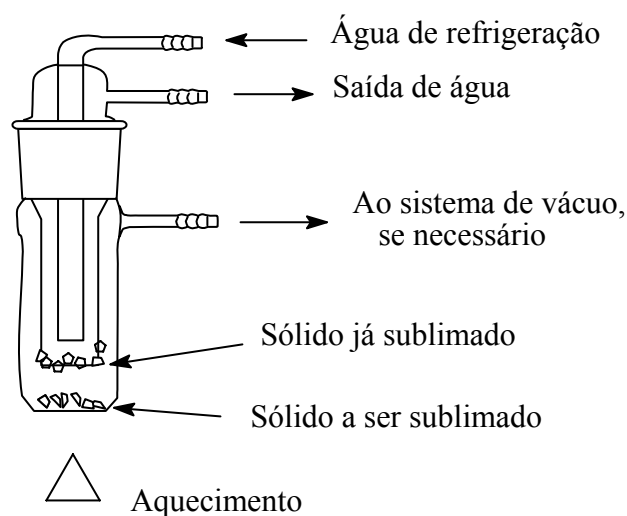


Figura 10.12. Aparelho para sublimação

4. Parte experimental

4.1. Extração Simples:

- A) Agitar, em um tubo de ensaio, 5 mL de solução aquosa de iodo com igual volume de tetracloreto de carbono. Observar o que acontece.
- B) Dissolver um pequeno cristal de violeta de genciana (cristal violeta) em 30 mL de água.
- Tomar 15 mL dessa solução e transferir para um funil de separação de 125 mL. Adicionar 15 mL de clorofórmio (CUIDADO! O clorofórmio é carcinogênico; evite respirar seus vapores, e evite contato com a pele e, principalmente, com os olhos).
 - Tampar o funil, segurando bem a tampa em seu lugar, inverter (virar de cabeça para baixo) e abrir sua torneira para prevenir qualquer excesso de pressão.
 - Fechar a torneira do funil e agita-lo suavemente durante alguns instantes (sempre de cabeça para baixo).
 - Reabrir a torneira do funil de separação.
 - Repetir o processo quantas vezes forem necessárias (até que pare ou seja bem reduzida a liberação de pressão ao abrir a torneira).
 - Agitar energicamente o funil durante um minuto e colocá-lo no suporte.
 - Retirar a tampa do funil de separação e aguardar a separação das camadas.
 - Recolher a fase clorofórmica (*qual delas: superior ou inferior?*) em um tubo de ensaio e a fase aquosa em um segundo tubo; tampar ambos os tubos e guardar para observação posterior.

4.2. Extração Múltipla:

- Tomar a segunda metade da solução aquosa do cristal de violeta de genciana, colocar no funil de separação e extrair três vezes com porções de 5mL de clorofórmio de cada vez. Faça as extrações da mesma forma descrita em 4.1.B, apenas usando 5 mL de clorofórmio (de cada vez) ao invés de 15 mL.
- Reunir os três extratos orgânicos *em um único tubo de ensaio*.
- Recolher a solução aquosa remanescente em um quarto tubo de ensaio.
- Comparar a intensidade da cor das duas soluções clorofórmicas e das duas soluções aquosas, observar e anotar os resultados.

Discutir os resultados observados.

4.3. Extração Com Solventes Quimicamente Ativos:

- Pesar 0,3 g de uma mistura de ácido benzóico e 2-naftol (50 % em peso de cada componente).
- Dissolver essa mistura em um béquer com 20 mL de éter etílico (CUIDADO: substância altamente inflamável!) e transferir o conteúdo para um funil de separação.
- Medir 10 mL de uma solução aquosa a 5 % de bicarbonato de sódio e realizar a extração da solução orgânica. Recolher a solução aquosa em um béquer (rotular A₁). *Qual a substância que foi extraída na fase aquosa? Escreva a reação que ocorreu.*

- **Cuidado:** quando um ácido reage com bicarbonato de sódio forma-se CO_2 , que desenvolve considerável pressão dentro de um funil fechado; **abra a torneira com frequência** nessa operação!
- Medir 10 mL de uma solução aquosa a 5 % de hidróxido de sódio e realizar a extração da mesma solução orgânica. Recolher a solução aquosa em um béquer (rotular A_2). *Qual a substância que foi extraída na fase aquosa? Escreva a reação que ocorreu.*
- Recuperar os compostos originais adicionando $\sim 2,0$ mL de HCl concentrado, gota a gota, em A_1 e A_2 . *Observe o que acontece e escreva a reação.*
- Adicione 10 mL de éter a cada béquer (A_1 e A_2) e agite com um bastão para dissolver os compostos orgânicos na camada etérea. Pegue, com pipetas de Pasteur, cerca de 1 mL de cada uma dessas camadas etéreas e transfira para tubinhos de ensaio rotulados também A_1 e A_2 . Cuidado para não misturar os compostos nessas operações.

4.4. Verificação

Prepare *amostras padrões* dos compostos em questão dissolvendo uma pequena quantidade (uma ponta de espátula) de β -naftol em ≈ 1 mL de éter em um tubinho de ensaio (rotulado “ β -naftol”), e faça o mesmo com ácido benzóico, em outro tubo.

Prepare agora uma tira de papel de filtro de 12 cm de comprimento por 6 cm de largura e marque **COM LÁPIS** (não use nenhum tipo de caneta nessas marcações!!) oito pontos, separados de ca. 2 cm, escrevendo em baixo de cada par o nome da amostra que vai ser ali depositada, como mostrado no desenho (não há necessidade de escrever os números dos pontos, esses foram acrescentados no desenho apenas para facilitar a explicação).

(1) +	(3) +	(5) +	(7) +	ferricianeto
(2) +	(4) +	(6) +	(8) +	vermelho congo
beta-naftol	ácido benzóico	A_1	A_2	

Utilizando agora um tubo capilar diferente para cada solução, deposite pequena quantidade* da solução padrão de β -naftol nos pontos (1) e (2); solução padrão de ácido benzóico nos pontos (3) e (4); solução A_1 (aquela em éter, no tubinho

* “Pequena quantidade” é uma expressão de significado difícil de avaliar. É preciso colocar uma quantidade razoável de substância, caso contrário as cores não serão visíveis ao adicionar os reagentes. Usando tubinhos capilares iguais aos usados na cromatografia, é aconselhável colocar todo o conteúdo do capilar, voltar a enchê-lo e acrescentar o conteúdo no mesmo ponto umas 3-6 vezes (sempre esperando secar antes de adicionar mais, para que a substância não se espalhe demais no papel; a substância deve ficar dentro de uma área circular de uns 3-5 mm de diâmetro). Quando houver uma quantidade satisfatória de substância no papel, você deve poder *ver* uma mancha de cor levemente diferente *mesmo depois do solvente evaporar*.

de ensaio!) nos pontos (5) e (6); e solução A₂ (também a do tubinho!) nos pontos (7) e (8).

Prepare a solução reagente misturando volumes iguais (ca. 1 mL de cada) de solução de ferricianeto de potássio e solução de cloreto férrico num tubinho, e pingue 1-2 gotas dessa solução sobre cada um dos pontos (1), (3), (5) e (7).

Pingue agora 1-2 gotas da solução de vermelho congo em cada um dos pontos (2), (4), (6) e (8).

Observe as cores, anote os resultados e tire suas conclusões.

4.5. Purificação por sublimação:

Utilize uma das aparelhagens improvisadas representadas na figura 10.11. Escolha uma das três substâncias seguintes para sublimar: iodo, cânfora ou naftaleno. Utilize cerca de 1,0 grama de substância; pese o produto sublimado e calcule o rendimento.

Observação: Se utilizar vidro de relógio com gelo, não se esqueça de secar o vidro de relógio quando for pesá-lo para calcular o rendimento.

Experimento 11

Cromatografia

Conteúdo

1. Introdução
2. Polaridade
3. Considerações sobre as técnicas
Cromatografia em coluna com compostos não coloridos
4. Parte experimental
Cromatografia em coluna
Cromatografia em camada delgada
Cromatografia em papel
 - a) Tintas de canetas de ponta porosa
 - b) Mistura de alaranjado de metila e azul de metileno
 - c) Mistura de sais inorgânicos

1. Introdução

A cromatografia, em todas as suas formas e variações, constitui hoje um dos mais importantes métodos de separação de misturas, se não o mais importante. Este método faz uso das diferenças no *grau de adsorção* e das diferenças de *solubilidade* das várias substâncias.

Na técnica cromatográfica a mistura é depositada sobre alguma fase *estacionária*, que pode ser uma tira de papel de filtro, uma camada delgada de sílica gel sobre uma placa de vidro, algum outro adsorvente finamente dividido *empacotado* em um tubo de vidro, etc. Os componentes de uma mistura são adsorvidos na superfície da fase estacionária em graus variados dependendo da natureza do componente, da natureza do adsorvente e da temperatura. Um solvente é então passado através da fase estacionária, movimentando-se por gravidade, por efeito capilar ou por pressão aplicada. Quando o solvente passa sobre a amostra depositada, os vários componentes tendem, em graus variados, a serem dissolvidos e arrastados juntamente com o solvente. A velocidade com a qual um componente irá mover-se depende de sua tendência relativa de ser dissolvido no solvente e de ser adsorvido na fase estacionária. O efeito resultante é que quando o solvente passa lentamente através da fase estacionária, os componentes da mistura movem-se como zonas a velocidades diferentes uns dos outros, ocorrendo assim a separação. Com a escolha apropriada do solvente e do adsorvente, é possível separar os componentes de muitas misturas complexas por esta técnica.

O nome dado a um tipo particular de cromatografia depende da maneira como o experimento é conduzido. Assim nós temos os tipos de cromatografia: em coluna, em camada delgada, em papel e em fase gasosa. Neste experimento veremos a técnica de cromatografia em coluna, camada delgada e papel para separar diferentes tipos de misturas.

Na cromatografia em coluna, o solvente (fase móvel) flui por ação de seu próprio peso, descendo através de um sólido adsorvente (fase estacionária), um pó finamente dividido que é *empacotado* na coluna. Na cromatografia em camada delgada e em papel, o solvente sobe através do adsorvente por ação capilar.

Na cromatografia em camada delgada e na cromatografia em papel, quando o solvente percorreu uma distância L cm, o soluto, agora espalhado como uma banda ou zona difusa, percorreu uma distância menor, que chamaremos D cm. D/L é, para uma dada substância sob condições específicas, uma constante, independente da

quantidade relativa da substância ou de outras substâncias presentes. D/L é chamado valor de R_f para aquela substância sob aquelas condições experimentais:

$$R_f = \frac{D}{L} = \frac{\text{distância percorrida pelo soluto}}{\text{distância percorrida pelo solvente}}$$

O valor de R_f pode ser usado na identificação dos componentes de uma mistura em condições determinadas.

2. Polaridade

Já vimos acima que as substâncias movem-se a velocidades diferentes, na cromatografia, como consequência da combinação de dois fatores: o grau de adsorção na superfície do adsorvente e o grau de solubilidade no solvente. Quanto mais fortemente adsorvida for uma substância, mais lentamente ela se moverá; e quanto mais solúvel for uma substância, mais rapidamente ela se moverá.

Pode-se conseguir uma visualização mais clara do fenômeno encarando-o como uma disputa, entre a fase estacionária e a fase móvel, pela posse da substância; quanto mais a fase estacionária vencer a disputa, mais retida ficará a substância (movendo-se assim com menor velocidade). Obviamente, quanto mais a fase móvel vencer a disputa, mais rapidamente se moverá a substância.

Há muitos fatores governando o grau de adsorção e a solubilidade, mas o mais importante é a *polaridade*. Para compreender como usar o conceito de polaridade aqui, é muito importante lembrar que as fases estacionárias, em geral, têm forte afinidade por substâncias polares; substâncias polares são fortemente retidas, enquanto as pouco polares são facilmente carregadas pelo solvente. Por outro lado, na cromatografia usa-se, geralmente, um solvente *que dissolve todos os componentes* da mistura, de forma que não é relevante fazer aqui considerações sobre a influência da polaridade na solubilidade, pois há outros fatores (determinando a solubilidade) que são igualmente (ou até mais) importantes.

Em outras palavras, a polaridade é mais importante para a adsorção do que para a dissolução, resultando que *em geral* as substâncias mais polares movem-se mais lentamente, independentemente da polaridade do solvente (sempre considerando apenas solventes que dissolvem *todas* as substâncias!).

No entanto, se todos os componentes de uma mistura estão se movendo muito pouco, podemos utilizar um *solvente mais polar* para que todas se movam mais rapidamente; se, ao contrário, todas se movem muito rápido, podemos usar um *solvente menos polar* para que todas se movam em velocidade apropriada. Isso mostra que a polaridade do solvente tem a sua importância em cromatografia.

Resumindo: como os solventes geralmente utilizados em cromatografia são capazes de dissolver todas as substâncias presentes, as diferenças de polaridade entre os componentes da mistura têm efeito muito maior no grau de adsorção do que na solubilidade desses componentes. O resultado é que substâncias mais polares são geralmente mais retidas nas cromatografias.

3. Considerações sobre as técnicas

Neste experimento as técnicas apropriadas para cada tipo de cromatografia serão explicadas na própria parte experimental. Abordaremos aqui apenas um aspecto que frequentemente confunde o estudante: a cromatografia de materiais não coloridos.

O próprio termo *cromatografia* sugere que este seria um processo a ser utilizado apenas com materiais coloridos. Não é verdade, o termo foi criado porque os

primeiros experimentos foram, de fato, feitos com os pigmentos vegetais (clorofila, xantofila, etc.), mas o processo em si não depende de nenhuma cor dos substratos, e funciona igualmente bem com substâncias incolores.

Ocorre que, com substâncias incolores, não podemos *ver* a separação ocorrendo; por esta razão, em experimentos com finalidades didáticas como este, sempre se faz cromatografia com compostos coloridos, para que o estudante possa observar a separação enquanto ela ocorre. Apesar da grande vantagem didática assim conseguida, ocorre também a desvantagem de reforçar na mente do estudante a idéia **errada** de que a cromatografia é apenas para compostos coloridos.

Como proceder quando os compostos não são coloridos? Na cromatografia em papel ou em camada delgada, mesmo não vendo as manchas dos componentes, podemos ver a frente do solvente subindo. Paramos quando o solvente atinge uma altura conveniente, deixamos o solvente do papel ou da placa evaporar, e procedemos então a uma *revelação*, que consiste em tratar a placa ou o papel com alguma substância que reaja com os componentes da mistura formando compostos coloridos. Podemos assim ver as manchas depois de terminado o processo de separação cromatográfica. Em seu experimento você vai fazer esse tipo de revelação com a placa do óleo essencial (tratamento com vapor de iodo) e com o papel da cromatografia de sais inorgânicos (tratamento com amônia). Existem muitos outros reagentes que podem ser utilizados para esse propósito, tanto na forma de vapor como usando pulverização (spray) seguida ou não de aquecimento. Com compostos que absorvem luz ultra-violeta podemos usar também sílica gel contendo fluoresceína ou outro material fluorescente; após evaporar o solvente, iluminamos a placa com luz ultra-violeta: a placa aparece uniformemente luminosa, e as manchas dos compostos que absorvem luz ultra-violeta ficam escuras.

Cromatografia em coluna com compostos não coloridos. No caso da cromatografia em coluna a situação é mais complexa. O modo mais prático consiste em coletar o solvente (eluente) que sai da coluna em pequenas frações: usamos uma bateria com algumas dezenas de tubos de ensaio, e começamos a coletar no tubo numerado n° 1; após coletar um volume determinado (por exemplo, 2 mL), passamos a coletar no tubo n° 2, e assim por diante. O conteúdo de cada tubo pode depois ser analisado por cromatografia em camada delgada, revelando com iodo, e assim saberemos qual tubo contém as substâncias correspondendo a cada mancha da placa.

Existe uma relação aproximada entre o valor de R_f^* e o volume de solvente necessário para retirar uma substância da coluna, *se o adsorvente e o solvente forem os mesmos* na placa e na coluna (sílica gel como adsorvente, por exemplo):

$$\frac{\text{volume do solvente}}{\text{volume da coluna}} = \frac{1 - R_f}{R_f}$$

Essa relação pode ajudá-lo, no futuro, a localizar aproximadamente em qual fração pode estar o composto de seu interesse, e pode ser usada também para determinar o volume ideal de cada fração a ser coletada. “Volume da coluna”, na fórmula, é o volume ocupado pela fase estacionária (o adsorvente).

4. Parte experimental

* Obtido, naturalmente, em uma cromatografia em camada delgada.

Observação: a cromatografia em coluna e a cromatografia em papel sulfite (tinta de canetas) são muito demoradas, e devem ser iniciadas logo no começo da aula para que terminem a tempo. A cromatografia dos sais inorgânicos é razoavelmente rápida, mas a revelação requer cerca de 1 hora, não podendo também ser deixada muito para o final.

4.1. Cromatografia em coluna

Usaremos esta técnica para separar os componentes de uma mistura de corantes orgânicos: alaranjado de metila e azul de metileno.

Preparação da coluna: usaremos uma bureta de 25 mL para fazer a coluna cromatográfica. Feche a torneira da bureta e coloque uns 5 mL de etanol em seu interior. Pegue um pequeno chumaço de algodão e molhe-o com etanol, colocando-o no interior da bureta e empurrando com uma vareta de vidro até que ele encoste no ponto onde o tubo se torna mais estreito (perto da torneira). *Não aperte com força* o algodão, apenas encoste-o no estrangulamento; se você apertar demais restringirá o fluxo do solvente e sua cromatografia levará muito mais tempo para terminar. Coloque 10 g de sílica em um erlenmeyer e adicione (aos poucos) etanol suficiente para formar uma **suspensão** fluida. Adicione parte dessa suspensão à coluna, abra a torneira (coloque um recipiente qualquer embaixo!!) e dê pequenas pancadinhas na coluna (use o “martelo” feito com bastão de vidro e rolha de borracha) para facilitar o assentamento da sílica. Vá adicionando mais da suspensão de sílica à coluna, continuando o processo até adicionar tudo. Cuide para que o topo da coluna não seque.

Preparação da solução: Você já encontrará pronta uma solução que foi preparada dissolvendo 23 mg de azul de metileno e 23 mg de alaranjado de metila em 50 mL de álcool etílico. Retire apenas o volume que você necessita (0,5 mL) para colocar em sua coluna para fazer a cromatografia.

Separação dos corantes: Deixe escoar o solvente da coluna até que fique apenas 1 mm acima do nível do sólido; feche a torneira e coloque, com uma pipeta de pasteur, a solução dos corantes na coluna. Abra a torneira deixando escoar o solvente; quando a superfície da solução estiver aproximadamente 1 mm acima do nível do sólido, inicie a adição de 20 mL de álcool etílico com o auxílio de uma pipeta de pasteur limpa. Cuide para que o álcool seja adicionado escorrendo pelas paredes da coluna para evitar que a mistura de corantes se desprenda da sílica.

Adicione em seguida, sucessivamente, porções de álcool etílico até observar a total eluição do alaranjado de metila (banda inferior). Depois adicione sucessivamente porções de água alcalinizada com hidróxido de sódio ($\approx 1\%$) para eluir o azul de metileno.

Qual dos dois corantes é mais polar?

4.2. Cromatografia em camada delgada

Usaremos esta técnica para analisar a solução de alaranjado de metila e azul de metileno, e para analisar os óleos essenciais extraídos em aula anterior (por arraste a vapor).

Preparação das placas cromatográficas. As placas são preparadas mergulhando placas de vidro (segurando com uma pinça) em uma suspensão de sílica gel em diclorometano, retirando e colocando sobre um papel para secar. O diclorometano é

bem volátil, e as placas secam muito rapidamente. Você provavelmente encontrará algumas placas de vidro já com uma camada de sílica gel preparadas pelos técnicos (cuidado, não ponha os dedos sobre a camada de sílica, pois ela se desprende facilmente). Com um lápis preto, faça marcações nas camadas de sílica segundo o esquema:

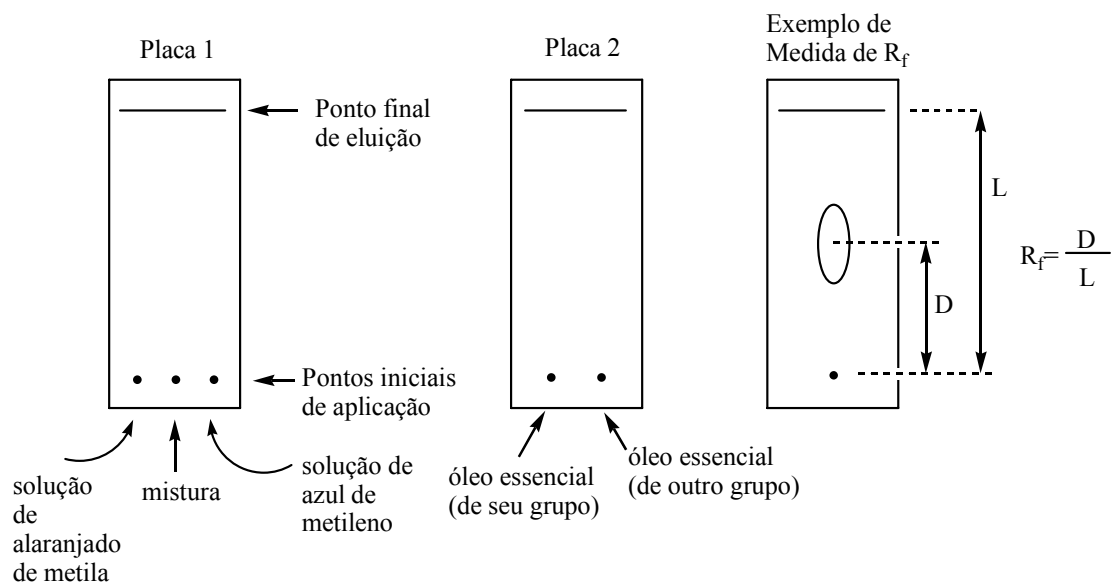


Figura 11.1. Preparação das placas cromatográficas

Aplique na placa 1, com o auxílio de capilares, solução de alaranjado de metila no ponto à esquerda, solução de azul de metileno no ponto à direita, e a solução mistura (a mesma do item 4.1) no ponto central.

