



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

ROTEIRO DE AULAS PRÁTICAS

Disciplina: QMC 5313 - QUÍMICA ANALÍTICA I - Oceanografia

Professor: Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis – SC

PRÁTICA 1 - EQUILÍBRIO ENVOLVENDO ÁCIDOS E BASES FRACAS E SOLUÇÕES TAMPÃO

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

- Equilíbrio de dissociação de ácidos e bases fracas
- Efeito do íon comum de ácidos e bases fracas
- Solução tampão

2. OBJETIVOS

GERAL

- Mediante utilização de indicadores de pH e pHmetro, interpretar o deslocamento do equilíbrio químico em solução de ácidos e bases fracas.

ESPECÍFICOS

- Utilizar indicadores ácido-base para determinação de pH.
- Expressar a dissociação de eletrólitos fracos na forma de constante de equilíbrio.
- Analisar e interpretar o efeito do íon comum em um equilíbrio e relacionar com o princípio de Le Châtelier.
- Analisar o comportamento de soluções tampões.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Nome	Concentração	Fórmula
Ácido acético glacial		
Amônia	15 mol/L (conc.)	
Ácido clorídrico	0,1mol/L	
Hidróxido de sódio	0,1mol/L	
Acetato de sódio	saturada	
Cloreto de amônio	saturada	
Dihidrogenofosfato de sódio	saturada	
Monohidrogenofosfato de sódio	saturada	
Hidrogenocarbonato de sódio	saturada	
Carbonato de sódio	saturada	
Soluções tampão	pH 2 - 12	
Indicador universal e pHmetro		

4. PROCEDIMENTO E RESULTADOS

4.1 - Efeito do íon comum

4.1.1 – Escala padrão de pH (as soluções já estão prontas)

Prepare a escala padrão para avaliação de pH, numerando doze tubos de ensaio de acordo com o pH. Coloque em cada tubo 2 mL de solução tampão correspondente à numeração. Adicione uma gota de solução de indicador universal em cada tubo e agite. Verifique a cor e preencha a Tabela 1.

Tabela 1 – Cores do indicador universal em diferentes valores de pH.

pH	1	2	3	4	5	6
Cor						
pH	7	8	9	10	11	12
Cor						

4.1.2 – Efeito do íon acetato na dissociação do ácido acético

Em um tubo de ensaio coloque 4 mL de água destilada, acrescente 2 gotas de indicador universal, homogeneize e verifique o pH por comparação com as cores da escala padrão preparada em 4.1.1. Anote o valor aproximado do pH na Tabela 2.

Acrescente uma gota de ácido acético glacial, homogeneize e registre novamente o pH do sistema (Tabela 2). Divida o conteúdo em duas partes (tubos I e II).

Ao tubo I e II, acrescente 2 gotas de solução saturada de acetato de sódio, homogeneize e verifique o pH, e preencha a Tabela 2. Guardar estes tubos para o estudo do efeito tampão, item 4.2.2.

4.1.3 – Efeito do íon amônio na dissociação do hidróxido de amônio

Repita o item 4.1.2, utilizando uma gota de hidróxido de amônio concentrado no lugar do ácido acético glacial.

Ao tubo I e II, acrescente 2 gotas de solução saturada de cloreto de amônio, homogeneize e verifique o pH, e preencha a Tabela 2. Guardar estes tubos para o estudo do efeito tampão, item 4.2.2.

4.1.4 – Efeito do íon monohidrogenofosfato na dissociação do íon dihidrogenofosfato

Repita o item 4.1.2, utilizando uma gota dihidrogenofosfato de sódio saturado no lugar do ácido acético glacial. Ao tubo I e II, acrescente 2 gotas de solução saturada de monohidrogenofosfato de sódio, homogeneize e verifique o pH, e preencha a Tabela 2. Reserve a solução para a segunda parte da experiência.

4.1.5 – Efeito do íon carbonato na dissociação do íon hidrogenocarbonato

Repita o procedimento do item 4.1.2, utilizando uma gota de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio.

Tabela 2 – Valores aproximados de pH

Solução	pHmetro/indicador	Equações de dissociação envolvidas
H ₂ O		
CH ₃ COOH		
CH ₃ COOH + CH ₃ COONa		
NH ₃		
NH ₃ + NH ₄ Cl		
NaH ₂ PO ₄		
NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄		
NaHCO ₃		
NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃		

4.2 – Efeito Tampão

4.2.1 – Adição de ácido e base forte à água

Coloque em dois tubos de ensaio 2 mL de água destilada e uma gota da solução de indicador universal. Anote o valor do pH observado no primeiro quadro das Tabelas 3 e 4.