Prepare o recipiente para realização da cromatografia colocando um pedaço retangular de papel de filtro que cubra $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ da superfície lateral (a parede vertical) do vidro no sentido da circunferência, cobrindo quase toda a altura da parede, veja esquema na figura 11.2. Adicione álcool etílico em quantidade suficiente para fazer uma camada de 3-5 mm no fundo. Tombe o frasco para molhar o papel com o solvente e tampe, esperando uns poucos minutos para que a atmosfera interna seja saturada com vapor do solvente.

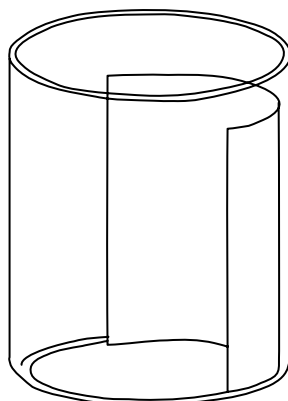


Figura 11.2. Papel para saturar a atmosfera no recipiente para fazer cromatografia em camada delgada ou em papel

Coloque então a placa 1 na câmara de modo a permitir que o álcool contido na câmara suba pela camada delgada por capilaridade, eluindo os corantes. Cuide para que os pontos iniciais de aplicação fiquem acima da superfície do álcool.

Aguarde até que a frente do solvente atinja a linha assinalada na placa, retire a placa da câmara e deixe secar ao ar. Determine os valores de R_f para os corantes.

Prepare agora a placa 2 aplicando os óleos essenciais previamente dissolvidos em hexano. Seque o recipiente de cromatografia e prepare-o novamente como antes, mas usando hexano como solvente.

Após cromatografar, revele a placa numa câmara de iodo (um béquer de 500 mL contendo uns poucos cristais de iodo no fundo, e fechado com um vidro de relógio; também serve um vidro de maionese com tampa).

4.3. Cromatografia em papel

Usaremos esta técnica para separar os componentes de:

- Tintas de canetas hidrográficas ou de ponta porosa
- Mistura de alaranjado de metila e azul de metileno
- Misturas de sais inorgânicos

Para simplificar usaremos, em todos os casos de cromatografia em papel, pedaços retangulares de papel medindo 15 cm \times 9 cm e marcados (com lápis preto, de grafite!) conforme o desenho da figura 11.3.

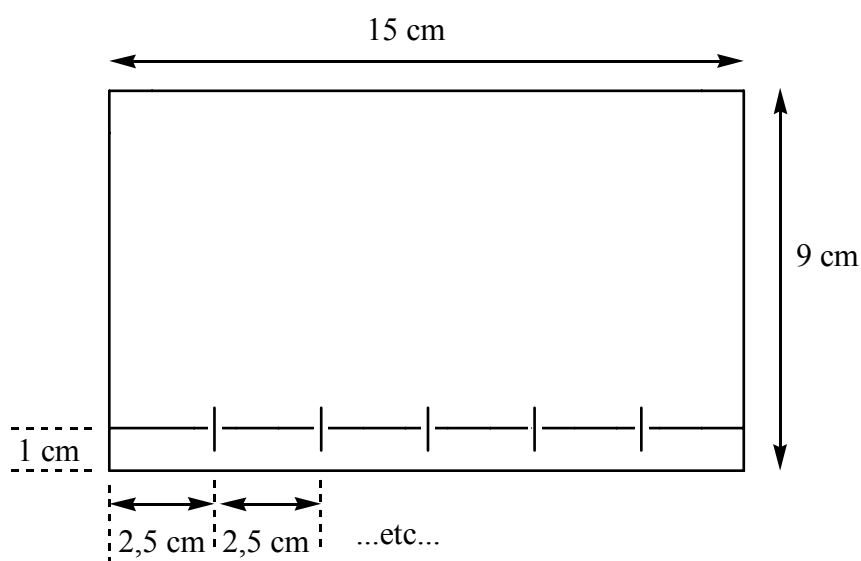


Figura 11.3. Marcações no papel para cromatografia

Depois de aplicadas as substâncias ou misturas nos pontos assinalados, o papel deve ser enrolado em forma de tubo (com 9 cm de altura) e grampeado (sem superpor as duas partes); veja a figura 11.4. O tubo assim formado é colocado em pé na câmara cromatográfica (béquer de 500 mL).

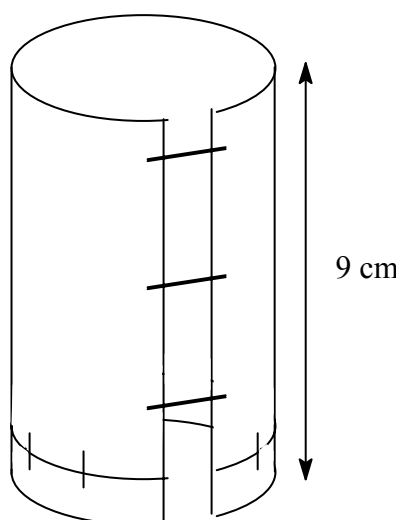


Figura 11.4. Como enrolar e grampear o papel

a) Separação de tintas de canetas hidrográficas ou de ponta porosa

Essa cromatografia leva cerca de 2 horas; inicie-a no começo da aula!

Podem ser usadas canetas de qualquer cor, mas em geral as canetas pretas dão o resultado mais interessante.

Utilize **papel sulfite** para uma separação mais eficiente.

Faça, nos três primeiros pontos, círculos de tamanho crescente (1 mm, 3 mm, 5 mm) com uma caneta preta de ponta porosa, para comparar os efeitos da quantidade na eficiência da separação e na visibilidade das manchas. (Observação: para fazer o círculo pequeno, de 1 mm, é preciso dar apenas um ligeiro toque da caneta no papel). Deixe os outros dois pontos sem nada ou faça manchas de canetas da cor que quiser. Pode usar também canetas esferográficas, mas a separação dos corantes não é tão eficiente com o solvente usado aqui.

O solvente é preparado misturando 3,0 mL de água com 7,0 mL de álcool a 96 %.

Faça um tubo com o papel como mencionado anteriormente, coloque o tubo na câmara cromatográfica e deixe correr até que o solvente chegue a uns 5 mm do topo do papel. Retire da cuba, faça uma marca com lápis na frente do solvente e deixe secar. Retire os grampos e faça um desenho do resultado obtido, indicando as cores.

b) Mistura de alaranjado de metila e azul de metileno

Utilize agora **papel de filtro**. Nos três pontos centrais deposite, com auxílio de capilares, amostras de soluções de:

- 1) alaranjado de metila puro
- 2) mistura de alaranjado de metila e azul de metileno
- 3) azul de metileno puro

Como solvente, use uma mistura 1:1 de etanol (95 %) e água. Faça uma marca com lápis na frente do solvente logo que retirar da cuba cromatográfica. Deixe secar, retire os grampos e meça os R_f de todas as manchas.

c) Mistura de sais inorgânicos

Novamente use **papel de filtro**. Aplique, em quatro dos pontos assinalados, soluções dos sais puros FeCl_3 , CoCl_2 , MnCl_2 e CuCl_2 . Escreva as fórmulas dos sais sob os pontos de aplicação correspondentes (com lápis preto!) para não se confundir. No quinto ponto aplique a amostra desconhecida de seu grupo, que é uma mistura de alguns dos sais puros já aplicados.

Observação: essas soluções contêm água, que demora para secar e dificulta a formação de manchas *pequenas* (máximo 5 mm de diâmetro), como é necessário para uma boa separação. Se for preciso, use um secador de cabelos para facilitar a operação.

Prepare o solvente misturando 7,0 mL de acetona com 1,0 mL de água e 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado. Observe e **anote** as cores que aparecem durante o desenvolvimento da cromatografia. Ao terminar, retire da cuba fazendo imediatamente uma marca com lápis na frente do solvente. *Não retire os grampos!* Observe e explique o que acontece conforme o papel seca.

Coloque o tubo de papel na câmara reveladora (béquer de 1000 mL coberto com vidro de relógio, com um pequeno chumaço de algodão embebido em amônia colocado em um lado no fundo do béquer) sem encostar o papel no algodão, tampe e espere cerca de 1 hora.

Observe e anote as cores que se desenvolveram, comparando com as cores obtidas durante a cromatografia. Explique.

Ao retirar o tubo da câmara reveladora, lembre-se que as manchas desaparecerão em pouco tempo. Portanto seja rápido para retirar os grampos (pode rasgar o papel no sentido do ponto de inserção do grampo para a borda), abrir o papel e marcar com um lápis os contornos das manchas, fazendo um ponto no centro da região que lhe parecer de maior densidade.

Determine os valores de R_f para todas as manchas.

Faça um desenho do resultado como se apresentou logo ao retirar da câmara reveladora, indicando as cores.

Conclua qual a composição de sua amostra desconhecida.

Experimento 12

Estudo das Reações Químicas

Conteúdo

1. Introdução
2. O experimento
 - Velocidade das reações
 - Produto de solubilidade
 - Aspectos quantitativos
 - a) Bicarbonato de potássio
 - b) Mg + HCl
3. Parte experimental
 - 3.1. Dissolução
 - 3.2. Testes com várias substâncias
 - 3.3. Velocidade de reação
 - 3.4. Precipitação
 - 3.5. Dicromato de amônio
 - 3.6. Decomposição térmica do bicarbonato de potássio
 - 3.7. Massa atômica do magnésio

1. Introdução

O que é uma reação química?

Ao contrário do que pode parecer à primeira vista, esta é uma pergunta difícil de responder, principalmente se exigirmos que a resposta seja válida para todos os casos. A separação dos fenômenos naturais em *fenômenos químicos* (reações químicas) e *fenômenos físicos* é uma separação artificial, criada pelo ser humano para facilitar o estudo e a compreensão. Desde longa data as pessoas tentam classificar os fenômenos em uma ou outra categoria, utilizando critérios que foram sofrendo considerável modificação ao longo dos anos.

Em princípio, diríamos que fenômeno químico é aquele em que ocorre a transformação de uma ou mais *substâncias químicas* em outras (ou uma) *substâncias químicas* diferentes. E como é que se reconhece uma substância química? Naturalmente, é pelas suas propriedades: cor, cheiro, sabor, ponto de fusão, ponto de ebulição, solubilidade, etc.

Temos, então, uma evidência de que pode ter ocorrido uma reação química num sistema se tivermos observado uma mudança de cor, ou a formação de gases, ou a formação de produtos com diferente solubilidade. Outro indício está ligado às variações de energia que muitas vezes acompanham as reações químicas: uma reação que libera energia (“fica quente” quando reage) é dita *exotérmica*, e uma reação que absorve energia (a mistura esfria quando reage) chama-se *endotérmica*.

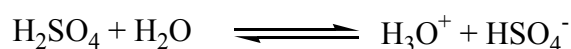
Nenhum desses critérios é absolutamente seguro para definir uma transformação qualquer como “reação química”;* a propriedade que pode definir uma substância com a maior precisão é sua *fórmula*. Tomando a fórmula empírica como exemplo, podemos facilmente concluir que a transformação do gelo [$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$] em água líquida [$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$] ou a transformação de água em vapor [$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$] são fenômenos *físicos*, onde não ocorreram mudanças na fórmula da substância em questão. Observe, porém, que verificar “qual é a fórmula de uma substância” não é tarefa simples que possa ser conseguida com observação direta usando nossos sentidos; precisamos recorrer a

* Devemos considerar essas ocorrências como *evidências* que, acumuladas com outras *evidências* podem levar a uma certeza razoável.

equipamentos complexos, com acúmulo de muitas observações diferentes. Um papel muito importante é desempenhado, em tudo isso, pelas leis ponderais das combinações químicas.

Existem, porém, muitos casos intermediários, que podem ser considerados como reações químicas ou não, mesmo que utilizemos do maior rigor nas definições.

Por exemplo, a dissolução de uma substância num solvente é normalmente tida como um fenômeno físico, em que **não** ocorre uma transformação química; ao dissolver cloreto de sódio em água, porém, a rede cristalina do cloreto de sódio é desmontada, os íons de sódio e os íons de cloro são separados uns dos outros e são rodeados por moléculas de água, num processo chamado de solvatação. Por quê não chamar tal processo de reação química? Talvez porque não haja formação de uma nova molécula ou agrupamento de *composição definida*? Mas e no caso da dissolução do ácido sulfúrico em água, em que temos a transformação:



isto não é uma transformação química? Pois essa transformação forma grupamentos de átomos com composição definida (além de formar grupamentos indefinidos por solvatação dos íons formados), e o processo todo é altamente exotérmico, como muitas reações químicas.

Que atitude deve assumir o estudante diante de tais dilemas? Certamente não é produtiva uma atitude de cair em desespero ou entrar em colapso porque ele não consegue encaixar os fenômenos em suas definições.

A atitude sensata e produtiva consiste meramente em reconhecer que *a separação é artificial, criada para facilitar a compreensão*; se um fenômeno não se encaixa bem em nenhuma definição apenas (mas na verdade encaixar-se parcialmente em ambas as definições) *isso é na verdade irrelevante*, já que a separação é artificial. Isto quer dizer que, conforme os objetivos de um químico em um determinado momento, ele pode achar mais conveniente considerar um certo fenômeno como “fenômeno físico”, enquanto que no dia seguinte, trabalhando com objetivos diferentes, ele poderá preferir considerar o mesmo fenômeno como “fenômeno químico”. Não há nisso nenhum sacrilégio, nenhuma incoerência, nenhum comprometimento da qualidade científica do trabalho. Ao escolher tratar a coisa como *fenômeno químico*, o químico está simplesmente *focalizando sua atenção nos aspectos químicos* do fenômeno; as definições não têm caráter dogmático, e nenhuma lei intocável estará sendo transgredida com essa atitude.

2. O experimento

Neste experimento você vai misturar substâncias e observar o que acontece, procurando por evidências de ocorrência de reações químicas. Exemplos do que deve ser observado:

- Ocorreu algum processo endotérmico ou exotérmico?
- Ocorreu mudança de cor?
- Ocorreu formação de uma nova fase?
- Há alguma evidência de que uma parte dos reagentes não foi consumida?

Naturalmente você deve compreender a amplitude abrangida pelas expressões utilizadas acima. Uma “nova fase”, por exemplo, pode ser uma fase sólida (formação de um *precipitado* insolúvel ao misturar duas soluções), uma fase líquida ou uma fase gasosa (formação de bolhas de gás ao misturar duas soluções, ou ao misturar uma solução com um sólido, etc.).

Curiosamente, uma das observações que parece ser a mais simples de fazer, a *mudança de cor*, ocasionalmente causa dificuldades devido a certa confusão nas idéias do estudante. Digamos que você dissolva um pouco de iodo em etanol num tubo de ensaio, obtendo uma solução castanho-alaranjada; se você tomar um outro tubo de ensaio contendo apenas etanol (incolor) e pingar um pouco da solução de iodo nesse tubo, o que ocorrerá? Naturalmente o etanol, anteriormente incolor, passará a ter uma cor castanho-alaranjada (mais clara do que a da solução de iodo que você tinha preparado), correspondendo à *diluição* da solução original de iodo.

Esta ocorrência *não deve ser interpretada como mudança de cor*, apesar do etanol ter passado de incolor a castanho-alaranjado!

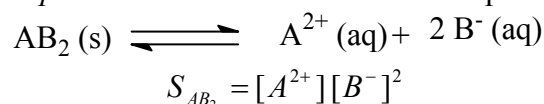
Isto porquê, para que uma mudança de cor seja indicativa da ocorrência de uma reação química, deve ocorrer mudança de cor **da mistura** das substâncias ou soluções. É claro que, ao misturarmos duas soluções de cores diferentes, *se não ocorrer reação química* deveremos obter uma solução de cor intermediária entre as duas, correspondendo à composição das duas cores; se esta solução agora *mudar de cor*, então teremos uma evidência de ocorrência de reação.

Voltando ao exemplo da solução de iodo em etanol: se pingarmos um pouco dessa solução em uma solução incolor da substância X em etanol e esta solução *continuar incolor*, aí sim teremos uma mudança de cor, pois a solução de iodo, castanho-alaranjada, **perdeu sua cor** ao misturar-se com a solução etanólica da substância X (ou, de forma mais exata, a solução castanho-alaranjado claro, que deveria ter se formado ao misturar as duas, perdeu sua cor, tornando-se incolor).

Velocidade das reações. Além de observar a *ocorrência* de uma reação química, você deve procurar também observar outros aspectos, como a *velocidade* das reações, isto é, quão rapidamente as transformações ocorrem. É comum que reações diferentes ocorram também a velocidades muito diferentes umas das outras.

Além disso, uma mesma reação também pode ocorrer a velocidades diferentes dependendo da temperatura, da concentração dos reagentes, e da presença ou ausência de outras substâncias (catalisadores).

Produto de solubilidade. Demonstra-se *experimentalmente* que em soluções aquosas de eletrólitos *pouco solúveis* (solubilidade menor que 0,01 mol por litro), o produto das concentrações molares dos íons é constante para uma certa temperatura. Essa constante é chamada de *produto de solubilidade*. Por exemplo:



O estudante pode facilmente reconhecer aí uma das expressões do equilíbrio químico. O significado dos expoentes é o mesmo a que já nos acostumamos, e não vamos ficar detalhando aqui.

A principal utilidade do produto de solubilidade é de nos mostrar *se e quando* pode ocorrer precipitação de um produto pouco solúvel. Se a combinação dos íons de uma certa solução pode originar um produto pouco solúvel, ocorrerá

precipitação se as concentrações dos íons correspondentes for tal que o produto delas (com os expoentes apropriados) ultrapassa o produto de solubilidade.

Em um dos experimentos você vai adicionar solução de nitrato de prata a uma solução de cloreto de sódio (em um tubo de ensaio) e a uma solução de cromato de potássio (em outro tubo de ensaio). Como os produtos de solubilidade do cloreto de prata (branco) e do cromato de prata (vermelho escuro) são ambos bem pequenos (veja abaixo), deverá ocorrer precipitação do sal de prata correspondente em ambos os casos. Os produtos de solubilidade são:

$$S_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,2 \times 10^{-10}$$

$$S_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-12}$$

Em outro experimento, porém, você vai *misturar* no mesmo tubo as soluções de cloreto de sódio e de cromato de potássio; o que ocorrerá quando você adicionar solução de nitrato de prata a essa mistura?

Vamos encarar o experimento assim: no início, a concentração de íons cloreto é fixa ($[Cl^-] = 0,05 \text{ mol/L}$) e a concentração de íons cromato também ($[CrO_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol/L}$), enquanto que a concentração de íons prata é nula ($[Ag^+] = 0$). Ao adicionarmos solução de nitrato de prata, a concentração de Ag^+ vai aumentando, enquanto as dos outros íons permanece mais ou menos constante.*

A *concentração mínima* de Ag^+ para que ocorra precipitação de cloreto de prata é:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,2 \times 10^{-10}}{0,05} = 2,4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

A *concentração mínima* de Ag^+ para que ocorra precipitação de cromato de prata é:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,7 \times 10^{-12}}{0,05}} = 5,8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Como a concentração de Ag^+ necessária para começar a precipitar o cloreto é *menor*, ela será atingida antes, e inicialmente ocorre precipitação *apenas* do cloreto de prata (precipitado branco). Conforme se adiciona mais prata, os íons cloreto vão precipitando e sua concentração vai diminuindo, até que começa a precipitar também cromato de prata (vermelho escuro), pois a concentração de íons cromato manteve-se alta, permitindo que seu produto de solubilidade fosse atingido. Neste ponto, a concentração de prata tem que satisfazer a ambas as equações:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$\text{então } \frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{S_{AgCl}}{\sqrt{S_{Ag_2CrO_4}}} = \frac{1,2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1,7 \times 10^{-12}}} = 9,2 \times 10^{-5}$$

Isto é, começará a precipitar cromato quando as concentrações dos ânions obedecerem à equação acima. Neste ponto, porém, o cromato ainda não havia começado a precipitar, pelo que sua concentração será “igual”* à inicial (0,05 mol/L);

* A rigor, as concentrações de Cl^- e de CrO_4^{2-} diminuem por diluição, mas vamos desprezar essa diminuição para fazer um cálculo apenas aproximado, e muito mais simples.

* Novamente, isto é aproximado, pois estamos ignorando a diluição conseqüente da adição de solução de nitrato de prata.

conclui-se então que começará a precipitar cromato quando a concentração de cloreto for reduzida a:

$$[Cl^-] = 9,2 \times 10^{-5} \times \sqrt{0,05} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Por esses números você pode perceber que só começará a precipitar cromato de prata (vermelho escuro) depois que a precipitação de cloreto de prata (branco) praticamente acabou com os íons Cl^- da solução (mais de 99,9%). Por isso o cromato serve como indicador em reações de titulação de cloretos com nitrato de prata; a cor vermelha só aparece quando o cloreto praticamente acabou, indicando o fim da titulação.

Os cálculos acima foram realizados para concentrações iniciais *iguais* de cloreto e de cromato; qual seria, em sua opinião, o efeito de mudar as concentrações iniciais para cloreto/cromato = 10?

Aspectos quantitativos. Em dois experimentos você vai fazer as reações e realizar medidas para verificar certos aspectos quantitativos das reações.

a) Bicarbonato de potássio.

Você verificará que, ao aquecer bicarbonato de potássio, ele perderá peso, indicando que deve ter ocorrido uma reação química com formação de produtos que podem ser gases ou líquidos voláteis (que evaporaram). Conhecendo a fórmula do bicarbonato de potássio ($KHCO_3$) é fácil fazer uma lista dos possíveis produtos que podem se formar na reação.

Se você pesar cuidadosamente o $KHCO_3$ antes de aquecer, poderá facilmente calcular a quantidade (em moles) que reagirá; pesando o produto depois de aquecido, você saberá a massa perdida, e poderá calcular a massa que seria perdida por 1 mol de $KHCO_3$. Confrontando essa massa com as massas molares dos possíveis produtos anteriormente listados, você poderá facilmente deduzir qual a equação química envolvida na decomposição. Confira determinando e calculando a massa molar do produto sólido (que ficou no tubo e foi pesado).

b) Mg + HCl

Neste experimento, seu objetivo será de determinar a massa atômica do magnésio, conhecendo sua valência, através da medida do volume do gás despreendido na reação do magnésio com ácido clorídrico.

A descrição do aparelho a ser utilizado e sua montagem será feita na parte experimental. Aqui faremos apenas algumas considerações sobre como determinar a pressão do hidrogênio, necessária para se calcular a quantidade de substância (através de $PV = nRT$).

Na figura 12.1 está um esquema simplificado do aparelho como ele deve se apresentar após terminada a reação. Como você pode ver, é fácil medir o volume de hidrogênio (basta ler a escala da proveta no nível da água) e a temperatura (que é a mesma do ambiente). A pressão atmosférica será lida em um barômetro apropriado.

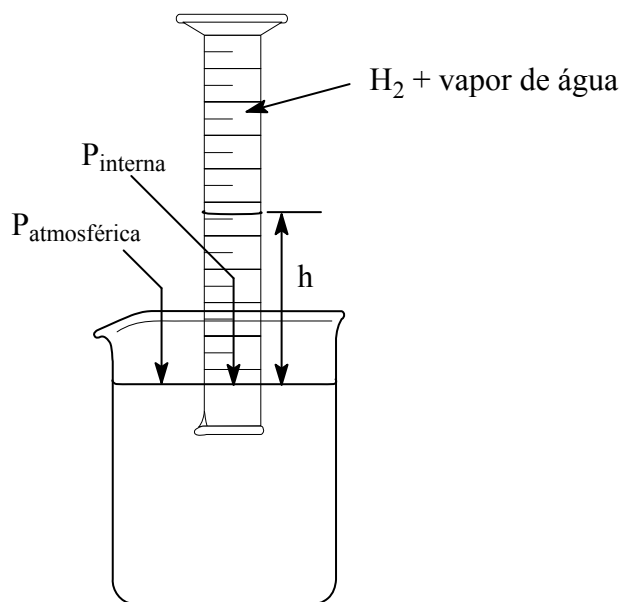


Figura 12.1. Dados para cálculo da quantidade de H_2

Para que esse sistema esteja em equilíbrio (como está) é preciso que a pressão exercida dentro da proveta, *no mesmo nível da água do béquer*, seja igual à pressão atmosférica. Observe bem a figura 12.1 para compreender bem isso.

$$P_{\text{atmosférica}} = P_{\text{interna}}$$

A pressão interna é igual à soma da pressão exercida pelo gás com a pressão exercida pela coluna de água (a água que está dentro da proveta, *acima* do nível da água do béquer). A pressão do gás é a soma da pressão de H_2 com a pressão de vapor da água na temperatura em questão (que pode ser lida em uma tabela).

$$P_{\text{interna}} = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{\text{coluna}}$$

Falta apenas determinar a pressão exercida pela coluna de água, que será

$$P_{\text{coluna}} = \rho gh^*, \text{ onde:}$$

ρ = densidade da água

g = aceleração da gravidade

h = altura da coluna de água (veja figura 12.1)

Apesar da simplicidade dessa equação, os estudantes têm sempre algumas dificuldades para utilizá-la por causa das *unidades* envolvidas.

Já que a pressão da coluna de água é proporcional à sua altura, tudo fica bem mais simples se determinarmos a altura da coluna de água que corresponde à pressão de 1 atmosfera (ou 760 mmHg); a proporcionalidade permite que calculemos facilmente, depois, qual a pressão de qualquer coluna, sabendo sua altura.

$$* P_{\text{coluna}} = \frac{\text{peso da coluna}}{\text{área da base da coluna}} = \frac{mg}{S} = \frac{\rho Vg}{S} = \frac{\rho Shg}{S} = \rho gh, \text{ onde:}$$

S = área da base da coluna de água

V = volume da coluna de água

Para saber a altura da coluna de água que corresponde à pressão de 1 atmosfera, basta compararmos com a coluna de mercúrio que tem a mesma pressão:

$$\rho_{\text{Hg}} \times g \times h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times g \times h_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$13,6 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times 760(\text{mm}) = 1,00 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times h_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = 13,6 \times 760 \text{ mm} = 10.336 \text{ mm} = 10,34 \text{ m}$$

Essa altura (10,34 m) é, portanto, a altura da coluna de água que exerce, em sua base, uma pressão de 1 atmosfera, ou 760 mmHg.

Com esses dados você já pode calcular a pressão do hidrogênio, e daí a sua quantidade. Para calcular agora a massa atômica do magnésio, lembre-se que *o magnésio tem valência 2*; escreva a equação química da reação e verifique como, sabendo a quantidade de hidrogênio formada, é possível calcular a quantidade de magnésio que havia em sua amostra; conhecendo a massa dessa amostra, o resto fica fácil.

3. Parte experimental

Marque, em um tubo de ensaio, os níveis correspondentes ao volume de 1, 2, 3, 4 e 5 mL (05 marcas), deixando-o como tubo de referência.

Observação: em alguns dos experimentos abaixo será solicitado ao estudante que coloque “x mL” de um sólido em um tubo; isto significa que ele deve simplesmente colocar sólido nesse tubo até que a altura do nível do sólido seja aproximadamente a mesma da marca de “x mL” do tubo de referência. O estudante deve ter consciência de que essa é uma forma muito imprecisa de medir quantidades de sólidos pulverizados, e só pode ser utilizada quando a “exatidão” da quantidade não for absolutamente relevante.

3.1. Dissolução

- a) Coloque em um tubo de ensaio 5 mL de água destilada e vá acrescentando, de gota em gota, 15 gotas de solução 18 mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Anote as suas observações.

Cuidado: adicione sempre o ácido concentrado na água, nunca acrescente água ao ácido concentrado!

Guarde o ácido diluído (2 mol/L aproximadamente) para usá-lo nas partes **3.2b** e **3.3a**.

- b) Coloque em um tubo de ensaio 5 mL de água destilada e acrescente 3 pequenos fragmentos de hidróxido de sódio, NaOH (s). Adapte uma rolha ao tubo de ensaio e agite-o cuidadosamente. Anote as suas observações. Guarde a solução para usar na parte **3.2a**.
- c) Coloque em um tubo de ensaio cerca de “1 mL” de cloreto de amônio sólido, NH_4Cl (s), e acrescente 5 mL de água. Arrolhe o tubo e agite-o cuidadosamente. Anote as suas observações.
- d) Repita a etapa (c) mas, como sólido use cerca de “1 mL” de acetato de sódio, CH_3COONa (s).

3.2. Testes com várias substâncias

- a) Adicione a 5 mL de água destilada cerca de 1 mL da solução de hidróxido de sódio preparada na parte **3.1b**. Acrescente algumas gotas de uma solução de fenolftaleína.
- b) Repita o teste da etapa (a), mas usando 1 mL da solução de ácido sulfúrico preparada na parte **3.1a**.
- c) Coloque em um tubo de ensaio pequena quantidade (cerca de “1/4 mL”) de sulfito de sódio, Na_2SO_3 . Acrescente cautelosamente cerca de 3 mL de ácido clorídrico diluído (HCl 6 mol/L).
- d) Coloque em um tubo de ensaio cerca de 5 mL de uma solução 0,1 mol/L de sulfato ferroso acidificada (FeSO_4). Acrescente, gota a gota, 10 gotas de uma solução 0,1 mol/L de permanganato de potássio (KMnO_4), agitando o tubo de ensaio após a adição de cada gota.
- e) Acrescente 1 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol/L a 1 mL de uma solução 0,1 mol/L de brometo de potássio (KBr).
- f) Aqueça cerca de “1/4 mL” de nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, pulverizado, num tubo de ensaio de vidro resistente. Se ocorrer uma reação, remova o bico de gás e observe o que acontece. Depois que o material se resfriar, torne a aquecê-lo. Deixe o tubo de ensaio esfriar antes de lavá-lo!
- g) Coloque em um tubo de ensaio cerca de “1/2 mL” de dióxido de chumbo em pó (PbO_2). Aqueça com o bico de bunsen, e anote todas as modificações ocorridas. Acenda um palito de madeira, sobre-o para apagar a chama e, rapidamente, coloque-o dentro do tubo de ensaio *enquanto sua ponta ainda estiver em brasa*. Como você explica o resultado? Deixe o tubo de ensaio esfriar antes de lavá-lo!

3.3. Velocidade de reação

- a) Prepare 4 tubos de ensaio, cada um contendo 5 mL de solução 0,1 mol/L de oxalato de sódio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Acidifique-os acrescentando a cada um deles cerca de 1 mL (20 gotas) de solução 2 mol/L de H_2SO_4 (preparada na parte **3.1a**).
 - a1) Coloque 2 dos tubos de ensaio em um banho de água quente (de 40 a 50 °C), de maneira que ambos fiquem à mesma temperatura. A apenas um deles acrescente 5 gotas de uma solução de sulfato manganoso (MnSO_4) 0,1 mol/L; a seguir, acrescente *a cada um dos tubos* 2 gotas de uma solução 0,1 mol/L de KMnO_4 . Agite-os para misturar e anote o tempo de reação (para cada tubo) para que ambos atinjam o mesmo estado final (fiquem com a mesma aparência).
 - a2) A *apenas um* dos outros 2 tubos de ensaio, à temperatura ambiente, acrescente 5 gotas de solução 0,1 mol/L de sulfato manganoso. A *ambos* os tubos de ensaio acrescente 2 gotas de

solução 0,1 mol/L de KMnO_4 . Agite os tubos de ensaio, para misturar, e compare os tempos de reação.

- b) Numere 5 tubos de ensaio de 1 a 5 e coloque em cada um deles o seguinte:

Tubo nº 1 - 5 mL de HCl 6mol/L

Tubo nº 2 - 5 mL de ácido acético 6mol/L (CH_3COOH)

Tubo nº 3 - 5 mL de HCl 1mol/L

Tubo nº 4 - 5 mL de HCl 0,1mol/L

Tubo nº 5 - 5 mL de ácido acético 1mol/L (CH_3COOH).

Em cada tubo coloque um pequeno fragmento de carbonato de cálcio, CaCO_3 (s). Anote as velocidades de reação observadas.

3.4. Precipitação

- a) Coloque em um tubo de ensaio cerca de 1 mL de solução 0,1 mol/L de cloreto de sódio, NaCl , e em outro tubo de ensaio, 1 mL de solução 0,1 mol/L de cromato de potássio, K_2CrO_4 . Acrescente a ambos os tubos algumas gotas de solução 0,2 mol/L de nitrato de prata, AgNO_3 . Anote os resultados.
- b) Misture em um tubo de ensaio cerca de 1 mL de solução 0,1 mol/L de NaCl e 1 mL de solução 0,1 mol/L de K_2CrO_4 . Acrescente, uma de cada vez, algumas gotas de uma solução 0,2 mol/L de AgNO_3 , agitando o tubo após a adição de cada gota. Continue a adicionar a solução de AgNO_3 até que não se observe mais nenhuma modificação.

3.5. Dicromato de amônio

Cuidado! Conduza esse experimento na capela, e considere que a reação poderá provocar espalhamento de sólido, além de muita fumaça!

Coloque em um cadinho cerca de “1/2 mL” de dicromato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e aqueça suavemente. Quando a reação começar, retire o bico de Bunsen e afaste-se.

Evite inalar a poeira formada na reação.

3.6. Decomposição térmica do bicarbonato de potássio

Pese um tubo de ensaio **seco**, com rolha, com precisão de 0,0001 g.

A seguir, adicione ao tubo uma pequena quantidade de bicarbonato de potássio, KHCO_3 , fechando rapidamente com a rolha para evitar absorção de umidade. Pese este conjunto com a mesma precisão anterior.

Após a pesagem **remova a rolha** e, com o auxílio de uma pinça, aqueça o tubo de ensaio diretamente na chama do bico de bunsen. O aquecimento inicial deve ser suave e intermitente. Depois que cessar a crepitação, aqueça por mais alguns minutos para garantir que a decomposição seja completa. Leve o tubo para uma estufa a 100 °C e deixe durante 10 minutos. A seguir, ponha o tubo em um dessecador e deixe esfriar até atingir a temperatura ambiente (cerca de 5 minutos).

Tire o tubo do dessecador e tampe-o rapidamente com a **mesma rolha** usada anteriormente. Pese o conjunto com precisão de 0,0001 g. Com base na variação de massa, deduza a estequiometria da reação de decomposição do KHCO_3 .

3.7. Massa atômica do magnésio

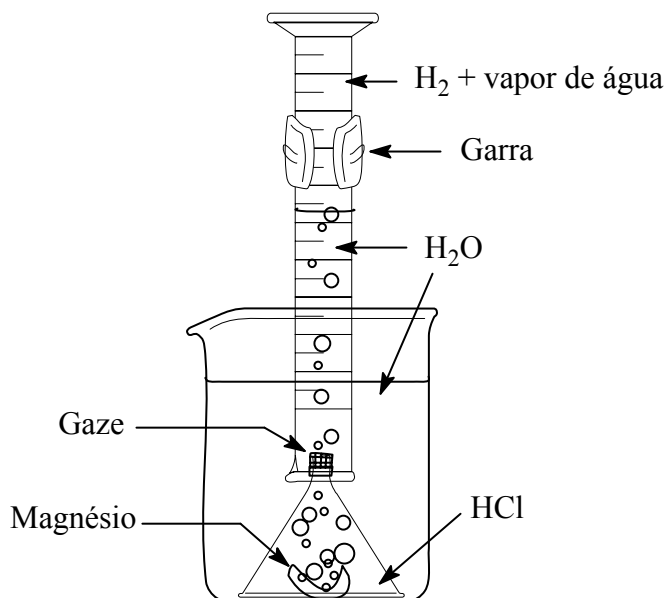


Figura 12.2. Esquema simplificado do aparelho

Prepare seu aparelho (veja figura 12.2) da seguinte forma (solicite ajuda do professor, dos técnicos ou dos monitores):

- Coloque água destilada suficiente para encher cerca de $\frac{3}{4}$ do béquer.
- Prenda com fita adesiva um pedaço de gaze na saída do funil sem haste. Isto é necessário para evitar que o magnésio, levantado pelas bolhas de hidrogênio, possa sair de dentro do funil. Não ponha muita gaze, nem aperte demais, senão o hidrogênio poderá ter dificuldade para passar pela gaze.
- Coloque o funil invertido no interior do béquer, completamente mergulhado na água. Cuide para que não fiquem bolhas de ar. Para evitar dificuldades de colocar o magnésio sob o funil mais tarde, você pode preferir já colocar o magnésio *antes* de pôr o funil no lugar; leia adiante como pesar o magnésio se quiser fazer isso.
- Encha completamente (até a boca) a proveta com água (destilada, sempre), acrescente mais um pouco para que o nível da água fique um pouco acima da boca da proveta (isso é possível, sim!), coloque um pedaço de papel bem plano, sem dobras (de tamanho apenas um pouco maior que a boca da proveta) na boca da proveta, dando leves toques com os dedos para expulsar o excesso de água e fazer o papel aderir em todo o contorno da boca.
- Vire a proveta de cabeça para baixo (faça isso sobre a pia, para evitar esparramar água em outros locais); se tudo correr bem, a proveta deve continuar cheia de água, que fica presa em seu

interior pelo papel, que é sustentado pela pressão atmosférica. Caso a água escorra para fora, isso pode ser porque você não colocou o papel corretamente, ou porque o bico de sua proveta tem defeitos ou curvaturas muito pronunciadas, não permitindo boa aderência do papel. Neste último caso é preciso trocar a proveta.

- Mergulhe a boca da proveta na água contida dentro do béquer; o papel se soltará e poderá ser retirado sem problemas. *Não retire mais a boca da proveta de dentro da água*, e certifique-se de que não há bolhas de ar dentro da proveta (se houver, repita toda a operação)
- Ajuste a boca da proveta de forma que a saída do funil fique em seu interior. Fixe com uma garra nessa posição.

Agora, em uma balança analítica, pese (“exatamente”) entre 40 e 80 mg de fita de magnésio *previamente* lixada. Coloque o magnésio assim pesado debaixo do funil no béquer. Adicione então, com uma pipeta de pasteur, 10 mL de ácido clorídrico concentrado; posicione a pipeta de forma a fazer a maior parte do ácido entrar sob o funil, para entrar logo em contato com o magnésio. Tome cuidado para não introduzir bolhas de ar no sistema.

Espera até que todo o metal tenha reagido, agite cuidadosamente para deslocar eventuais bolhas de hidrogênio retidas no funil e anote:

- a) A massa do metal utilizado;
- b) O volume do gás na proveta (em mL, de acordo com a escala da proveta);
- c) A medida da diferença entre os níveis de água na proveta e no béquer (em milímetros, meça com uma régua);
- d) A temperatura ambiente (meça com um termômetro mergulhado na água do béquer);
- e) A pressão atmosférica;
- f) A pressão de vapor da água;

Com esses dados calcule a massa atômica do magnésio.

Tabela 12.1. Pressão de vapor da água a várias temperaturas

Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)
10	9,209	20	17,535	30	31,824
11	9,844	21	18,650	31	33,695
12	10,518	22	19,827	32	35,663
13	11,231	23	21,068	33	37,729
14	11,987	24	22,387	34	39,898
15	12,788	25	23,756	35	42,175
16	13,634	26	25,209	36	44,563
17	14,530	27	26,739	37	47,067
18	15,477	28	28,349	38	49,692
19	16,477	29	30,043	39	52,442

Experimento 13

Termoquímica

Conteúdo

1. Introdução
2. Medidas de calores de transformações (ΔH)
Determinação da capacidade térmica do calorímetro
Como medir os valores de ΔH
3. Medida de ΔG
4. Determinação de ΔS
5. Parte experimental
 - 5.1. Determinação da capacidade térmica do calorímetro
 - 5.2. Determinação do calor de neutralização de HCl (aq) e NaOH (aq)
 - 5.3. Determinação do calor de dissolução do NaOH
 - 5.4. Determinação do calor de reação de HCl (aq) e NaOH (s)
 - 5.5. Determinação do calor de dissolução de NH_4Cl (s)
 - 5.6. Determinação do calor de reação entre Zn^0 (s) e Cu^{2+} (aq)
 - 5.7. Construção da pilha e determinação de ΔG

1. Introdução

A termodinâmica química estuda, entre outras coisas, as mudanças de energia que acompanham as reações químicas.

Tais mudanças de energia são fatores que determinam:

1º) Quão rapidamente uma reação ocorre, o que é um problema da cinética química.

2º) Quão completa estará a reação no final, o que é um problema do equilíbrio químico.

Termoquímica diz respeito às mudanças de energia manifestadas como "calor de transformação" (calor de formação, de combustão, de vaporização, de fusão, de dissolução, de neutralização, de reação, etc.). As medidas são geralmente efetuadas a pressão constante (pressão atmosférica), e a energia assim medida é chamada *entalpia* da transformação e representa-se como ΔH . Uma reação na qual o calor é perdido pelos reagentes para o meio ambiente (a temperatura da mistura de reação *aumenta* quando reage) é dita *exotérmica*, onde ΔH é negativo; aquela onde o calor é absorvido (a temperatura da mistura de reação *diminui* quando reage) é chamada de *endotérmica* e o ΔH é positivo. Mudanças da energia podem também se manifestar como energia elétrica, medida em termos de voltagem requerida ou produzida e a quantidade de mudança química (energia elétrica = volts \times coulombs). O trabalho executado contra uma força externa, como pressão atmosférica, também deve ser considerado. A máxima quantidade de energia que um sistema químico pode produzir é medida pela variação de energia livre, ΔG .

A relação entre ΔG e ΔH para uma certa transformação é:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A variação de energia livre ΔG de uma certa transformação é um dado muito importante, pois é essa variação que nos dirá se a transformação ocorrerá *espontaneamente* ou não. Os sistemas sempre evoluem, espontaneamente, para um estado de menor energia livre G , de forma que, para uma transformação qualquer,

- se ΔG é negativo, a transformação ocorre espontaneamente.