Num dos tubos adicione, sob agitação, gota a gota, a solução 0,1 mol/L de **ácido clorídrico**. Verifique o pH da solução após cada adição e preencha a respectiva coluna da Tabela 3. No outro tubo adicione, sob agitação, gota a gota, solução de **hidróxido de sódio** 0,1 mol/L e preencha a respectiva coluna da Tabela 4.

4.2.2 – Adição de ácido e de base forte ao tampão ácido acético/acetato de sódio (tubos I e II, respectivamente).

Em um dos tubos (I) de ensaio do item 4.1.2, verifique o efeito da adição de ácido clorídrico 0,1 mol/L sobre o pH da solução (Tabela 3). No outro tubo (II), verifique o efeito da adição de hidróxido de sódio 0,1 mol/L (Tabela 4).

Repita o procedimento do item 4.2.2, substituindo a solução de ácido acético e acetato de sódio (item 2.1.2), por:

- a) amônia e cloreto de amônio (item 2.1.3),
- b) dihidrogenofosfato de sódio e monohidrogenofosfato de sódio (item 2.1.4),
- c) hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio (item 2.1.5) .

Tabela 3 – Efeito da adição de **HCl 0,1 mol/L** na água e nas soluções tampão.

----- pH observado -----					
Nº de gotas HCl adicionados	H ₂ O	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	NH ₃ /NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻
0					
1					
2					
4					
7					
10					
15					

Tabela 4 – Efeito da adição de **NaOH 0,1 mol/L** na água e nas soluções tampão.

----- pH observado -----					
Nº de gotas NaOH adicionados	H ₂ O	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	NH ₃ /NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻ /CO ₃ ²⁻
0					
1					
2					
4					
7					
10					
15					

Questionário relativo à aula prática nº 1

1 - Apresente a equação de dissociação da água segundo Bronsted-Lowry, a expressão do produto iônico da água (K_w) e o seu respectivo valor a 25°C.

2 - O que acontece com o pH e com o equilíbrio químico quando adicionamos um ácido forte à água cujo pH inicial é 7? E quando se adiciona uma base forte?

3 - Equacione a dissociação do ácido acético em meio aquoso e apresente a expressão da constante de dissociação com a respectiva unidade.

4 - Justifique a variação do pH quando acetato de sódio é adicionado ao sistema descrito na questão 3. Analise em termos de deslocamento do equilíbrio químico.

5 - Qual o efeito da adição do próton derivado do ácido forte ao sistema CH₃COOH/CH₃COO⁻? Compare com a adição do próton derivado do ácido forte à água pura.

6 - Qual o efeito da adição da hidroxila derivada de base forte ao sistema CH₃COOH/CH₃COO⁻? Compare com a adição de hidroxila derivada de base forte à água pura.

7 - Considere as questões 3 a 6 para o sistema NH₃/NH₄⁺.

8 - Considere as questões 3 a 6 para o sistema H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻.

9- Considere as questões 3 a 6 para o sistema HCO₃⁻ / CO₃²⁻.

PRÁTICA 2 - EQUILÍBRIOS DE HIDRÓLISE DE SAIS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

- Hidrólise
- Ácidos e bases conjugados
- Indicadores

2. OBJETIVOS

GERAL

- Interpretar os equilíbrios envolvidos nas reações de hidrólise de sais.

ESPECÍFICOS

- Conhecer as cores de indicadores mais comuns, em meio ácido e básico.
- Utilizar indicadores ácido-base para determinação de pH.
- Explicar as hidrólises dos sais com base nos valores de pH das soluções.
- Equacionar as reações de hidrólise.
- Expressar a hidrólise de sais através da constante de hidrólise.
- Relacionar as constantes: K_w , K_a , K_b e K_h