- se ΔG é positivo, a transformação **não** ocorre espontaneamente (ela ocorrerá espontaneamente no sentido inverso)*

Verificamos na equação acima a presença da quantidade chamada *entropia* (S). Podemos dizer, de forma simplificada, que a entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema; se a energia for constante, um sistema sempre evolui espontaneamente para o estado de maior entropia (maior desordem). Por outro lado, se a entropia for constante, os sistemas evoluem espontaneamente para o estado de menor energia (H). Combinando essas duas tendências, a variação de energia livre ΔG dá a palavra final sobre a espontaneidade de uma transformação.

Matematicamente a entropia pode ser definida da seguinte maneira:

$$dS = \frac{dq_{reversível}}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{reversível}}{T}$$

Como você pode ver, há a exigência de que a transformação do estado 1 para o estado 2 seja feita por um caminho reversível para que a equação acima se aplique. O problema tem tantos aspectos diferentes que não pode ser explicado em poucas palavras.

Para melhor compreender o significado de entropia e sua relação com a desordem molecular, considere o caso das *mudanças de fase*. Quando fornecemos calor (a pressão constante) a um sólido que se encontra na temperatura de seu ponto de fusão, a temperatura permanece constante enquanto houver sólido presente, desde que o fornecimento de calor seja feito a uma velocidade apropriadamente baixa. Nessas circunstâncias o processo é reversível, e a quantidade total de calor que é preciso fornecer para fundir todo o sólido (1 mol de sólido) é o calor de fusão, ou entalpia de fusão ΔH_f . Neste processo a variação de entropia é:

$$\Delta S = \frac{q_{reversível}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T}$$

Este valor é sempre positivo, o que mostra como a entropia (que aumentou durante o processo) está fortemente relacionada com a desordem molecular (que também aumentou ao passar de sólido para líquido). Como exemplo considere o gelo, que tem calor de fusão de 80 cal/g, ou $\Delta H_f = 1,44$ kcal/mol. Ao fundir 1 mol de gelo ele absorverá 1,44 kcal à sua temperatura de fusão (0 °C ou 273 K), resultando em uma variação de entropia de

$$\Delta S = \frac{1,44 \times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{273 \text{ K}} = 5,27 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \times \text{K}}$$

* Evidentemente é possível ainda um terceiro caso, aquele em que $\Delta G = 0$. Além de ser um caso muito raro, acreditamos que maiores considerações sobre este caso neste momento traria mais confusão do que esclarecimento para o estudante. Diremos apenas que uma transformação que tenha $\Delta G = 0$, tem uma *constante de equilíbrio* igual à unidade ($K = 1$), não mostrando preferência para ocorrer nem no sentido direto nem no sentido inverso (ou não mostrando preferência para formar nem os “produtos” nem os “reagentes”). Em outras palavras, esta transformação resultaria, no ponto de equilíbrio, em concentrações iguais de reagentes e de produtos (no caso mais simples de serem unitários os coeficientes da equação química, etc.).

2. Medidas de calores de transformações (ΔH)

Neste experimento mediremos os calores de cinco transformações diferentes:

1. Calor de neutralização de soluções de HCl e de NaOH:
 $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
2. Calor de reação de NaOH (s) com solução de HCl:
 $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (s)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
3. Calor de dissolução de NaOH (s) em água:
 $\text{NaOH (s)} [+ \text{H}_2\text{O (l)}] \rightarrow \text{NaOH (aq)}$
4. Calor de dissolução de NH_4Cl em água
 $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl (aq)}$
5. Calor da reação entre Cu^{2+} (aq) e Zn (s):
 $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + \text{Zn}^0 \text{ (s)} \rightarrow \text{Cu}^0 \text{ (s)} + \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$

Os três primeiros desses valores nos permitirão verificar a generalização conhecida como *lei de Hess*.

Para efetuar as medidas, realizamos as transformações em um *calorímetro*, que é simplesmente um bquer, com agitador e termômetro, dotado de *isolamento térmico* (um envoltório de isopor) para reduzir as trocas de calor com o meio ambiente. O calor gerado em uma transformação exotérmica distribui-se para aquecer a solução resultante e para aquecer também as partes do calorímetro (termômetro, agitador, bquer), tudo à mesma temperatura. Por isso, para determinar o calor gerado, precisamos determinar antes a *capacidade térmica* do calorímetro, que é uma medida de *quanto* calor o calorímetro consome para que sua temperatura se eleve de 1°C .

Determinação da capacidade térmica do calorímetro

Faremos essa determinação misturando, no calorímetro, água fria com água quente, e medindo a temperatura resultante. Se 50 mL de água quente (à temperatura t_q) forem misturados com 50 mL de água fria (à temperatura t_f) e isso resultar em uma mistura à temperatura resultante t_r , teremos:

- a) calor perdido pela água quente:

$$Q_{\text{perdido}} = mc\Delta t = 50\text{g} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times ^\circ\text{C}} \times (t_q - t_r)$$

- b) calor ganho pela água fria:

$$Q_{\text{ganho}} = mc\Delta t = 50\text{g} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times ^\circ\text{C}} \times (t_r - t_f)$$

Esses dois calores não serão iguais, pois uma parte do calor perdido pela água quente foi usada para aquecer o *calorímetro* à temperatura t_r . Assim teremos:

$$c) \quad Q_{\text{perdido}} - Q_{\text{ganho}} = C\Delta t = C(t_r - t_f)$$

Como sabemos Q_{perdido} , Q_{ganho} , t_r e t_f , podemos calcular a capacidade térmica C do calorímetro (em cal/°C). Digamos que obtenhamos o valor $C = 27$ cal/°C; isto significa que o conjunto béquer + agitador + termômetro consome 27 calorias para aquecer-se de 1°C.

Como medir os valores de ΔH

No caso, por exemplo, da neutralização das soluções de NaOH e HCl: você vai colocar 50,0 mL de solução ≈ 1 mol/L de HCl no calorímetro e ≈ 50 mL de solução ≈ 1 mol/L de NaOH em um béquer (as quantidades exatas serão calculadas da maneira explicada na parte experimental). As duas soluções devem estar à mesma temperatura (temperatura ambiente, t_1) (verifique, medindo). Depois você vai adicionar a solução de NaOH à solução de HCl (no calorímetro), fechar o calorímetro, agitar e anotar a temperatura resultante (t_2). A diferença $|t_2 - t_1| = |\Delta t|$ deve ser considerada, nos cálculos mostrados a seguir, apenas *em módulo* (em *valor absoluto*, sem considerar o sinal); mais adiante explicaremos o problema dos sinais. Para obter melhores resultados você deve depois *pesar* a solução formada. Lembrar que o calor gerado na reação foi utilizado para aquecer a solução resultante (calor específico fornecido na parte experimental) e também para aquecer o calorímetro.

$$\text{Calor gerado na reação} = |\Delta Q| = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$$

Não se esqueça, neste ponto, que ΔH é o calor gerado *por mol* de produto ou de reagente, conforme a reação (neste caso é *por mol* de água formada), e o calor determinado acima deve ser apropriadamente convertido para determinar o ΔH .

$$n \text{ moles (formados na reação)} \cdot \dots \cdot |\Delta Q| \text{ cal}$$

$$1 \text{ mol} \cdot \dots \cdot |\Delta H| \quad \Rightarrow \quad |\Delta H| = \frac{|\Delta Q|}{n}$$

No caso de uma transformação endotérmica, os cálculos são feitos de uma maneira absolutamente semelhante, sendo que o calor absorvido na transformação foi retirado, em parte, da solução, e, em parte, do calorímetro:

$$\text{Calor absorvido na reação} = |\Delta Q| = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$$

$$\text{e } |\Delta H| = \frac{|\Delta Q|}{n}$$

Para saber o *sinal* de ΔH , você tem que se lembrar agora que ΔH é negativo ($\Delta H < 0$) quando a transformação é exotérmica, e é positivo ($\Delta H > 0$) quando a transformação é endotérmica.

Um erro freqüentemente cometido pelos estudantes é o de tentar determinar o *sinal* de ΔH pelas equações acima, considerando o sinal de Δt ($= t_2 - t_1$). Isto **não deve ser feito**, pois o resultado será o contrário do correto. Se você quiser determinar o sinal de ΔH considerando o sinal de Δt , deve utilizar as equações abaixo (que, como você pode ver, estão escritas de forma diferente das anteriores):

$$\Delta Q + mc\Delta t + C\Delta t = 0$$

$$\Delta H = \frac{\Delta Q}{n}$$

No caso específico da reação entre Cu^{2+} (aq) e Zn^0 (s), além da solução e do calorímetro há ainda substâncias sólidas presentes (zinco em excesso e cobre que se formou na reação), que também absorvem calor. Neste caso, já que os sólidos são metais, podemos valer-nos (para simplificar) da *lei de Dulong e Petit* que diz que as capacidades caloríficas molares (C_m) dos metais são quase todas aproximadamente iguais a 6 cal/(mol \times °C); sabemos a quantidade total (moles) de sólido (igual à quantidade de zinco que foi adicionada), portanto podemos calcular o calor absorvido pelo sólido:

$$|Q_{\text{sólido}}| = nC_m |\Delta t|$$

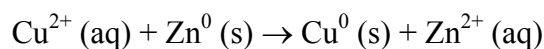
onde: n = quantidade (moles) de sólido

$$C_m = 6 \text{ cal}/(\text{mol}\times^\circ\text{C})$$

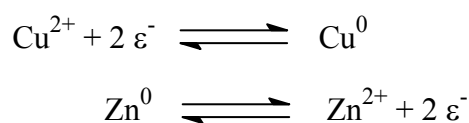
Outra diferença muito importante neste caso é que aqui não podemos medir diretamente a massa da solução resultante, pois ela está misturada com sólidos. Devemos usar um método indireto, determinando a massa da solução através de sua densidade (e, naturalmente, supondo que seu volume não variou muito durante a reação).

3. Medida de ΔG

Para medir o valor de ΔG construiremos uma *pilha* com os metais zinco e cobre, na qual ocorre a mesma reação da qual já medimos o ΔH :



Na pilha, no entanto, devido à maneira como ela é construída, as semi-reações (representadas abaixo) ocorrem separadamente, cada uma em seu respectivo eletrodo, e podemos medir a diferença de potencial (voltagem) entre os eletrodos (causada pelo acúmulo de elétrons em um e pela drenagem de elétrons do outro).



Essa diferença de potencial, ou “força eletromotriz” da pilha (ΔE)* representa, de certa forma, a *tendência* que as semi-reações apresentam para ocorrer num ou noutro sentido, pois a diferença de potencial está relacionada com a diferença de energia livre (entre os dois extremos da reação global) pela equação:

$$\Delta G = -nF\Delta E^{**}$$

onde: $n = n^\circ$ de elétrons envolvidos na equação da reação

$F = \text{faraday}$, ou carga de 1 mol de elétrons

= 96489 *Coulombs/mol* ou, o que dá na mesma, *Joules/(mol×volt)* (para usar quando ΔG é expresso em *Joules/mol*)

= 23,06 *kcal/(mol×volt)* (para usar quando ΔG é expresso em *kcal/mol*)

$\Delta E = \text{diferença de potencial gerada pela pilha}$

Por essa expressão vemos que quanto maior o valor de ΔE , “mais negativo” será o valor de ΔG , portanto “mais espontâneo” será o processo. Se ΔG for positivo o processo ocorrerá espontaneamente no sentido oposto ao considerado.

Uma pilha é normalmente construída como representado na figura 13.1 abaixo:

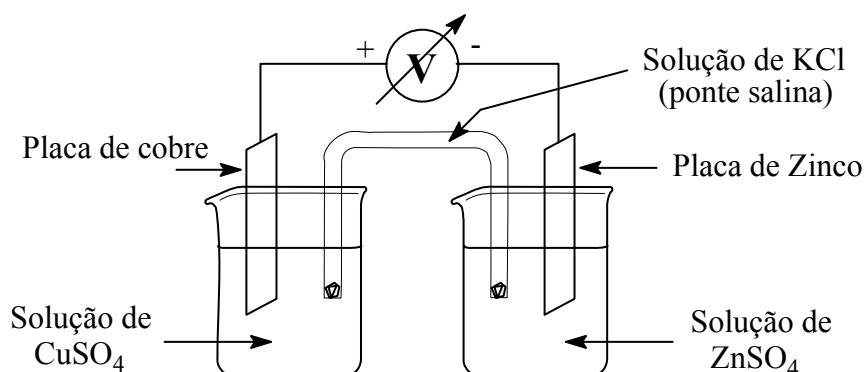


Figura 13.1. Pilha Zinco-Cobre (construção usual)

Para nossa finalidade presente (queremos apenas fazer uma medida rápida da diferença de potencial), porém, podemos fazer uma pilha bem mais simples colocando um pedaço de papel de filtro sobre uma placa de vidro e pingando soluções dos sais ($ZnSO_4$ e $CuSO_4$) em posições apropriadas, colocando sobre as soluções pequenas placas dos respectivos metais e pingando uma solução de KCl para unir as duas outras (fazendo o papel de ponte salina). Mais detalhes são dados na parte experimental.

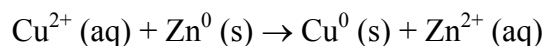
* Na verdade a diferença de potencial ΔE relaciona-se com o potencial padrão ΔE^0 da pilha através da equação de Nernst: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$. Estaremos, porém, trabalhando com

concentrações unitárias (1 mol/L), de forma que em nosso caso $\Delta E = \Delta E^0$.

** Como estaremos medindo ΔE^0 , seria talvez mais correto escrever $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$; estamos adotando simbologia simplificada para evitar excessiva complicação do texto com formalismos simbólicos.

4. Determinação de ΔS

Como já conhecemos o valor de ΔH e de ΔG para a reação



podemos calcular o ΔS para essa transformação através da equação que relaciona esses valores uns com os outros:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Uma observação importante é que o valor de ΔS para essa reação é bem menor que o valor de ΔH ($|T\Delta S| < |\Delta H/10|$), de forma que ΔH e ΔG têm valores próximos um do outro. Se você quiser obter um valor razoavelmente correto para ΔS , tem que ser muito cuidadoso na determinação de ΔH . Pequenos erros podem até inverter o sinal de ΔS .

5. Parte experimental

5.1. Determinação da capacidade térmica do calorímetro

Escolha um de seus béqueres de 150 mL para ser o béquer *do calorímetro*, limpe-o e seque-o bem. Em seguida pese o béquer ($\pm 0,01\text{g}$) e anote o peso. Certifique-se de que usará *sempre este mesmo béquer* no calorímetro, até o final de todos esses experimentos.

Prepare seu calorímetro e coloque 50,0 mL (o mesmo que 50,0 g? Por quê?) de água destilada em seu interior. Feche, agite e leia a temperatura algumas vezes para certificar-se de que está estabilizada. Este será o valor (t_f) que você usará nos cálculos.

Em outro béquer coloque um volume igual (50,0 mL) (o mesmo que 50,0 g? Por quê?) de água destilada e aqueça-a a uns 15-20 °C acima da temperatura ambiente. Coloque o béquer sobre a bancada, agite e leia a temperatura repetidas vezes até ter certeza de que ela esteja razoavelmente estabilizada*. Se necessário, volte a aquecer a água e recomece.

Então faça a leitura final (a que você usará nos cálculos como t_q) da temperatura e, rapidamente, junte essa água quente à água fria do calorímetro, tampe e agite. Leia a temperatura no interior do calorímetro repetidamente até que esteja estabilizada (de poucos segundos a poucos minutos) e então anote o valor da temperatura resultante.

O calor específico da água é 1,00 cal/(g×°C).

Exemplo de cálculo:

- -Temperatura de 50,0 g de água quente: 37,9 °C

* Como a água do béquer está mais quente que o ambiente, a temperatura não se “estabilizará” propriamente, continuando a cair lentamente. O que é importante é certificar-se de que a temperatura é *uniforme* (o béquer não está mais quente que a água, ou uma parte da água mais quente que outra parte, etc.), de forma que sua última leitura corresponda realmente à temperatura da água naquele momento. Como a adição ao calorímetro é feita rapidamente, a temperatura não mudará apreciavelmente durante essa operação.

- -Temperatura de 50,0 g de água fria: 20,3 °C
- -Temperatura depois da mistura: 28,5 °C
- -Calor perdido pela água quente:
 - $50,0 \text{ g} \times 9,4 \text{ }^\circ\text{C} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{ }^\circ\text{C}} = 470 \text{ cal}$
- -Calor ganho pela água fria:
 - $50,0 \text{ g} \times 8,2 \text{ }^\circ\text{C} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times \text{ }^\circ\text{C}} = 410 \text{ cal}$
- -Calor ganho pelo calorímetro:
 - $470 - 410 = 60 \text{ cal}$
- -Capacidade térmica do calorímetro:
 - $C = \frac{60 \text{ cal}}{8,2 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,3 \frac{\text{cal}}{\text{ }^\circ\text{C}}$

5.2. Determinação do calor de neutralização de HCl (aq) e NaOH (aq)

Seque o béquer do calorímetro, o agitador e o termômetro. Monte o calorímetro e coloque em seu interior 50,0 mL de solução de HCl ≈ 1 mol/L (anote a concentração correta que consta no rótulo do frasco) e 2 gotas de fenolftaleína. Agite, leia a temperatura algumas vezes e anote seu valor quando ela ficar constante.

Calcule o volume de solução de NaOH ≈ 1 mol/L (leia a molaridade correta no rótulo do frasco) necessário para neutralizar o HCl. Meça este volume e acrescente mais 5,0 mL para assegurar que todo o HCl será neutralizado. Coloque essa solução em um béquer. Retire o termômetro do calorímetro (certifique-se, antes, de que você anotou a temperatura), lave-o e seque-o, e meça a temperatura da solução de NaOH. Se esta não for igual à temperatura da solução do calorímetro, aqueça (por exemplo, com o calor de suas mãos) ou esfrie (por exemplo, com um banho de água contendo algumas pedrinhas de gelo) a solução de NaOH até que sua temperatura seja a mesma da solução de HCl do calorímetro.

Adicione a solução básica à ácida contida no calorímetro, feche, coloque o termômetro, e agite. Observe a temperatura e anote seu valor máximo.

Verifique e anote a cor da solução no interior do calorímetro.

Retire o termômetro e o agitador procurando não perder solução. Retire o béquer e pese-o (com a solução ainda dentro!) ($\pm 0,01$ g). Subtraindo a massa do béquer vazio você obterá a massa da solução.

Alternativamente você pode calcular a massa dessa solução supondo que o volume não variou muito durante a reação (e, portanto, é igual à soma dos volumes adicionados) e utilizando o valor de densidade $d = 1,02$ g/mL para a solução resultante ($\approx 0,5$ mol/L de NaCl).

O calor específico dessa solução é $0,96 \text{ cal}/(\text{g} \times \text{ }^\circ\text{C})$.

5.3. Determinação do calor de dissolução do NaOH (s)

Lave e seque as partes do calorímetro (béquer, agitador, termômetro), torne a montar o calorímetro e coloque 50,0 mL de água em seu interior. Determine e anote a temperatura dessa água da mesma forma como fez antes.

Pese ($\pm 0,01$ g) cerca de 2 gramas de NaOH (anote a massa!) em um erlenmeyer fechado (devido à natureza higroscópica do NaOH). Adicione este sólido ao calorímetro, tampe e agite (a agitação precisa ser eficiente para promover a rápida dissolução do NaOH), sempre observando a temperatura. Anote o valor máximo.

Para calcular, lembre-se que a massa da solução dentro do calorímetro deve ser 50,0 g mais a massa de NaOH (≈ 2 g) que você adicionou. Não é necessário pesar a solução.

A concentração da solução obtida é aproximadamente 1,0 mol/L e seu calor específico é 0,94 cal/(g \times °C). Lembre-se que o ΔH que você quer calcular é em calorias por mol de NaOH que se dissolve.

5.4. Determinação do calor de reação de HCl (aq) e NaOH (s)

Lave e seque as partes do calorímetro. Calcule (pelo valor exato da concentração escrito no frasco) o volume de HCl ≈ 1 mol/L que contém 0,055 mol de HCl. Meça esse volume e coloque num balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada. Misture bem e transfira para o interior do calorímetro. Determine a temperatura como das vezes anteriores.

Pese ($\pm 0,01$ g) cerca de 2 gramas de NaOH (anotando a massa exata) em um erlenmeyer fechado, da mesma maneira que em 5.3. Não deixe, porém, que a massa seja superior a 2,1 g (0,0525 mol), para ter certeza que todo o NaOH vai reagir.

Adicione o sólido ao calorímetro, tampe e agite, e anote o valor máximo de temperatura atingido.

Determine a massa da solução como descrito em 5.2.

A solução obtida é uma solução de NaCl $\approx 0,5$ mol/L cujo calor específico já foi fornecido em 5.2.

Note que você deve calcular o ΔH baseado na quantidade (moles) de NaOH que você adicionou.

5.5. Determinação do calor de dissolução de NH₄Cl (s)

Proceda da mesma forma descrita em 5.3., mas utilizando 100 mL de água no calorímetro e pesando ($\pm 0,01$ g) cerca de 5,4 g de NH₄Cl (pode pesar em papel, pois NH₄Cl não é higroscópico).

A concentração da solução obtida é aproximadamente 1,0 mol/L. Como calor específico use o valor aproximado 0,94 cal/(g \times °C). Calcule o ΔH em calorias por mol de NH₄Cl.

5.6. Determinação do calor da reação entre Zn⁰ (s) e Cu²⁺ (aq)

Prepare o calorímetro, coloque 100 mL de solução 0,100 mol/L de CuSO₄ em seu interior, e anote a temperatura quando ficar constante.

Pese ($\pm 0,01$ g) cerca de 3,3 g ($\approx 0,05$ mol) de zinco em pó. Adicione o zinco à solução de CuSO₄. Agite continuamente e observe o termômetro até que a

temperatura tenha passado por um máximo e comece a decrescer (5-10 min.). Anote o valor máximo.

Para calcular, use os seguintes valores para uma solução $\approx 0,1$ mol/L de ZnSO_4 : $d = 1,02$ g/mL; $c = 0,98$ cal/(g \times $^\circ\text{C}$). Capacidade calorífica molar para Zn^0 e Cu^0 : 6 cal/(mol \times $^\circ\text{C}$); massa atômica do Zn = 65. Lembre-se que o zinco está em excesso ($\approx 5 \times$), e para calcular o ΔH você deve usar a quantidade (moles) de CuSO_4 .

5.7. Construção da pilha e determinação de ΔG

Recorte um pedaço de papel de filtro medindo 10×5 cm e faça marcas com lápis como mostrado na figura 13.2. Coloque sobre a placa de vidro.

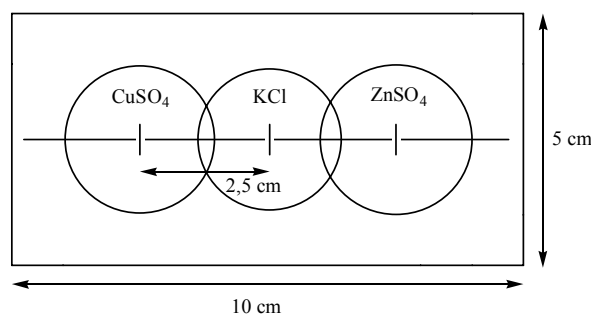


Figura 13.2. Papel de filtro para construção da pilha

Limpe as plaquinhas de zinco e de cobre com bom-bril e lave com água destilada.

Pingue solução de CuSO_4 1,0 mol/L na marca da esquerda e solução de ZnSO_4 (também 1,0 mol/L) na marca da direita, colocando em seguida as plaquinhas metálicas sobre as respectivas soluções. Pingue agora na marca central a solução 1,0 mol/L de KCl (ponte salina) de forma que sua mancha toque as duas outras soluções, como mostrado no desenho.

Meça então, com o multímetro, a diferença de potencial entre as duas placas e anote (ligue o pólo positivo do instrumento ao eletrodo de cobre).

Às vezes, mesmo com muito cuidado, as soluções secam um pouco e impedem um bom contato da placa metálica com a solução, o que pode causar medidas erradas. É aconselhável que, enquanto um dos membros do grupo segura os terminais do multímetro em posição (encostados nas plaquinhas metálicas, com uma regular pressão), outro membro pingue mais um pouco das soluções de CuSO_4 e de ZnSO_4 , bem encostado nas plaquinhas, observando o instrumento para ver se a voltagem não se eleva um pouco.

Observação: desde o momento em que você começa a pingar soluções no papel, o restante das operações deve ser feito com certa rapidez para que as soluções não sequem muito, alterando as concentrações e introduzindo erros. Planeje tudo com cuidado. Não mova o papel de filtro sobre a placa (para evitar que uma solução se misture com a outra).

Experimento 14

Equilíbrio Químico

Conteúdo

1. Introdução
Cinética e equilíbrio
Termodinâmica e equilíbrio
O princípio de Le Chatelier
2. Objetivos deste experimento
3. Tiocianato de ferro III
4. Formação e hidrólise de ésteres
 - 4.1. Hidrólise dos ésteres
 - 4.2. Excesso de reagentes
 - 4.3. Remoção de produtos
 - 4.3.1. Remoção do éster
 - 4.3.2. Remoção de água
 - 4.4. Outros métodos
5. Parte experimental
 - 5.1. Tiocianato de ferro
 - 5.2. Saponificação do benzoato de etila. Preparação de ácido benzóico
 - 5.3. Antranilato de metila
 - 5.4. Acetato de etila
 - 5.5. Salicilato de etila

1. Introdução

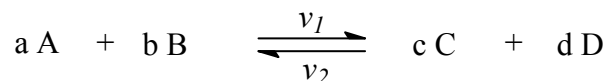
Em seus estudos de Química você certamente já ouviu falar muitas vezes de *reações reversíveis* e de *reações irreversíveis*. Vamos examinar este assunto agora com um pouco mais de cuidado. Essa divisão das reações em duas categorias, na verdade, é uma divisão de caráter *prático*; não existem realmente reações *irreversíveis*, todas as reações químicas ocorrem em ambos os sentidos, geralmente mostrando “preferência” por um dos sentidos, evoluindo para um estado final de *equilíbrio*, onde há, na maioria das vezes, predominância de “reagentes” ou de “produtos”, conforme as energias envolvidas. O que ocorre muitas vezes é que a mencionada “preferência” por um dos sentidos é tão pronunciada que, no equilíbrio, a concentração de “reagentes” é tão baixa que mal conseguimos detectar a presença desses reagentes; dizemos, aí, que a reação é *irreversível*.

Tem sentido, na prática, dizermos que certas reações são irreversíveis: se misturarmos os *reagentes* e, após algum tempo, ao analisarmos a mistura de reação, somente encontrarmos *produtos*, sem nenhum *reagente*, esta reação pode ser considerada, para todos os fins práticos, como irreversível. Mas se você quiser realmente compreender os fenômenos químicos, deve entender que o que realmente ocorre num caso assim é que o ponto de equilíbrio está tão deslocado no sentido da formação de produtos que a concentração dos reagentes fica abaixo da sensibilidade dos métodos analíticos utilizados; ao aumentar a sensibilidade dos métodos analíticos fica cada vez menos numeroso o conjunto de reações que podem ser consideradas irreversíveis de acordo com esse critério.

Podemos examinar a questão do equilíbrio químico do ponto de vista da *cinética* ou da *termodinâmica*; ambas as abordagens produzem conclusões úteis e ajudam a melhorar a compreensão das reações.

Cinética e equilíbrio

Vamos considerar um caso geral, relativamente simples, de reação química que possa ser representada pela equação:



Denominaremos A e B como reagentes, e C e D como produtos, e diremos que iniciamos a reação misturando os reagentes A + B. A reação da esquerda para a direita deve então ser chamada de *reação direta*, sendo v_1 a sua velocidade, que será máxima no início da reação, diminuindo com o seu decorrer, pois experimentalmente se demonstra que $v_1 = k_1[A]^a[B]^b$.

A reação da direita para a esquerda é então chamada de *reação inversa*, sendo v_2 a sua velocidade, que será nula no início e aumentará com o decorrer da reação, pois $v_2 = k_2[C]^c[D]^d$.

Como v_1 diminui enquanto v_2 aumenta, essas duas velocidades devem, em algum momento, tornarem-se iguais uma à outra. A partir desse ponto as concentrações dos reagentes e dos produtos não mais se alteram (pois a velocidade de formação de uma qualquer das quatro substâncias é igual à velocidade de consumo dessa mesma substância), e dizemos que se estabeleceu um *equilíbrio químico*:

$$v_1 = v_2 \quad \Rightarrow \quad k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Ao se estabelecer o equilíbrio, as reações não cessam, mas processam-se com igual velocidade nos dois sentidos; o equilíbrio nessas condições é chamado de *equilíbrio dinâmico*.

A expressão acima, que relaciona as concentrações das várias substâncias envolvidas na reação, pode ser escrita na forma:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Onde K é chamada *constante de equilíbrio* da reação, e os colchetes indicam que as concentrações das substâncias A, B, C e D, estão expressas em moles/litro.

O significado desta constante de equilíbrio é extremamente importante. O valor numérico de K será elevado se o equilíbrio favorecer a formação dos produtos. Se a reação ocorrer apenas em pequena extensão, na posição de equilíbrio predominarão os reagentes e, portanto, o valor numérico de K será pequeno (menor que a unidade se os expoentes forem unitários).

Termodinâmica e equilíbrio

Tomando como exemplo a mesma reação geral anteriormente apresentada, vamos dizer que:

- 1) Se tivermos apenas A + B (reagentes) na mistura, essa mistura terá uma energia livre G_1 ;
- 2) Se tivermos apenas C + D (produtos) na mistura, essa mistura terá uma energia livre G_2 .

Vamos examinar o caso em que G_2 é *menor* que G_1 (e, portanto, $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$): isto significa que a reação tende a evoluir, espontaneamente, no sentido da esquerda para a direita (para o estado de menor G , como já vimos no experimento anterior).

Dito apenas assim, isso dá a impressão de que os reagentes se transformam integralmente em produtos, exatamente como em uma “reação irreversível”. Por quê isso não acontece?

Até este ponto, deixamos de considerar a energia dos outros estados possíveis para o sistema, aqueles em que as quatro substâncias (A, B, C e D) estão presentes. Na verdade, estes estados têm entropia *maior* do que os extremos (A + B *ou* C + D) e, por isso, vários destes estados podem ter energia livre *menor* até mesmo do que G_2 . Um gráfico de G em função da composição da mistura (a fração molar de um dos componentes, por exemplo) tem uma forma curva conforme o exemplo da figura 14.1.

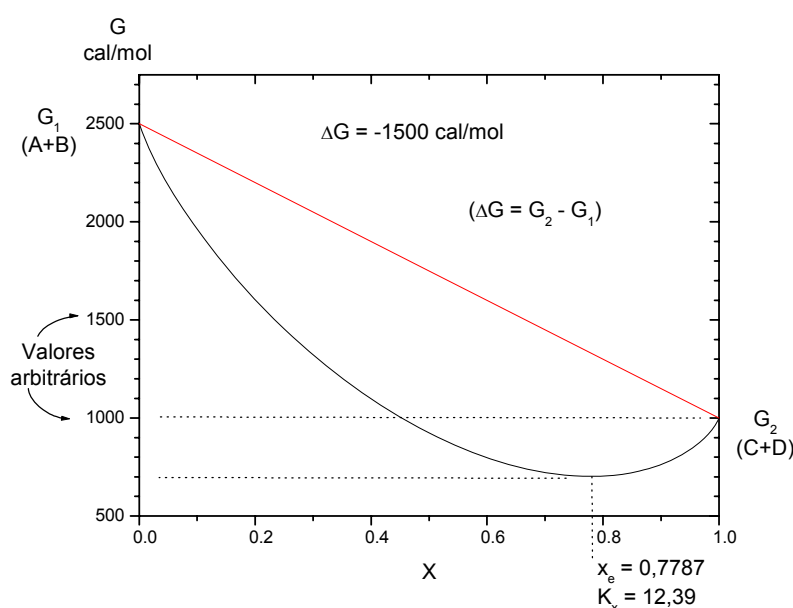


Figura 14.1. Curva de energia livre para $\Delta G = -1,5$ kcal/mol, a 25°C

Como você pode ver, existe um ponto, em algum lugar *entre* os dois extremos, em que a energia livre é *mínima*; é para este ponto que o sistema evolui espontaneamente, e este é o *ponto de equilíbrio*, em que as concentrações são aquelas determinadas pela constante de equilíbrio (K).

A relação entre a constante de equilíbrio e a diferença de energia $\Delta G (= G_2 - G_1)^*$ é a seguinte:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (\text{Eq 1}) \quad (\text{ou } \Delta G = -RT \ln K)$$

$$\left(\text{lembrar que } K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)$$

Pela equação 1 você pode ver que:

* Este valor é normalmente denominado ΔG^0 ; estamos, como habitualmente, simplificando a simbologia ao máximo.

- 1) Se $\Delta G = 0$, $K = 1$; no caso dos coeficientes da equação química serem unitários ($a = b = c = d = 1$), isto ($K = 1$) significa que no ponto de equilíbrio teremos partes iguais de reagentes e produtos. Note também que esta constante de equilíbrio, em particular, não varia com a temperatura.
- 2) Se $\Delta G < 0$, $K > 1$, indicando que o ponto de equilíbrio situa-se mais perto dos *produtos* ($C + D$) do que dos *reagentes* ($A + B$). Quanto maior o valor *absoluto* de ΔG , maior o valor de K , e mais perto dos produtos estará o ponto de equilíbrio.
- 3) Se $\Delta G > 0$, $K < 1$, e o ponto de equilíbrio estará mais perto dos *reagentes* ($A + B$). Isto corresponde a ter um gráfico que seria a imagem no espelho do gráfico da figura 14.1.

A curvatura no gráfico de G em função da composição (veja figura 14.1) é, como já dissemos, devida à entropia de mistura de $A + B$ com $C + D$; essa entropia *não depende* da diferença entre G_2 e G_1 , ΔG . Como consequência, quanto *maior* for ΔG (em valor absoluto), *menor* será a curvatura do gráfico, e *mais próximo do extremo* estará o ponto de equilíbrio. Compare as figuras 14.1 a 14.4 para compreender melhor este aspecto.

Você percebe também que, com ΔG acima de 10 kcal/mol* as reações podem ser consideradas como praticamente irreversíveis?

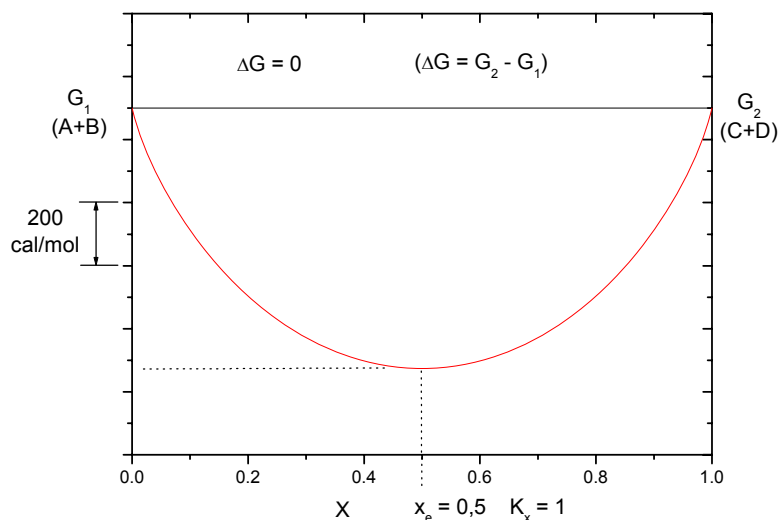


Figura 14.2. Curva de energia livre para $\Delta G = 0$

* Qual era mesmo a energia (ΔH) da reação de HCl com NaOH que você determinou no experimento anterior? E o ΔG da reação de Zn com CuSO_4 ?

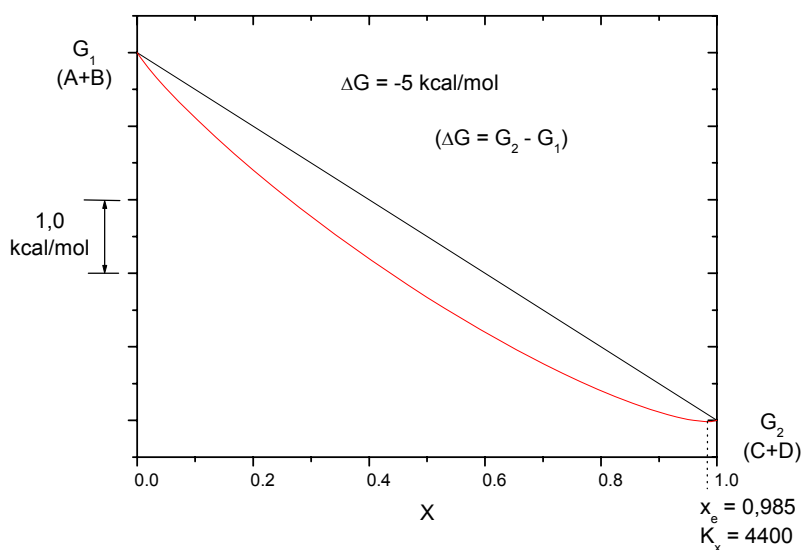


Figura 14.3. Curva de energia livre para $\Delta G = -5$ kcal/mol, a 25°C

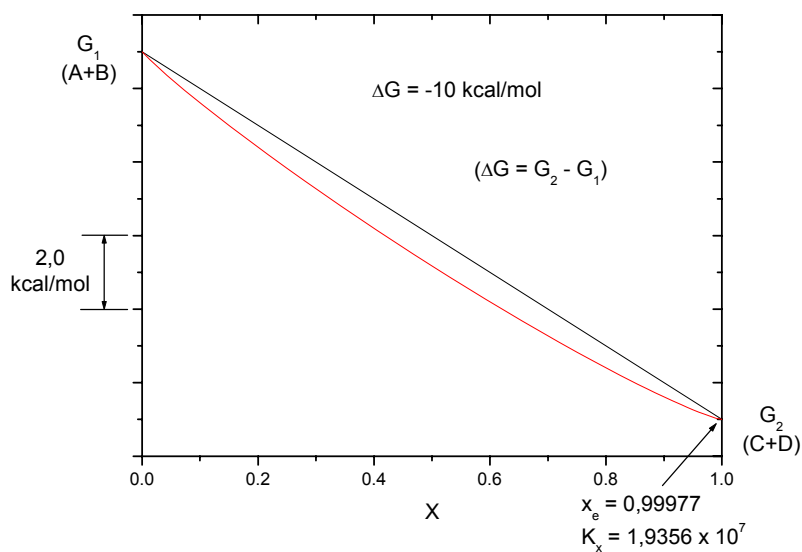


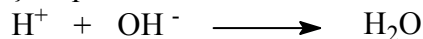
Figura 4.4. Curva de energia livre para $\Delta G = -10$ kcal/mol, a 25°C

Essa argumentação e esses gráficos devem ter deixado claro para você que, apesar de todas as reações serem reversíveis, aquelas com $|\Delta G| > 10$ kcal/mol podem, realmente, ser consideradas irreversíveis, pelo menos de um ponto de vista prático. Reações que se comportam claramente como reversíveis são aquelas em que $|\Delta G|$ é menor que 5 kcal/mol.

Esses números, porém, devem ser tomados apenas como *indicativos* de uma certa situação, não como “palavra final”. Considere, por exemplo, o efeito da temperatura no valor de K : pela equação 1 você pode ver que o aumento da

temperatura tem, sobre o valor de K , o mesmo efeito que o abaixamento do valor absoluto de ΔG (aumentar T faz com que o valor de K se aproxime da unidade).

Um outro aspecto de grande importância é a precisão exigida pela abordagem que você faz a respeito de uma certa reação. Ao reagir HCl com NaOH você encontrou um ΔH um pouco acima de 10 kcal/mol , indicando ser esta uma reação “irreversível”; a reação que realmente ocorre é:



Ora, mas esta é a *mesma* reação que, na hora de discutir K_w , pH , pOH , etc., consideramos como sendo “reversível”, não é?

É importante que você compreenda que não há verdadeira contradição no que foi dito acima; trata-se de diferença no grau de precisão com que examinamos o fenômeno. Afinal, uma reação com constante de equilíbrio de 10^{14} *pode* realmente ser considerada irreversível para muitas finalidades práticas. Não cometemos nenhum erro considerando-a irreversível para esses casos, desde que mantenhamos presente em nossas mentes que, na realidade, ela é reversível, como qualquer outra.

Princípio de Le Chatelier

Quando se varia qualquer fator que esteja contribuindo para o estabelecimento do equilíbrio de um sistema, esse equilíbrio é momentaneamente destruído e tem início um processo de mudanças no sistema que vão ocorrendo até que se atinja um novo equilíbrio. Esse fato é observado experimentalmente. Para determinar quais as mudanças que ocorrem, ou em que sentido elas ocorrem, é muito prático utilizar o *Princípio de Le Chatelier*, que estabelece que sempre que um equilíbrio é perturbado, o sistema se reajusta de modo a cancelar parcialmente o distúrbio aplicado.

Pode-se aplicar o *Princípio de Le Chatelier* a situações em que se varia a concentração, a temperatura ou, no caso de sistemas gasosos, também a pressão.

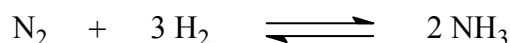
Varição da concentração: Se adicionarmos uma nova quantidade de um dos componentes a um sistema em equilíbrio, ocorrerá reação para consumir parte dessa nova quantidade adicionada. De modo inverso, a remoção de parte de um componente favorece a ocorrência de reação para substituí-lo. Por exemplo, numa solução aquosa de hidróxido de amônio, temos o seguinte equilíbrio:



Se a essa solução, juntarmos cloreto de amônio (NH_4Cl), a concentração de íons NH_4^+ aumentará e o equilíbrio será deslocado para a esquerda no sentido da formação do hidróxido de amônio (NH_4OH). *Você se lembra dos tampões?*

Varição da temperatura: Se um sistema em equilíbrio for aquecido, a reação será favorecida na tentativa de consumir o calor adicionado. Como exemplo temos a dissolução de cloreto de amônio em água que ocorre com absorção de calor (*processo endotérmico*). Ao aquecermos o sistema, haverá uma maior dissolução. Por outro lado, o resfriamento de um sistema em equilíbrio favorecerá um *processo exotérmico*, numa tentativa de repor o calor perdido.