3. REAGENTES E MATERIAIS

Nome	Concentração	Fórmula
Cloreto de sódio	saturada	
Cloreto de amônio	saturada	
Acetato de sódio	saturada	
Acetato de amônio	saturada	
Monohidrogenofosfato de sódio	saturada	
Hidrogenocarbonato de sódio	saturada	
Carbonato de sódio	saturada	
Soluções Tampão	pH 2 - 12	
Indicador universal		
Azul de bromotimol		
Vermelho de metila		
Alaranjado de metila		
Fenolftaleína		
pHmetro		

4. PROCEDIMENTO E RESULTADOS

4.1 – Escalas para avaliação de pH

Utilizando os indicadores: universal, vermelho de metila, alaranjado de metila, fenolftaleína, azul de bromotimol, prepare cinco escalas de pH. Coloque, em cada um dos tubos de ensaio, 2 mL de solução tampão com pH correspondente à numeração do tubo. Coloque uma gota de solução do respectivo indicador em cada tubo e agite. Verifique as cores e preencha a Tabela 1.

Tabela 1 – Escala para avaliação de pH

INDICADOR pH	Indicador Universal	Vermelho de metila	Alaranjado de metila	Fenolftaleína	Azul de Bromotimol
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
Δ pH viragem					

4.2 – Avaliação qualitativa de pH de soluções de sais

4.2.1 – Transfira para um tubo de ensaio 2 mL de água destilada, acrescente 1 gota de indicador universal e agite para homogeneizar o sistema. Compare a coloração do tubo com a escala do indicador universal e anote o pH aproximado na Tabela 2.

Repita o procedimento anterior para os outros indicadores.

4.2.2 – Aos tubos do item 4.2.1, adicione 2 gotas de solução saturada de cloreto de sódio e agite. Verifique as cores e anote o pH aproximado na Tabela 2.

4.2.3 – Repita os procedimentos 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente, para as soluções saturadas de cloreto de amônio, acetato de sódio, acetato de amônio, monohidrogenofosfato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio.

Tabela 2 – Cores dos indicadores nas soluções de sais e pH aproximado

Indicador Sistema	Indicador Universal	Vermelho de metila	Alaranjado de metila	Fenol- ftaleína	Azul de Bromotimol	pH apro- ximado
H ₂ O						
NaCl						
NH ₄ Cl						
CH ₃ COONa						
CH ₃ COONH ₄						
Na ₂ HPO ₄						
NaHCO ₃						
Na ₂ CO ₃						

4.2.4 - Preencha a Tabela 3 com as equações de dissociação da água, dos sais e as respectivas equações de hidrólise e explique os valores de pH encontrados.

Tabela 3 – pH aproximado, equações de dissociação e hidrólise.

Sistema	pH aproximado	Equações de dissociação e hidrólise
H ₂ O		
NaCl		
NH ₄ Cl		
CH ₃ COONa		
CH ₃ COONH ₄		
Na ₂ HPO ₄		
NaHCO ₃		
Na ₂ CO ₃		

Questionário relativo à aula prática nº 2

1 - Justifique a variação de pH produzida pela adição de solução saturada de acetato de sódio à água. Apresente as reações e a expressão da constante de dissociação (hidrólise) do íon acetato.

2 - Relacione a variação de pH observada com a adição de solução saturada de cloreto de amônio e compare com a adição de cloreto de sódio à água.

3 - Por que a adição de acetato de amônio à água não produz variação significativa do pH do sistema? Apresente as reações e discuta os respectivos equilíbrios levando em consideração os valores das respectivas constantes.

4 - Quais as possíveis reações que podem ocorrer com o íon hidrogenocarbonato? Com base na variação do pH observada, indique a reação predominante.

5 - Por que a adição de carbonato de sódio à água produz variação significativa do pH do sistema? Consulte os valores das constantes de dissociação dos respectivos ácidos conjugados.

PRÁTICA 3 - PREPARAÇÃO, PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE PRODUTO COMERCIAL

METODOLOGIA DE ANÁLISE: VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

MATERIAIS

Bureta de 25 mL
Béquer 100 e 250 mL
Erlenmeyer de 250 mL
Proveta de 50 mL
($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)
Balão volumétrico 100 mL
Pipetas volumétricas de 1, 20 e 25 mL
Agitador e barra magnética

REAGENTES

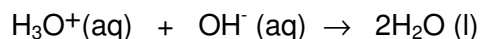
Amostras de Vinagre e vinho
NaOH sólido
Fenolftaleína (0,1% em etanol)
Ftalato ácido de potássio

INTRODUÇÃO

O preparo de soluções requer cuidados especiais desde a escolha da qualidade do produto químico, elaboração dos cálculos e manipulação adequada, tais como transferência de material, medição (massa, volume), dissolução e aferição do volume desejado. Em todas as etapas devemos sempre considerar a segurança do pessoal e as questões ambientais.

Na dissolução de um reagente em água ou num outro solvente, devemos observar se o processo é exotérmico ou endotérmico. O preparo de soluções a partir de ácido forte é acompanhado de grande desprendimento de calor. Nestas circunstâncias, é importante que a solução seja preparada em frascos que tenham abertura (boca) relativamente grande, tipo béquer, e que o procedimento seja iniciado com água destilada em quantidade próxima a um 1/3 do volume final da solução. O ácido deve ser transferido suavemente junto às paredes internas do frasco, permitindo uma adequada dissipação de calor. Após resfriamento, que pode ser acelerado externamente com um banho de água, as paredes externas deverão ser enxugadas e a solução transferida para o balão volumétrico. Devemos evitar erros por perdas do material medido, lavando-se os materiais utilizados e recolhendo-se a água de lavagem para o balão volumétrico. Aferição do volume final pode ser realizada com auxílio de uma pipeta na qualidade de um conta gotas. Em seguida a solução deverá ser homogeneizada sob agitação e estocada devidamente em frascos de vidro limpos, devidamente rotulados.

Em análise volumétrica, a quantidade de um analito de interesse é determinada através da reação desta espécie química com outra substância em solução, chamada padrão cuja concentração é exatamente conhecida. Conhecendo-se a quantidade de solução padrão que reagiu com a amostra e a reação química que ocorre entre as espécies, tem-se condições para calcular a concentração da substância analisada. Em meio aquoso, as titulações de neutralização são aquelas em que:



Este procedimento é aplicado para determinação quantitativa de ácidos e bases fortes ou fracos (respeitando-se os limites da força), tendo como titulante um eletrólito forte.

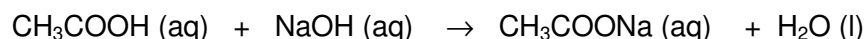
É uma prática comum em laboratórios preparar e padronizar uma solução de um ácido e de uma base que poderão ser empregadas para determinar concentrações de ácidos e bases desconhecidas.

O hidróxido de sódio é a base mais utilizada como padrão nas determinações de analitos com características ácidas. Porém, ele não é um padrão primário, pois sua massa

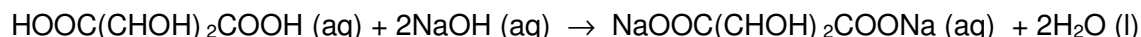
molar é relativamente baixa, é higroscópico e absorve gás carbônico do ar, contém pequenas quantidades de impurezas; sendo o mais importante o carbonato de sódio. A solução de hidróxido de sódio livre de carbonato pode ser preparada através de uma solução concentrada contendo cerca de 50 % (d = 1,56 g/mL) em massa de NaOH, onde o carbonato é insolúvel e pode ser separado por decantação, centrifugação ou filtração. A partir desta, soluções mais diluídas são preparadas e estocadas em recipientes plásticos. Rotineiramente, as soluções de ácidos ou bases são preparadas na concentração próxima à desejada e padronizadas com um padrão primário. Outra alternativa é a utilização de pesagem direta do sólido e preparo imediato da solução desejada.

O ftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), ácido monoprótico fraco, é um padrão primário normalmente empregado na padronização de soluções alcalinas. É encontrado com grau de pureza próximo a 99,95%, estável, não é higroscópico e possui uma massa molar relativamente elevada (204,22 g/mol). A fenolftaleína é o indicador mais apropriado para estas titulações.