Varição da pressão: Num sistema gasoso, o aumento da pressão favorece uma reação que faça diminuir a quantidade (moles) total no sistema, na tentativa de neutralizar o aumento de pressão. A redução da pressão favorece uma reação que faça aumentar a quantidade total (moles) dos gases. Por outro lado, se nem a reação direta e nem a reação inversa alteram a quantidade (moles) dos gases, a composição de equilíbrio não será afetada pela variação de pressão. Por exemplo, na reação de síntese de amônia, a partir de N_2 e H_2 , temos:



Neste caso, parte-se de quatro moles de reagentes para se obter dois moles de produto e, portanto, um aumento de pressão favorecerá a reação no sentido da esquerda para a direita, com maior formação de amônia.

2. Objetivos deste experimento

No decorrer deste curso você já estudou vários aspectos do equilíbrio químico, realizando medidas de pH, fazendo tampões, estudando o comportamento dos indicadores, verificando o efeito do produto de solubilidade em um processo de precipitação, etc. (Está lembrado?).

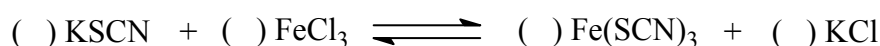
Neste experimento vamos abordar 2 aspectos diferentes:

- Faremos uma pequena demonstração visual de como as concentrações afetam a posição de equilíbrio.
- Executaremos experimentos que demonstram várias maneiras diferentes de contornar um problema trazido pelo equilíbrio (aplicações práticas do Princípio de Le Chatelier), estudando para isso alguns métodos para produzir ésteres.

3. Tiocianato de ferro III

O tiocianato de ferro III, formado reversivelmente pela reação entre cloreto férrico e tiocianato de potássio, apresenta uma coloração vermelha; as variações na intensidade dessa coloração, causadas por variação na concentração, são facilmente detectáveis pelo nosso olho, permitindo assim uma visualização das variações de concentração.

Acerte os coeficientes dessa reação:



Em seguida complete a fórmula da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[Fe(SCN)_3]^{(\quad)} [KCl]^{(\quad)}}{[KSCN]^{(\quad)} [FeCl_3]^{(\quad)}}$$

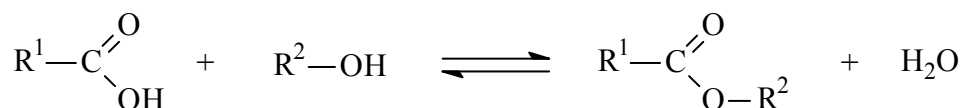
Baseado nessas equações, procure prever o que acontecerá quando você:

- Adicionar FeCl₃ à solução
- Adicionar KSCN à solução
- Adicionar KCl à solução

Se duas dessas alternativas provocarem o mesmo tipo de alteração, haverá diferença de *intensidade* na alteração (isto é, uma provoca uma alteração *mais pronunciada* do que outra?)?

4. Formação e hidrólise de ésteres

Na química orgânica existem muitas reações de equilíbrio, mas talvez a mais notória seja a reação entre um álcool e um ácido carboxílico para formar éster e água, chamada reação de esterificação (ou hidrólise de ésteres, no sentido oposto):

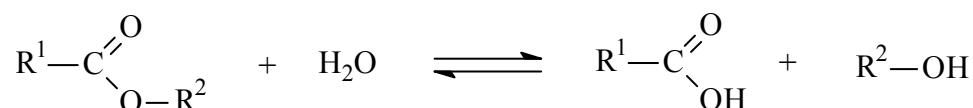


Na ausência de catalisadores a reação é muito lenta, levando vários dias para atingir o equilíbrio (verifique, em sua casa, misturando um pouco de vinagre com um pouco de álcool em um vidro fechado; é necessário um tempo considerável para que você possa detectar claramente o cheiro de acetato de etila que se forma)*.

Quando adicionamos um pouco de ácido sulfúrico e aquecemos, porém, o equilíbrio pode ser atingido em poucas horas. O valor da constante de equilíbrio não favorece muito o processo: na grande maioria dos casos, se misturarmos 1 mol de ácido com 1 mol de álcool, teremos apenas cerca de 3/4 da quantidade teórica de éster no equilíbrio. Por isso muitos químicos empenharam-se em desenvolver métodos que favorecessem a reação no sentido desejado, e hoje temos grande número de soluções possíveis. Não há, no entanto, uma solução geral e perfeita para todos os casos, por isso precisamos estudar com cuidado vários métodos para aprender como aplicá-los aos casos apropriados.

4.1. Hidrólise dos ésteres

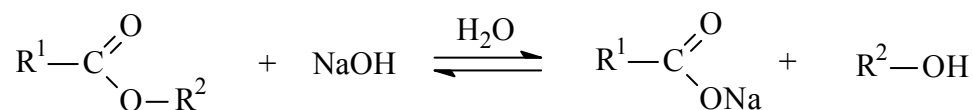
O caso mais simples é o da hidrólise, quando queremos transformar o éster nos correspondentes álcool e ácido carboxílico:



Essa transformação pode ser deslocada completamente para a direita pelo uso de NaOH. Na verdade, quando usamos NaOH ocorre uma mudança no *mecanismo* da reação, pois é o íon hidróxido (OH⁻) que ataca o éster, e não mais a

* A propósito, você acha que a reação de esterificação pode ser um dos processos que ocorrem durante o *envelhecimento* das bebidas alcoólicas?

água; a reação, porém, torna-se praticamente irreversível porque *todo* o ácido é removido do sistema pela base.

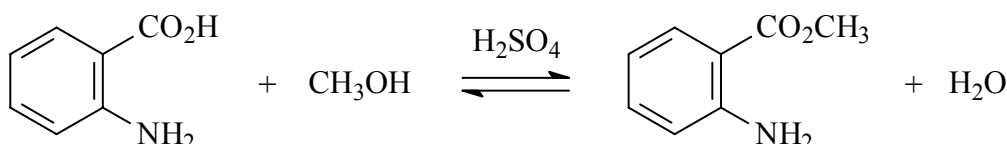


Esta reação é freqüentemente chamada de *saponificação* (por quê?).
Em nosso experimento faremos a saponificação do benzoato de etila.

4.2. Excesso de reagentes

Na reação de esterificação, quando o ácido é mais caro (ou mais precioso, mais difícil de obter) do que o álcool, pode-se usar grande excesso de álcool para transformar quase todo o ácido em éster. Evidentemente, pode-se usar excesso de ácido no caso inverso.

Usaremos este método para preparar antranilato de metila, onde usaremos excesso de metanol (mais barato do que o ácido antranílico). O ácido antranílico é o ácido *orto*-amino-benzóico.



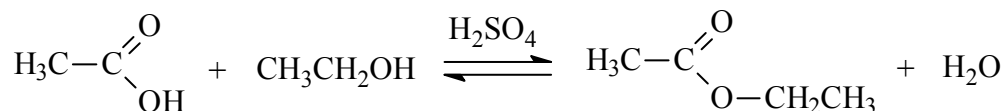
Nesta reação a quantidade de ácido sulfúrico (catalisador) precisa ser maior do que a quantidade de ácido antranílico (por quê?).

4.3. Remoção de produtos

Uma maneira bem eficiente de deslocar o equilíbrio é a de remover um dos produtos formados do meio reacional. No caso da esterificação pode-se remover o éster ou a água.

4.3.1. Remoção do éster

Usaremos este método para preparar acetato de etila:



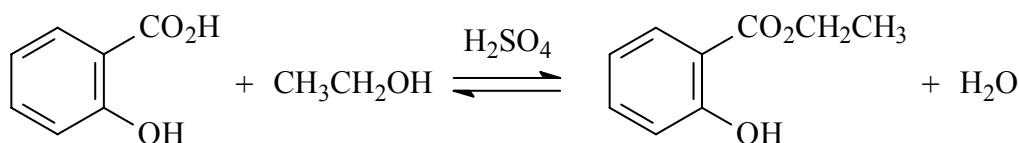
As várias substâncias presentes no meio reacional têm os seguintes pontos de ebulição:

- Ácido acético	117 °C
- Etanol	78 °C
- Ácido sulfúrico	290 °C
- Acetato de etila	77 °C
- Água	100 °C

O ponto de ebulição do acetato de etila é o mais baixo, mas o do etanol está muito próximo. No entanto, o etanol vai se combinar com o ácido sulfúrico, sendo protonado e sofrendo considerável aumento em seu ponto de ebulição. Como não acontece o mesmo com o acetato de etila (não na mesma extensão), torna-se possível destilar o éster para fora do meio reacional (sem levar muito álcool junto), deslocando assim o equilíbrio e obtendo bom rendimento de éster.

4.3.2. Remoção de água

No caso de quisermos preparar salicilato de etila, por exemplo, já não temos como destilar fora o éster, que tem ponto de ebulição maior do que o do álcool. A água também tem ponto de ebulição superior ao do álcool. Como proceder então?



Pontos de ebulição:

- Ácido salicílico	211 °C
- Etanol	78 °C
- Ácido sulfúrico	290 °C
- Salicilato de etila	234 °C
- Água	100 °C

No caso particular dos ésteres etílicos, onde então o álcool é o *etanol*, podemos recorrer a uma mistura azeotrópica tripla que pode ser formada entre benzeno (CUIDADO, carcinogênico) (que podemos adicionar à mistura de reação), etanol e água. Essa mistura azeotrópica não apenas permite que a água seja removida do meio, como ainda, ao se condensar, separa-se em duas camadas; a água fica praticamente toda na camada inferior, o que permite o uso de um *trap* (“armadilha”, em inglês) de *Dean-Stark* para separar a água e devolver o benzeno* e boa parte do etanol à mistura reacional (veja figura 14.5). Você se lembra do separador para óleos mais densos do que a água que você estudou no experimento de destilação com vapor?

* Qual é mesmo a razão pela qual é preciso ter cuidado ao trabalhar com essa substância?

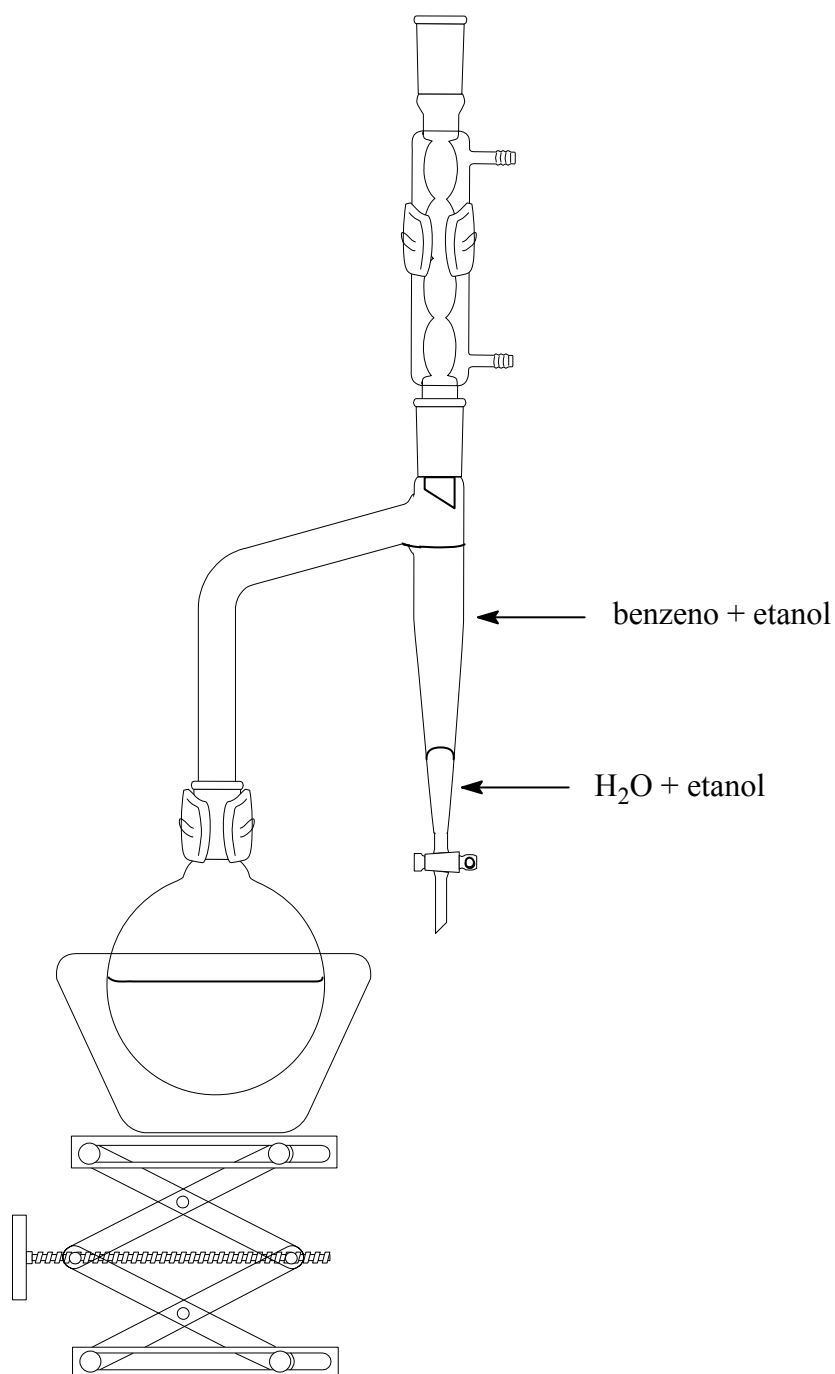
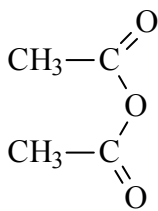


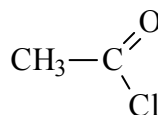
Figura 14.5. Uso do separador de água para preparar ésteres *etílicos*

4.4. Outros métodos

Há vários outros métodos desenvolvidos para a preparação de ésteres. Mencionaremos apenas mais dois que envolvem fazer uma transformação do ácido carboxílico *antes* de reagí-lo com o álcool. Os ácidos carboxílicos podem ser transformados em *anidridos* e em *cloretos de acila*:



Anidrido acético



Cloreto de acetila

Tanto os anidridos como os cloretos de acila podem reagir com álcoois formando ésteres, em uma reação praticamente irreversível. Na verdade eles são bem mais reativos do que os ácidos correspondentes, e este é o único jeito de obter ésteres de *fenóis* (os fenóis são menos reativos do que os álcoois, e não reagem com os ácidos carboxílicos para formar ésteres).

Você se lembra de sua preparação de aspirina? O que é que isso tem a ver com o que foi dito acima?

5. Parte experimental

5.1. Tiocianato de ferro

Colocar 20 mL de água em um béquer e adicionar, com pipetas de Pasteur, 2 gotas de solução 4 mol/L de FeCl_3 e 2 gotas de solução 4 mol/L de KSCN . Meça as gotas com certo cuidado, pois se você puser muito a solução ficará muito escura, não permitindo que um posterior escurecimento seja facilmente visível.

Colocar porções iguais da solução resultante em 4 tubos de ensaio. Separe o 4º tubo, deixando-o como referência.

Adicione 3 gotas da solução 4 mol/L de FeCl_3 ao primeiro tubo e agite. Se não notar a diferença ou não tiver certeza, ponha mais 3 gotas. Continue adicionando 3 gotas de cada vez, agitando, até ter certeza de que você percebeu qual a diferença entre este tubo e os outros. Anote suas observações e explique o que aconteceu.

Adicione 3 gotas da solução 4 mol/L de KSCN ao segundo tubo. Anote suas observações e explique. O resultado foi diferente do ocorrido com o 1º tubo? Se foi, qual foi a diferença? Explique tudo.

Adicione uma pequena quantidade de KCl sólido no terceiro tubo e agite vigorosamente para dissolver. Compare a cor com a do 4º tubo (referência). Anote e explique.

5.2. Saponificação do benzoato de etila. Preparação do ácido benzóico

Em um balão de 250 mL, coloque 2,00 mL de benzoato de etila, 20 mL de solução 2 mol/L de hidróxido de sódio e alguns caquinhos de porcelana.

Adapte ao balão um condensador de refluxo, faça circular água pelo condensador e aqueça o sistema sob refluxo até que se torne homogêneo (cerca de 30 minutos). Retire o condensador e aqueça a solução até ferver, durante alguns minutos.

Espera esfriar e transfira a solução para um béquer de 200 mL. Acidule a solução com cerca de 5 mL de ácido clorídrico concentrado (**cuidado no manuseio de ácido clorídrico concentrado!**).

A seguir, adicione 100 mL de água destilada e aqueça até dissolver completamente o ácido benzóico formado. Espere esfriar um pouco, coloque num banho de água e depois em um banho contendo gelo e água durante cerca de 10 minutos.

Por filtração sob pressão reduzida, separe os cristais formados e lave-os com **água gelada**. Deixe os cristais secarem ao ar durante alguns minutos. Esta secagem também poderá ser realizada comprimindo-se o produto entre dois pedaços de papel de filtro ou, se houver tempo, deixando-se o produto em um dessecador, até atingir uma massa constante. Esta última alternativa é a mais recomendável.

Determine o ponto de fusão do produto obtido e compare com o valor da literatura.

Com base na estequiometria da reação, calcule o rendimento da preparação.

5.3. Antranilato de metila

Em um balão de 500 mL coloque 14 g (quantos moles?) de ácido antranílico e 80 mL (quantos moles?) de metanol. Junte, com cuidado, aos poucos (resfrie em água corrente se for necessário), 20 mL (quantos moles?) de ácido sulfúrico concentrado. Junte algumas pedrinhas de ebulição e aqueça a mistura a refluxo por 1 hora.

Deixe esfriar até quase a temperatura ambiente, coloque o balão no evaporador rotatório e elimine, tanto quanto possível, o metanol.

Junte, aos poucos e agitando, 100 mL de uma mistura de água com gelo picado.

Junte agora, em pequenas quantidades e agitando bem, 50 g (quantos moles?) de carbonato de sódio. Tome cuidado por causa da formação de CO_2 .

Transfira para um funil de separação e extraia com duas porções de 50 mL de diclorometano. Seque com sulfato de magnésio anidro, filtre, evapore o solvente no evaporador rotatório e pese. O antranilato de metila tem densidade 1,168 g/mL.

5.4. Acetato de etila

Em um balão de 500 mL coloque 125 mL de álcool a 95 % e junte, com cuidado, 25 mL de ácido sulfúrico concentrado. Resfrie em água corrente se for necessário. Junte 100 mL de ácido acético glacial e monte um sistema de destilação simples. Junte pedras de ebulição ao balão com os reagentes.

Aqueça o balão de reação para efetuar uma destilação não muito rápida do acetato de etila. O líquido coletado contém, além do éster, pequenas quantidades de álcool, de ácido acético e de água. Lave com solução de NaHCO_3 e seque com MgSO_4 anidro. Filtre e pese para calcular o rendimento.

Se houver tempo, faça uma destilação do produto e depois pese novamente para determinar o rendimento de produto purificado.

5.5. Salicilato de etila

Em um balão de 250 mL coloque 14 g (quantos moles?) de ácido salicílico, 25 mL (quantos moles?) de etanol a 95 % e 50 mL de benzeno (MUITO CUIDADO; evite respirar os vapores e evite contato com a pele e com os olhos; trabalhe na capela). Junte 12 mL de ácido sulfúrico concentrado e algumas pedrinhas de ebulição. Monte o separador de Dean-Stark conectando-o ao balão. Feche a torneira e encha o coletor do separador com benzeno. Ponha o condensador de refluxo no lugar e aqueça a refluxo até que não pareça mais estar se separando água no separador (não gaste mais do que 2 horas de refluxo, ou não haverá tempo para executar o restante das operações).

Interrompa o aquecimento, deixe o balão esfriar e neutralize o ácido sulfúrico adicionando bicarbonato de sódio sólido (você acha que será necessário ter cuidado com a evolução de CO_2 ?), aos poucos, até que a reação pare.

Monte um aparelho de destilação simples e destile a mistura até eliminar todo o solvente. Deixe esfriar, junte 50 mL de água e 50 mL de éter, passe para um funil de separação, separe a camada etérea e lave-a com solução de NaHCO_3 . Seque com sulfato de magnésio anidro, filtre, elimine o solvente no evaporador rotatório e pese, determinando o rendimento.

Experimento 15

Cinética Química

Conteúdo

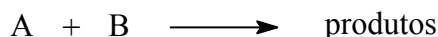
1. Introdução
 - Influência da temperatura na velocidade das reações
2. O experimento
3. Parte experimental
 - 3.1. Reações à temperatura ambiente
 - 3.2. Reações em outras temperaturas
 - a) Temperatura de banho gelo-água
 - b) Temperatura intermediária

1. Introdução

Intuitivamente é fácil perceber a importância da cinética química, que estuda a velocidade das reações e os fatores que influenciam essa velocidade. Todos sabemos que há reações tão rápidas que nos parecem instantâneas, sendo algumas até explosivas; outras são muito mais lentas, levando horas, dias ou até vários anos para se “completarem”. É evidente que um químico não pode realizar seu trabalho com eficiência sem um bom conhecimento de cinética química.

Os primeiros estudos nesse sentido mostraram, através de *experimentos*, que as velocidades das reações são proporcionais às concentrações dos reagentes, ou a alguma potência (em geral inteira) dessas concentrações. Isto leva ao conceito de ordem da reação.