O ácido acético é um ácido fraco tendo um $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$. Ele é amplamente usado em química industrial na forma de ácido acético industrial (d=1,053 g/mL e 99,85% m/m). Na indústria alimentícia é usado sob a forma de vinagre. Segundo a Organização Mundial da Saúde, o vinagre deve conter 3,5 - 8,0% em m/v de ácido acético. A acidez total do vinagre é determinada mediante titulação com uma solução padrão alcalina na presença de fenolftaleína como indicador, segundo a reação:



O ácido tartárico, ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COOH})_2$; 150,09 g/mol) é um ácido fraco diprótico, $K_{a1} = 9,2 \times 10^{-4}$ e $K_{a2} = 4,3 \times 10^{-5}$. O conteúdo de ácido no vinho é expresso como porcentagem de ácido tartárico, mesmo que existam outros ácidos na amostra. Os vinhos comuns contêm normalmente abaixo de 1% (m/v) de ácido. A acidez total é determinada nos vinhos através da titulação segundo a reação:



PROCEDIMENTO

1. Preparação da solução de NaOH $\approx$ 0,100 mol/L. Calcular a quantidade de hidróxido de sódio necessário para preparar 100 mL de solução.

2. Padronização da Solução de NaOH $\approx$ 0,100 mol/L com $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Calcular e pesar três amostras de hidrogenoftalato de potássio p.a. previamente seco em erlenmeyers diferentes que consumam um volume aproximado de 15 mL da solução de NaOH. Dissolver cada amostra com cerca de 50 mL de água destilada, adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular até o aparecimento da coloração rósea. Anotar os volumes gastos de titulante e calcular a concentração em mol/L da solução.

3. Análise da Amostra de Vinagre.

3.1. Pré-Titulação da Amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar 50 mL de água destilada e 2 gotas de fenolftaleína. Fazer uma titulação prévia para determinar aproximadamente a concentração do ácido acético no vinagre. Preparar 100 mL de solução da amostra com aproximadamente a mesma concentração da solução padrão de NaOH que será utilizada.

3.2. Titulação da amostra. Pipetar uma alíquota de 15 mL da solução da amostra, transferir para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 25 mL água destilada e 2 gotas de fenolftaleína. Titular com solução padrão de NaOH até a coloração rósea permanente.

Questionário relativo à aula prática nº 3

1. Preparação e Padronização da solução de NaOH

Tabela 1. Resultados da padronização da solução de NaOH.

Equipe	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (mg)	Volume de NaOH (mL)	NaOH (mol/L)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			

Aplicar Teste $Q_{90\%}$ para as molaridades encontradas (Tabela 1)

1. Calcular a concentração molar média $\pm s$ da solução de NaOH.

2. Análise de Vinagre:

2.1. Pré-titulação: demonstrar os cálculos

2.2. Resultados Experimentais:

2.2.1. Volume (mL) da amostra analisada =

2.2.2. Volume de solução de amostra preparada =

2.2.3. Volume de alíquota da solução preparada tomada para análise =

2.2.4. Volumes gastos de solução padrão de NaOH (Tabela 2)

2.2.7. Porcentagem (m/v) de $\text{CH}_3\text{COOH} \pm s$ na amostra =

Tabela 2. Resultados da titulação da amostra de vinagre.

Equipe	Volume de NaOH (mL)	Número de mol de CH ₃ COOH na alíquota titulada	Número de mol de CH ₃ COOH na amostra analisada	Massa de CH ₃ COOH na amostra analisada	Porcentagem (m/v) de CH ₃ COOH na amostra analisada
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					

Aplicar Teste Q_{90%} para as porcentagens de CH₃COOH na amostra analisada (Tabela 2) antes de calcular a porcentagem média (m/v) de CH₃COOH $\pm$ s na amostra.

PRÁTICA 4 - PREPARAÇÃO, PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÃO E DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIÁCIDA DE PRODUTO FARMACÊUTICO

METODOLOGIA DE ANÁLISE: VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

MATERIAIS

Bureta de 25 mL
Béquer 100 e 250 mL
Proveta de 50 mL
Erlenmeyer de 125 e 250 mL
Pipetas volumétricas de 1, 20, 25 e 50 mL
Balão volumétrico 100 mL
Agitador e barra magnética

REAGENTES

Amostra de Leite de Magnésia
Amostra de Comprimido antiácido
NaOH solução padrão 0,100 mol/L
HCl concentrado
Fenolftaleína (0,1% em etanol)
Na₂CO₃ sólido
Vermelho de metila (0,02g em 60mL de etanol + 40mL de água)

INTRODUÇÃO

O ácido clorídrico é um dos ácidos mais utilizados como padrão na determinação de analitos com características alcalinas. Embora não seja um padrão primário, o mesmo após a padronização, é utilizado na qualidade de padrão secundário. A solução de HCl desejada é preparada por diluição de sua solução concentrada (cerca de 37,5% em massa e densidade igual a 1,19 g/mL).