Como exemplo, consideremos a reação:



A *velocidade* dessa reação, isto é, a *variação* da concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos *por unidade de tempo* em geral pode ser escrita:

$$v = \frac{\Delta c_x}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n \quad \text{ou} \quad v = kc_A^m c_B^n$$

Ordem da reação é a soma dos expoentes, $m + n$. Se $m = 1$ e $n = 2$, dizemos que é uma reação de ordem 3, ou de terceira ordem; além disso, é costume também dizer que a reação é de primeira ordem em relação a A e de segunda ordem em relação a B.

O estudante pode desde logo perceber que a velocidade da reação *não é constante*, mas **diminui** continuamente enquanto a reação se processa, porque os reagentes vão se consumindo e sua concentração vai diminuindo. Este fato constitui a maior dificuldade para a realização das medidas de velocidade, pois teríamos que medir simultaneamente um elevado número de grandezas que estariam continuamente variando.

Muitos métodos experimentais, de variada complexidade, foram desenvolvidos para efetuar as medidas de velocidade. Há métodos que medem diretamente, com rapidez (para evitar a variação), a concentração de um dos reagentes ou produtos; medindo a intervalos regulares, é possível ver como a concentração variou ao longo do tempo. É muito comum, porém, recorrer a um artifício que simplifica as coisas, baseado no seguinte:

1. Escolhe-se um método de medida bem sensível, capaz de detectar uma variação bem pequena, Δc , na concentração de um dos reagentes ou produtos;
2. Realiza-se a reação com concentrações dos reagentes tendo valores bem maiores do que Δc ; dessa maneira, podemos dizer que *as concentrações dos reagentes não variaram* enquanto medíamos o tempo necessário para ocorrer uma variação Δc .
3. Fazemos a reação com várias diferentes concentrações dos reagentes, medindo o tempo necessário, em cada caso, para produzir a mesma variação Δc . Assim podemos relacionar o *tempo* (necessário para produzir a mesma variação Δc) com a *concentração* dos reagentes, o que nos permitirá deduzir o valor da constante de velocidade e/ou ordem da reação, etc.

Há muitos artificios diferentes, cada um recorrendo a um conjunto razoavelmente complexo de fórmulas matemáticas, por isso não tem sentido tentar estudá-los todos em detalhes. É importante, no entanto, compreender o princípio mais freqüentemente envolvido em muitos desses artificios, que é o de usar concentrações muito maiores do que Δc , de modo que as concentrações permanecem essencialmente constantes enquanto fazemos as medidas.

Influência da temperatura na velocidade das reações

A temperatura tem forte influência na velocidade das reações, e esse talvez seja o aspecto da cinética química que oferece aos químicos a principal ferramenta para controlar as reações e executá-las da forma que lhes convenha.

A velocidade de *qualquer* reação química aumenta quando se eleva a temperatura. No entanto, algumas reações sofrem um aumento muito maior do que outras reações. Para compreender como isso ocorre, é necessário introduzir o conceito de *energia de ativação*.

O número de colisões por segundo entre as moléculas de uma mistura de reagentes é um número muito elevado. Se cada colisão resultasse em reação química, as reações seriam todas muito rápidas, praticamente instantâneas. O fato de existirem muitas reações que são bem lentas sugere que, para que duas moléculas reajam entre si, elas precisam ter, ao se encontrarem, uma energia cinética igual ou superior a um valor determinado, chamado energia de ativação (E_a).

Sabemos que um conjunto de numerosas moléculas (1 mol contém 6×10^{23} moléculas) contém algumas de energia cinética mais baixa e outras de energia cinética mais alta, em uma distribuição estatística complexa que produz gráficos como o da figura 15.1.

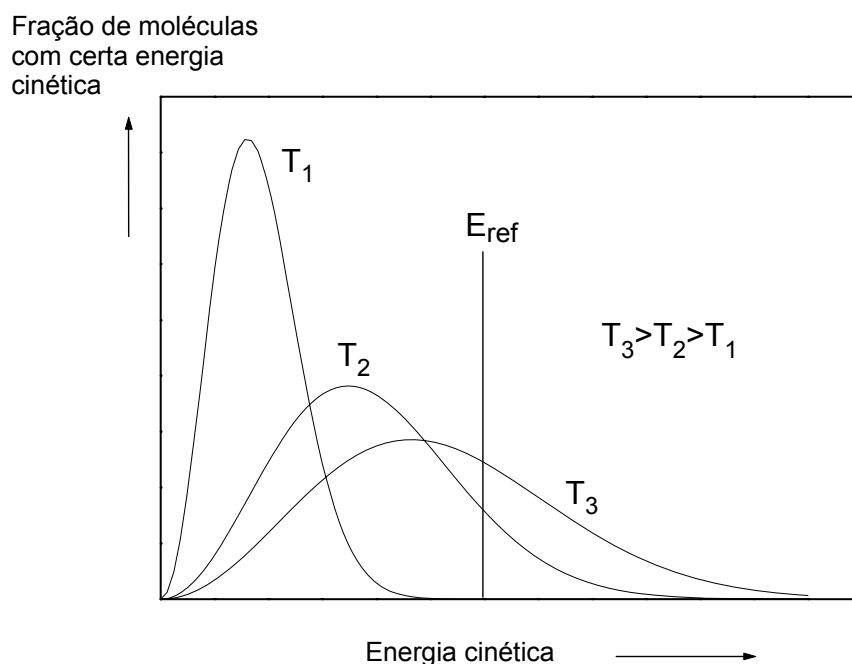


Figura 15.1. Variação da distribuição da energia cinética pelas moléculas conforme a temperatura

Observe especialmente como o gráfico muda de forma quando se varia a temperatura. Neste gráfico, a fração do número de moléculas que tem energia cinética igual ou superior a um valor qualquer (como E_{ref} , na figura) é a área sob a curva que está à *direita* de E_{ref} (a área total sob qualquer uma das curvas é igual à unidade).

Na figura 15.2 é representado um gráfico similar, para duas temperaturas diferentes, mas agora o eixo vertical representa a fração do número de *choques* com certa energia (já estão sendo consideradas as energias cinéticas das *duas* moléculas que se chocam). O gráfico tem forma similar ao anterior. Observe as duas energias de ativação representadas no gráfico como E_{a1} e E_{a2} (obviamente para duas reações diferentes): lembrando que apenas a fração dos choques à direita de E_a pode produzir reação, fica bem claro não apenas que quanto maior a energia de ativação de uma reação, menor é sua velocidade, mas também que essa interdependência é muito forte.

Verifique, observando o gráfico, que:

1. Qualquer que seja a energia de ativação, um aumento na temperatura resulta em aumento de velocidade (porque aumenta a fração dos choques com energia igual ou superior a E_a).
2. O aumento de velocidade é mais pronunciado para reações que têm maior energia de ativação. Observe que, ao elevar a temperatura de 0 °C para 100 °C, a fração de choques com energia maior do que E_{a2} torna-se bem maior do que o dobro da anterior (área sob as curvas à direita de E_{a2}); a mesma observação com relação a E_{a1} mostra que a nova área é bem menor do que o dobro da anterior.

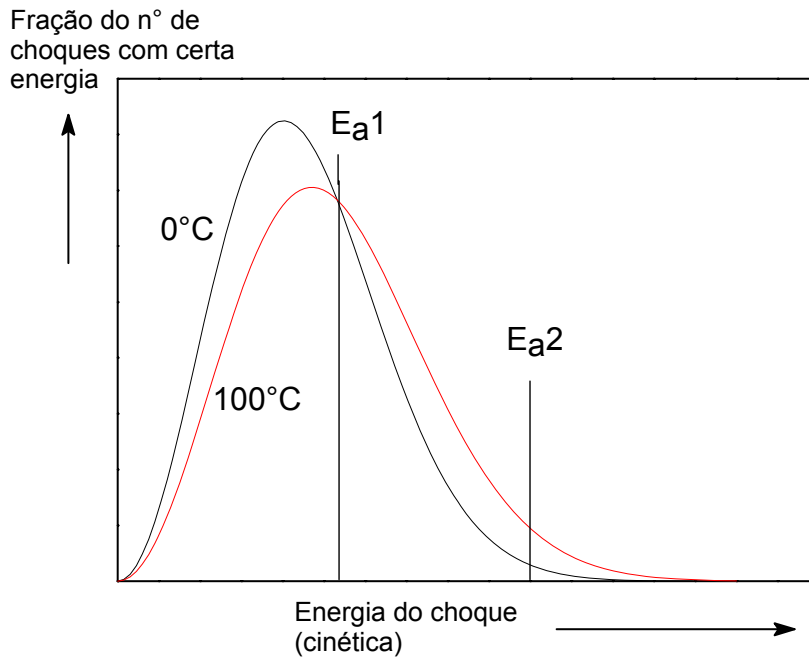


Figura 15.2. Variação da distribuição das energias dos choques conforme a temperatura

Este último aspecto não é tão fácil de perceber no gráfico, e é melhor verificado através da fórmula como mostrado adiante.

A relação entre a constante de velocidade (a letra “k” que aparece nas equações de velocidade), a energia de ativação e a temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A constante “A” é principalmente um fator de probabilidade (*nem todos os choques com energia igual ou superior a E_a resultam em reação, pois a orientação das moléculas no momento do choque pode não ser apropriada para que elas reajam*).

Aplicando essa equação para duas temperaturas diferentes, dividindo uma pela outra e convertendo para logaritmo neperiano, tem-se:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Imagine agora duas reações, de energias de ativação diferentes, consideradas nas mesmas temperaturas T_1 e T_2 : o segundo membro será maior para a reação que tiver maior E_a (pois T_1 , T_2 e R são idênticos para ambas as reações), mostrando que, ao aumentar a temperatura de T_1 para T_2 , a reação com maior E_a sofre um maior aumento de velocidade.

Fazendo um exemplo numérico: variando a temperatura de 20 para 30 °C, qual será o aumento de velocidade para reações que tenham energia de ativação de 5 kcal/mol, 10 kcal/mol e 20 kcal/mol?

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = E_a \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303} \right) = E_a \times 5,63 \times 10^{-5}$$

Por exemplo, para 5 kcal/mol (na fórmula tem que entrar em *calorias*, 5000, por causa da unidade usada para R):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 5000 \times 5,63 \times 10^{-5} = 0,2816 \quad \Rightarrow \quad \frac{k_2}{k_1} = 1,33$$

o que significa um aumento de 33 % na velocidade da reação. Mostre sozinho que o aumento será de 76 % para a reação com $E_a = 10$ kcal/mol e 208 % para a reação com $E_a = 20$ kcal/mol.

Nesta altura deve ter ficado claro para o estudante atento que a maneira de se medir a energia de ativação de uma reação é medir a sua velocidade em diferentes temperaturas. Além disso parece evidente que é imprescindível manter a temperatura constante quando se fazem medidas de velocidade.

O assunto abordado a seguir não tem relação direta com o experimento que vamos realizar. Achamos conveniente mencioná-lo apenas porque “energia de ativação” é um assunto freqüentemente abordado com apresentação de diagramas como o da figura 15.3, com introdução de outro conceito: o “estado de transição”.

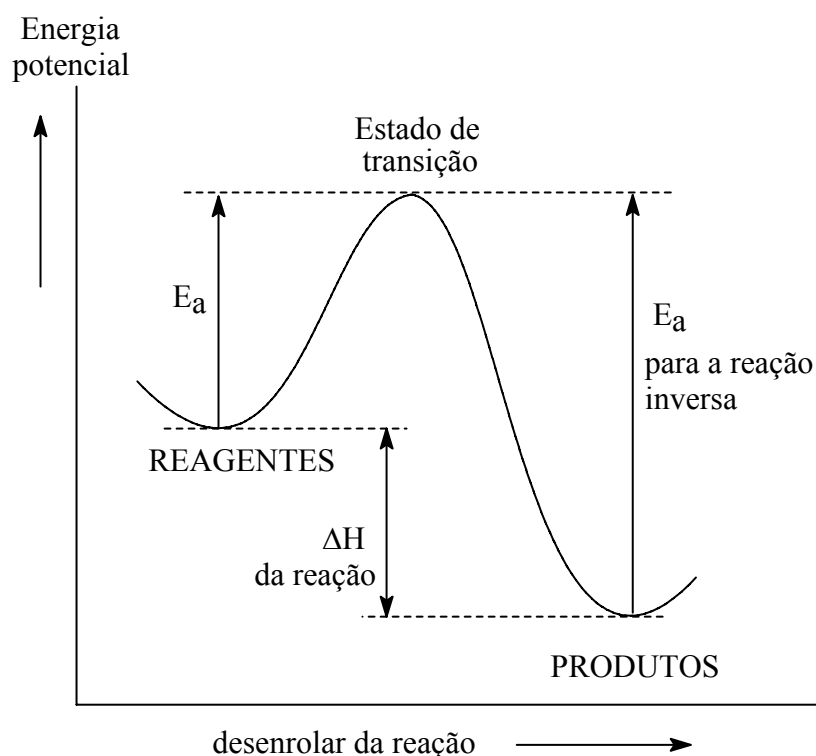


Figura 15.3. Diagrama mostrando a relação entre energia de ativação para as reações direta e inversa com o calor de reação; estado de transição.

Observe, inicialmente, que o eixo vertical representa *apenas* energia potencial (a energia total menos a cinética), enquanto que o eixo horizontal representa o progresso da reação.

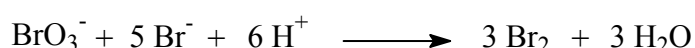
Para passar de reagentes a produtos, as moléculas dos reagentes têm que se chocar com uma energia cinética mínima igual a E_a ; a teoria do “estado de transição” propõe que, quando ocorre tal choque, o conjunto formado converte energia cinética em energia potencial, formando uma nova entidade química (intermediária entre reagentes e produtos) muito instável, porque corresponde a um máximo de energia potencial. Essa entidade, chamada de *estado de transição*, tem

uma existência muito breve, pois logo se desdobra em produtos (ou em reagentes novamente), transformando de novo a energia potencial excedente em energia cinética.

O diagrama assim apresentado é muito útil, pois permite uma visualização da relação entre as energias envolvidas; particularmente, fica fácil perceber a relação entre as energias de ativação para a reação direta e para a reação inversa.

2. O experimento

O experimento que vamos realizar é um estudo da cinética da reação entre bromato e brometo, na presença de ácido, que forma bromo segundo a equação:



Para medir a relação entre uma variação de concentração e o intervalo de tempo em que ela ocorre, vamos recorrer a duas reações auxiliares, que são *muito mais rápidas* que a reação em estudo, de forma que sua velocidade não interfere em nossas medidas. Essas reações auxiliares são:

1. A reação de bromo com fenol, para formar fenol monobromado:
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$$
2. A reação de bromo com alaranjado de metila, que resulta na descoloração do indicador.

A reação principal (bromato + brometo + H^+) é feita então na presença de uma **pequena** quantidade, conhecida, de fenol e de uma quantidade ainda **bem menor** de alaranjado de metila. Conforme vai se formando bromo, ele vai reagindo com o fenol, até que o fenol tenha sido todo consumido (quantidade de Br_2 = quantidade de fenol); qualquer pequena quantidade de bromo que se forme a partir daí, descolorirá o alaranjado de metila, fornecendo assim uma indicação visual, facilmente perceptível, de que o fenol acabou. Determina-se assim o tempo que decorre para que se forme essa quantidade de bromo (igual à quantidade de fenol); a quantidade de BrO_3^- que reagiu nesse intervalo de tempo é igual a 1/3 da quantidade de fenol? Por quê?

Para realizar o experimento você vai misturar em um béquer quantidades determinadas (veja a tabela 15.1 na parte experimental) de soluções de KBrO_3 , de KBr e de H_2O ; em outro béquer, você vai misturar soluções de HClO_4 , de fenol e de alaranjado de metila; nenhuma reação ocorre em nenhum desses dois béqueres, que podem ser mantidos assim indefinidamente. A reação se inicia ao misturar o conteúdo dos dois béqueres, quando então se inicia a contagem do tempo, que termina quando o alaranjado de metila for descolorado.

O seu trabalho no dia do experimento será muito simplificado se você previamente fizer os seguintes cálculos, com os dados da tabela 15.1:

1. Quantos moles de fenol foram adicionados em cada combinação?
2. Qual a concentração do KBrO_3 , do KBr e do HClO_4 em cada combinação? Observe que todas as combinações (depois de misturados os conteúdos dos dois béqueres) têm um volume total de 50 mL.

3. Quanto vale Δc ? Como Δc terá valores diferentes conforme o reagente ou produto tomado como referência (por quê?), é melhor considerá-lo sempre em relação ao mesmo reagente, por exemplo, em relação ao BrO_3^- .

Após fazer as medidas correspondentes à tabela 15.1, você terá 4 valores diferentes de Δt , todos correspondentes ao mesmo Δc . Para interpretar os resultados, começamos por lembrar que Δc é bem menor do que as concentrações usadas, de maneira que podemos fazer a seguinte aproximação:*

$$v = \frac{dc}{dt} \approx \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Com isso teremos:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = kc_1^m c_2^n c_3^p$$

Tomando o logaritmo de ambos os membros:

$$\log \frac{1}{\Delta t} + \log \Delta c = \log k + m \log c_1 + n \log c_2 + p \log c_3$$

E transpondo $\log \Delta c$:

$$\log \frac{1}{\Delta t} = \log k - \log \Delta c + m \log c_1 + n \log c_2 + p \log c_3 \quad (\text{Eq 1})$$

Na equação 1 acima você pode observar que $\log k$, $\log \Delta c$, m , n , e p são constantes. Se escolhermos dois valores de Δt que correspondam a uma variação apenas de c_1 , para esses valores teremos que c_2 e c_3 são também constantes; isso reduz a equação 1 a:

$$\log \frac{1}{\Delta t} = m \log c_1 + C^{te} \quad (\text{Eq 2})$$

A equação 2 (válida apenas para os casos em que c_2 e c_3 são constantes) mostra que em um gráfico do logaritmo de $1/\Delta t$ versus o logaritmo de c_1 , obteremos uma reta cuja inclinação será “m”, a ordem da reação em relação ao reagente 1.

A tabela 15.1 foi construída de tal maneira que você pode sempre escolher duas medidas de Δt em que a concentração de *um* reagente apenas foi modificada, tendo as demais concentrações permanecido constantes. Assim você poderá determinar a ordem da reação para o BrO_3^- , para o Br^- e para o H^+ .

Uma vez determinados esses valores de m , n , e p , você pode determinar o valor da constante de velocidade, k , através da equação de velocidade:

$$\frac{-\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = k [\text{BrO}_3^-]^m [\text{Br}^-]^n [\text{H}^+]^p$$

Onde:

- $\Delta[\text{BrO}_3^-]$ é a variação da concentração de bromato, que é negativa porque ela diminui com o tempo; você deve substituir $-\Delta[\text{BrO}_3^-]$ por Δc (o valor positivo), para que k seja positivo.
- $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{Br}^-]$ e $[\text{H}^+]$ são as concentrações iniciais dos reagentes na mistura. Não esquecer que o volume total é 50 mL.

* Rigorosamente falando, dc ou Δc são valores negativos quando se referem a reagentes (materiais de partida), e costuma-se escrever $v = -dc/dt$; aqui estaremos usando Δc como a *variação* de concentração, sem considerar o *sentido*, e tomaremos Δc sempre como positivo, para simplificar.

- m, n, e p são as ordens de reação com relação aos reagentes BrO_3^- , Br^- e H^+ anteriormente determinadas.

Assim você obterá o valor de “k” para a temperatura ambiente. Na segunda parte do experimento, você ainda fará a determinação de k para duas outras temperaturas, o que permitirá determinar a energia de ativação.

Começando com a equação de Arrhenius e tomando o logaritmo de ambos os membros:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{ou} \quad \log k = \log A - \frac{E_a}{2,303RT}$$

Considerando que log A, E_a e R são constantes, é fácil ver que o gráfico de log k *versus* 1/T deve ser uma reta cuja inclinação é $\frac{-E_a}{2,303R}$, de onde se pode calcular o valor de E_a .

3. Parte experimental

3.1. Reações à temperatura ambiente

Tabela 15.1

combinação	bêquer A (mL)			bêquer B (mL)		
	KBrO ₃ 0,33 mol/L	KBr 0,67 mol/L	H ₂ O	HClO ₄ 0,50 mol/L	Fenol 0,030 mol/L	Indicador (0,1 g/L)
1	5,0	5,0	15,0	10,0	10,0	5,0
2	5,0	10,0	10,0	10,0	10,0	5,0
3	10,0	5,0	10,0	10,0	10,0	5,0
4	5,0	5,0	5,0	20,0	10,0	5,0

Prepare cada uma das combinações da tabela 15.1 da seguinte forma: meça com uma pipeta, transferindo para o bêquer A, os volumes correspondentes de soluções de bromato, brometo e água; faça o mesmo, colocando no bêquer B, com as soluções de ácido perclórico (CUIDADO, pode dar origem a compostos explosivos*), de fenol e de alaranjado de metila.

Coloque os dois béqueres em um banho de água à temperatura ambiente e anote a temperatura. É importante (por quê?) que em todas as combinações as reações sejam feitas à mesma temperatura (ou, pelo menos, que a diferença seja bem pequena).

* O ácido perclórico pode, assim como o ácido nítrico, formar muitos compostos explosivos, principalmente com compostos orgânicos. Em geral não há perigo quando se trabalha com soluções diluídas (como as que são usadas aqui), sem aquecimento e sem abandonar as soluções por períodos prolongados (por várias horas ou dias); no entanto, como diz a sabedoria popular, cuidado e canja de galinha não fazem mal a ninguém.

A seguir, adicione a solução contida no béquer A à do béquer B. Inicie a contagem do tempo no instante em que as soluções forem misturadas e interrompa no momento em que desaparecer o último traço do indicador.

Descarte logo em seguida essa solução, pois do contrário a atmosfera do laboratório ficará irrespirável (por quê?).

3.2. Reações em outras temperaturas

a) Temperatura de banho gelo-água: Adote as condições da combinação nº 1 da tabela 15.1. Coloque os dois béqueres em um banho de gelo com água. Aguarde, antes de misturar, que as soluções sejam efetivamente resfriadas. Misture e meça o tempo da mesma forma descrita acima.

b) Temperatura intermediária: prepare um banho a uma temperatura entre 10 e 15 °C, adicionando um pouco de gelo a uma quantidade razoável de água colocada na bacia. Uma vez escolhida uma temperatura, ela deve ser mantida constante pela adição de pequenos pedaços de gelo sempre que necessário. Novamente faça a reação, usando esse banho, com a combinação nº 1 da tabela 15.1.

Experimento 16

Planejamento e Execução de Reações Químicas

Conteúdo

1. Introdução
2. Reações inorgânicas em solução
 - 1) Formação de um produto insolúvel
 - 2) Formação de um produto gasoso
 - 3) Formação de um produto pouco dissociado
3. Planejamento
4. Parte experimental

1. Introdução

Durante a realização dos vários experimentos deste curso você já teve a oportunidade de observar algumas evidências das transformações que ocorrem durante as reações químicas, tais como a mudança de cor, a formação de gases ou de produtos com diferente solubilidade, ou ainda a liberação ou absorção de calor, etc. Você também aprendeu muitas técnicas de trabalho experimental, e tem agora um conhecimento bastante bom sobre como manipular compostos químicos, principalmente os mais comuns.

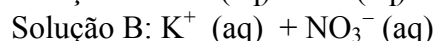
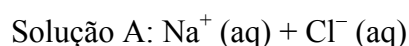
Este experimento será bem diferente dos anteriores sob um aspecto: *you mesmo deverá **planejar** e depois executar no laboratório algumas reações químicas*. Naturalmente, você deve compreender que este tipo de atividade (o *planejamento* das reações), sendo uma novidade, vai requerer atenção e cuidados redobrados de sua parte, para que os resultados obtidos sejam bons e proveitosos.

Leia atentamente as informações, instruções e comentários dados a seguir, procurando entender tudo muito claramente antes de iniciar seu planejamento. Você vai notar que a discussão, por razões práticas, é bastante restrita sob vários aspectos (por exemplo, limita-se a compostos inorgânicos relativamente simples, limita-se a reações em solução, etc.), mas você terá ampla margem de escolha entre muitas reações diferentes para planejar e executar.

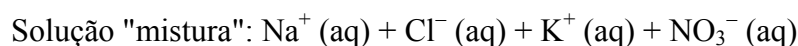
2. Reações inorgânicas em solução

O que ocorre quando se misturam duas soluções de compostos (inorgânicos) simples?

É difícil dar uma resposta geral a essa pergunta, por isso vamos examinar o assunto através de exemplos. Vamos supor que possuímos uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl), de concentração 1 mol/L, por exemplo, e outra solução aquosa de nitrato de potássio (KNO₃), de mesma concentração. Ambos os sais são eletrólitos fortes, de modo que estarão completamente dissociados nas soluções:



Ao misturar partes iguais dessas duas soluções, obtém-se uma terceira solução que contém as quatro espécies iônicas:



Procure, então, responder às seguintes perguntas:

- 1) Os íons teriam a possibilidade de se recombinarem para formar nitrato de sódio (NaNO₃) e cloreto de potássio (KCl)?
- 2) Se misturarmos partes iguais de soluções aquosas (1 mol/L) de NaNO₃ e KCl obteremos uma solução idêntica a essa?

Após refletir um pouco sobre as perguntas acima, você já deve ter compreendido que os íons podem se recombinar de todas maneiras possíveis.

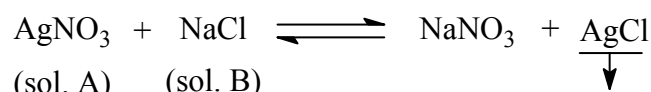
Uma mistura tal como a apresentada acima é, na realidade, uma "*mistura em equilíbrio dinâmico*" de todas as combinações que se podem fazer com os íons e moléculas presentes.

Agora vem o ponto fundamental em que você deve basear seu planejamento: *se, por causa de suas propriedades físicas e químicas, uma das combinações da mistura acima é eliminada da solução, o equilíbrio se deslocará no sentido de compensar o consumo dessa combinação (Princípio de Le Chatelier).*

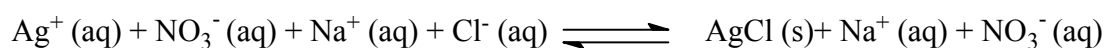
Essa eliminação de uma das combinações ocorre, por exemplo, nos casos examinados a seguir.

1) Formação de um produto "insolúvel"

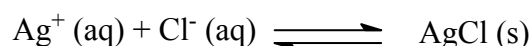
Neste caso o composto é eliminado da solução por precipitação:



ou:

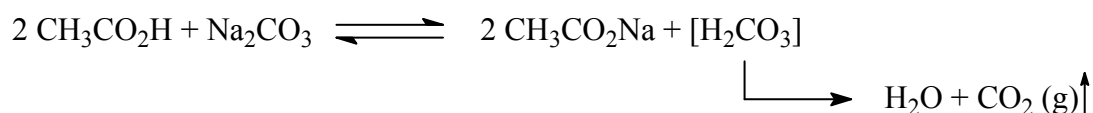


ou ainda:



2) Formação de um produto gasoso

O produto gasoso, naturalmente, é que será eliminado da solução, incorporando-se à atmosfera.

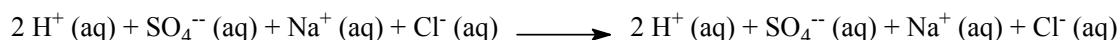


Para prever a ocorrência de reações desse tipo é preciso considerar as *condições da reação* e algumas *propriedades dos compostos formados*.

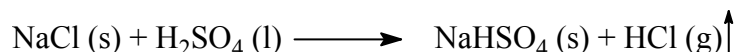
Exemplo: o que ocorre quando misturamos ácido sulfúrico (H₂SO₄) e cloreto de sódio (NaCl)?

Sabemos que um dos produtos possíveis dessa reação é o ácido clorídrico (HCl), um composto gasoso. No entanto, o HCl é *muito solúvel* em água. Se

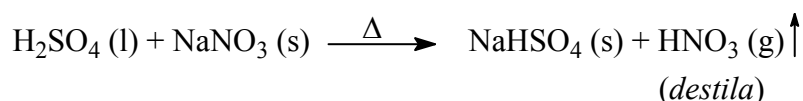
utilizarmos soluções *diluídas* de H_2SO_4 e de NaCl , nenhum gás vai se desprender porque o HCl formado vai se dissolver na água da mistura reacional:



Entretanto, se tratarmos NaCl *sólido* com solução *concentrada* de H_2SO_4 , irá se desprender HCl gasoso:

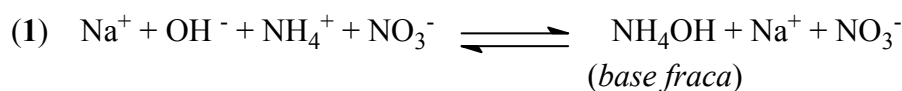


Às vezes ocorre que o produto da reação não é um gás à temperatura ambiente, mas a reação pode ser realizada aquecendo-se a mistura reacional acima do ponto de ebulição do produto. Exemplo: o ácido nítrico (HNO_3) possui ponto de ebulição de 86°C ; utilizando aquecimento pode-se produzir ácido nítrico pela reação:

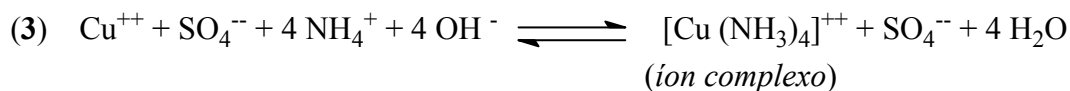
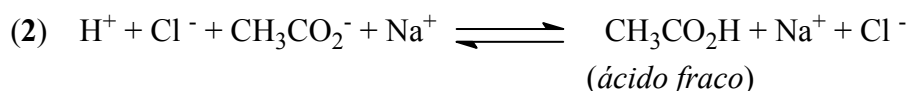


3) Formação de um produto pouco dissociado

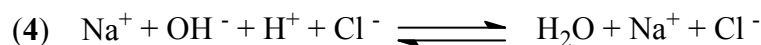
Outro fator que pode determinar o deslocamento do equilíbrio é a formação de um produto solúvel, mas pouco dissociado (quando se forma um produto pouco dissociado, os íons deixam de estar disponíveis para a formação de outros produtos). São exemplos de produtos pouco dissociados: ácidos e bases fracos, íons complexos, água, etc.



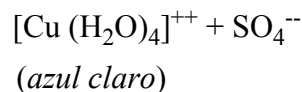
ou:



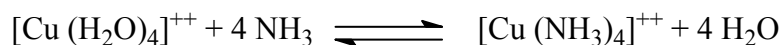
Nesses casos, nem sempre é possível perceber a ocorrência da reação por observação direta: nas reações (1) e (2) são misturadas soluções incolores e são obtidas soluções também incolores; já a reação (3) produz uma mudança de cor, do azul claro (solução de CuSO_4) para azul muito escuro (íon complexo). Às vezes, a reação não envolve mudança de cor, mas, conforme a concentração dos reagentes, a temperatura sobe perceptivelmente porque a reação é bastante exotérmica, como é o caso da reação (4):



Geralmente, as reações de formação de complexos não são simples conforme formulado acima. Frequentemente os íons metálicos em solução aquosa encontram-se sob a forma de complexos com moléculas de água, como é o caso do exemplo dado na reação (3):

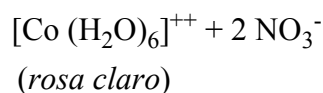


O tratamento com amônia (NH_3) provoca a *substituição* das moléculas de água do complexo por moléculas de NH_3 :

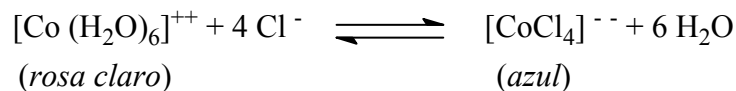


O processo envolve muitas reações em equilíbrio e complexos intermediários, tais como: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{++}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$, etc.

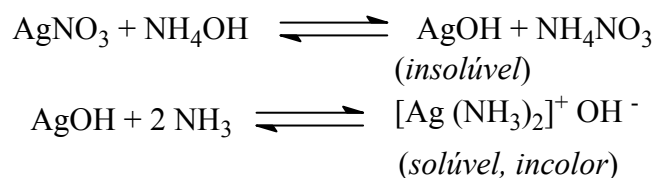
Outro exemplo interessante é a solução de nitrato de cobalto:



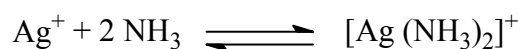
Ao se adicionar ácido clorídrico concentrado, forma-se outro complexo, de coloração azul. Diluindo-se essa solução, ela volta à cor rosa.



Muitas vezes, durante a preparação de um complexo, ocorrem inicialmente reações de precipitação. Por exemplo, se desejarmos preparar o complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, podemos adicionar amônia ou uma solução aquosa de NH_3 , que contém hidróxido de amônio (NH_4OH) a uma solução de nitrato de prata (AgNO_3). Inicialmente forma-se um precipitado de hidróxido de prata (AgOH), insolúvel, que se transforma no íon complexo, solúvel e incolor, por adição de mais amônia. As equações podem ser escritas simplificadaamente, como segue:



Frequentemente se escreve abreviadamente:



3. Planejamento

Analise as tabelas fornecidas em anexo, consulte a relação dos reagentes que você encontrará no laboratório no dia do experimento e faça um planejamento contendo 10 reações que você deverá realizar no laboratório. Escreva o seu planejamento em uma folha de papel, contendo comentários sobre o que você espera que ocorra em cada reação planejada, e entregue ao professor no laboratório. Espere pela aprovação do professor *antes de iniciar o experimento*.

4. Parte experimental

Faça todas as reações planejadas em tubos de ensaio, colocando pequena quantidade de uma das soluções no tubo e juntando a outra solução lentamente. Observe atentamente o que acontece e **anote**.

Tente explicar o que foi observado. Se você achar que pode verificar suas explicações fazendo mais algumas experiências, **faça-as!**

NÃO DEIXE DE CONSULTAR O PROFESSOR ANTES DE FAZER ALGO QUE NÃO ESTAVA PLANEJADO INICIALMENTE.

Elabore um relatório contendo todas as equações químicas e descrições detalhadas de seu planejamento e dos resultados obtidos. Proponha explicações para tudo o que você achar relevante.

Tabela 16.1
Solubilidade de sais em água

1. **Acetatos:** todos solúveis, exceto alguns acetatos básicos como o de ferro. Acetato mercurioso e acetato de prata são poucos solúveis.
2. **Bicarbonatos:** insolúveis, exceto os dos metais alcalinos, de amônio, cálcio, estrôncio, bário, magnésio, ferro e manganês.
3. **Brometos:** geralmente solúveis. Exceções: AgBr, Hg₂Br₂, CuBr, SbOBr e BiOBr (insolúveis).
4. **Carbonatos:** insolúveis, exceto os de sódio, potássio e amônio.
5. **Cloratos:** todos solúveis.
6. **Cloretos:** geralmente solúveis. Exceções: AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl, SbOCl e BiOCl (insolúveis). PbCl₂ é pouco solúvel a frio.
7. **Cromatos:** insolúveis ou pouco solúveis, exceto os cromatos dos metais alcalinos, de cálcio, estrôncio, magnésio, manganês, zinco, ferro e cobre.
8. **Fluoretos:** insolúveis, exceto os de sódio, potássio, amônio, prata e mercurioso.
9. **Fosfatos:** insolúveis, exceto os de sódio, potássio e amônio.
10. **Iodetos:** geralmente solúveis. Exceções: AgI, Hg₂I₂, HgI₂, Cu₂I₂, SbOI e BiOI (insolúveis). PbI₂, BiI₃ e SnI₂ são pouco solúveis.
11. **Manganatos:** todos solúveis.
12. **Nitratos:** todos solúveis, exceto alguns nitratos básicos como o de bismuto.
13. **Nitritos:** todos solúveis. O nitrito de prata é pouco solúvel.
14. **Permanganatos:** todos solúveis.
15. **Sulfatos:** geralmente solúveis, exceto os de chumbo, mercurioso, estrôncio e bário (insolúveis). Os sulfatos de cálcio e alguns sulfatos básicos são pouco solúveis.
16. **Sulfetos:** insolúveis, exceto os de sódio, potássio e amônio. Os sulfetos de bário, estrôncio e cálcio são pouco solúveis.
17. **Sulfitos:** insolúveis, exceto os dos metais alcalinos e os **bissulfitos** dos metais alcalino-terrosos.

Tabela 16.2
Solubilidade de hidróxidos em água

1. Hidróxidos de metais alcalinos e de amônio são solúveis.
2. Hidróxidos de metais alcalino-terrosos são pouco solúveis.
3. Hidróxidos de outros metais são insolúveis.

Tabela 16.3
Compostos que se decompõem produzindo produtos gasosos

1. $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
2. $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$
3. $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\uparrow$

Tabela 16.4
Ácidos e bases fortes e fracos

1. Ácidos fortes: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ...
2. Ácidos fracos: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_3BO_3 ...
3. Bases fortes: NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$...
4. Bases fracas: NH_3 , NH_4OH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 ...

Tabela 16.5
Cores de alguns íons complexos (em solução)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Incolor
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	Rosa claro
$[\text{CoCl}_4]^{--}$	Azul
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	“Vermelho claro”
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	Alaranjado
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$	Azul claro
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	Azul escuro
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	Verde claro
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	Azul escuro

Bibliografia

1. Giesbrecht, E., *et al.*; *Experiências de Química – Técnicas e Conceitos Básicos*, PEQ, Editora Moderna, São Paulo, **1982**.
2. Campbell, F. R., *et al.*; *Química – Uma Ciência Experimental*, Chemical Education Material Study, Volumes I, II e III, 5ª edição, Edart, São Paulo, **1976**.
3. Holmes, J. K.; Criswell, W. C.; Criswell, M. A.; *Introductory General Chemistry – Laboratory Manual*, The C. V. Mosby Co., Saint Louis, **1967**.
4. Garret, A. B.; Haskins, J. F.; Sisler, H.; Kurbatov, M. H.; *Curso Prático de Química Geral*, 2ª edição, Editorial Alhambra S. A., Madrid, **1969**.
5. Bereit, A. G. *et al.*, *Química CBA – Sistemas Químicos*, elaborado por Chemical Bond Approach project, Volumes I, II e III, Edart, São Paulo, **1976**.
6. Drago, R. S.; Brown, T. L.; *Experiments in General Chemistry*, 3ª edição, Allim & Bacon Inc., Boston, **1970**.
7. Vogel, A. I.; *Química Orgânica – Análise Orgânica Qualitativa*, 3ª edição, Volumes I, II e III, Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, **1971**.
8. Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2ª edição, Edgard Blücher, São Paulo, **1985**.
9. McLellan, C. R., Tucker, W. C., Jr.; *A Laboratory Manual for Experimental General Chemistry*, F. A. Davis, Philadelphia, **1966**.
10. Silva, R. R.; Bocchi, N.; Filho, R. C. R.; *Introdução à Química Experimental*, McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, **1990**.
11. Murov, S.; Stedjee B.; *Experiments in Basic Chemistry*, 3ª edição, John Wiley & Sons, New York, **1994**.
12. Hunt, H.; Block, T.; *Laboratory Experiments for General Chemistry*, 2ª edição, Saunders, San Diego, **1994**.
13. Gonçalves, D.; Wal, E.; Almeida, R. R.; *Química Orgânica Experimental*, McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, **1988**.
14. Basset, J.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, **1981**.
15. Vogel, A., I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª edição, Editora Mestre Ju, São Paulo, **1981**.
16. Vogel, A., I.; *Química Analítica Cuantitativa – teoria y práctica*, Volume 1, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, **1960**.
17. Vogel, A., I.; *Análise Inorgânica Qualitativa*, 4ª edição, Longmans, London, **1981**.
18. Russell, J. B.; *Química Geral*, 2ª edição, Volumes I e II, Makron Books do Brasil, São Paulo, **1994**.
19. Kotz, J.; Treichel, P.; *Chemistry & Chemical Reactivity*, 3ª edição, Saunders, San Diego, **1996**.
20. Mahan, B.; *Química, Um Curso Universitário*, 2ª edição, Edgard Blücher, São Paulo, **1970**.
21. Moore, W. J.; *Físico-Química*, Ao livro Técnico, Rio de Janeiro, **1968**.
22. Castelan, G.; *Fundamentos de Físico-Química*, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, **1986**.
23. Sienko, M.; Plane, R. A.; *Química*, Edusp, São Paulo, **1967**.

24. Fernández, J. M.; *Investigación de Sistemas Químicos – guia de laboratório*, LBA – Editorial Reverté S. A., Barcelona, **1967**.
25. Kolditz, L., editor, *Anorganikum*, volumes 1 e 2, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.
26. Grupo de autores, *Organikum*, traduzido do alemão por Bernardo Jerosch Herold, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1965**.
27. Segal, B. G.; *Chemistry: Experiment and Theory*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, **1989**.
28. Bodner, G. M.; *Chemistry: An Experimental Science*, Pardue H. L., John Wiley & Sons, New York, **1989**.
29. Ohlweiler, O. A.; *Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica*, volumes I, II e III, Editora da Universidade de Brasília, Brasília, **1968**.
30. Glasstone, S.; *Textbook of Physical Chemistry*, 2^a edição, D. Van Nostrand, Toronto, **1964**.
31. Collins C. H. et al.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, Editora da Unicamp, Campinas, **1990**.
32. Lide, D. R., editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73^a edição, CRC Press, Boca Raton, **1995-96**.
33. *The Merck Index*, 12^a edição, Merck & Co., Rahway, **1996**.
34. Dean, J. A.; *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th edition, McGraw-Hill, New York, **1992**.
35. Mellor, J. W.; *Química Inorgânica Moderna*, revisto por Parkes, G. D., traduzido por Caldas, A., Globo, Porto Alegre, **1967**.
36. Semishin, V.; *Laboratory Exercises in General Chemistry*, traduzido do russo por Belitsky, B., Peace Publishers, Moscow, ano de publicação não mencionado.
37. Strauss, H. J.; *Handbook for Chemical Technicians*, McGraw-Hill, New York, **1976**.
38. Campbell, J. A.; *Por Que Ocorrem Reações Químicas?*, tradução de Carvalho Filho, E., e Cecchini, R. G., Edgard Blücher, São Paulo, **1965**.
39. Heftmann, E.; *Chromatography*, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1967**.