O carbonato de sódio (105,99 g/mol) é o padrão primário mais empregado na padronização de soluções ácidas. O carbonato de sódio com alto grau de pureza (99,95%) pode ser usado após a secagem em torno 1 a 2 horas a aproximadamente 270°C. A fenolftaleína, na qualidade de indicador, pode ser empregada para determinar a primeira neutralização (CO₃²⁻/HCO₃⁻), porém, o primeiro ponto de equivalência não é apropriado porque não apresenta um bom salto potenciométrico próximo ao ponto de equivalência. O vermelho de metila é empregado para a determinação do segundo ponto de equivalência, onde o íon bicarbonato reage com o íon H₃O⁺. Entretanto, esta titulação não é muito exata devido à mudança gradual na cor do vermelho de metila causado devido ao sistema tampão HCO₃⁻/CO₂ que se forma após o primeiro ponto de equivalência. Para minimizar este erro remove-se o dióxido de carbono com aquecimento até próximo a ebulição antes de completar a titulação, a fim de deslocar o equilíbrio.



Uma outra alternativa é utilizar solução padrão secundária de hidróxido de sódio para padronizar a solução de ácido clorídrico obtendo-se desta forma um padrão terciário.

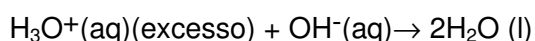
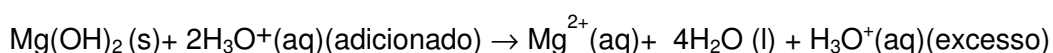
Antiácidas são drogas usadas para reduzir a acidez estomacal e aliviar a dor de vários distúrbios estomacais e duodenais, como: úlcera péptica e gastrite. Podem ser divididos em três classes: sais e bases alcalinos, antiácidos coloidais e outros antiácidos.

1- Sais de bases alcalinos são bases e sais inorgânicos com propriedades alcalinas. Atuam elevando o pH do conteúdo gástrico a 5. Os mais usados são: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio, citrato de sódio e de potássio, fosfato de alumínio e fosfato dibásico de cálcio e fosfato tribásico de cálcio, hidróxido de alumínio e magnésio.

2- Antiácidos coloidais são sais insolúveis com propriedades tamponantes. Atuam tamponando a acidez gástrica ao redor de pH 5. São exemplos: alumina e magnésio, citrato de amônio e bismuto, fosfato tribásico de magnésio, trissilicato de magnésio.

3- Outros antiácidos também protetores da mucosa gástrica, por exemplo, subnitrato de bismuto, resina poliaminometilênica, mucina gástrica.

Hidróxido de Magnésio. O hidróxido de magnésio, sob a forma de leite de magnésio reage com quase todos os ácidos tão rapidamente como o NaOH. Sua baixa solubilidade prolonga seu efeito neutralizante e o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que não reage, permanece no estômago, para a reação com o ácido subsequentemente secretado. A especificação média para o leite de magnésia estabelece um mínimo de 8% em massa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para uma análise precisa deve-se medir tanto o magnésio em suspensão quanto o magnésio dissolvido. A titulação direta de uma alíquota da amostra é um tanto difícil, pois trata-se de uma suspensão branca opaca em que as partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em suspensão podem causar erros ao aderirem às paredes do erlenmeyer, ficando fora do contato com o titulante ácido. Outra dificuldade que pode surgir em consequência da amostra ser opaca, é não permitir nítida percepção da mudança de coloração do indicador no ponto final. Um procedimento alternativo é a titulação de retorno. Para sua determinação usa-se o seguinte princípio:



Hidróxido de Alumínio. É o composto de alumínio mais utilizado como antiácido. Sua capacidade neutralizante é baixa, mas prolongada. Em contato prolongado com a água, forma um sistema gelatinoso.

Neste experimento será determinada a capacidade de neutralização de amostras de antiácidos. Estas substâncias são alcalinas, assim a titulação direta requer um titulante ácido. Entretanto, a maioria destas não se dissolve em água e reagem muito lentamente com ácidos. Para resolver esta dificuldade, utiliza-se a titulação de retorno. Um excesso de um ácido forte (HCl) é adicionado a amostra de antiácido e a mistura é aquecida para garantir a completa reação. Uma quantidade de HCl é consumida pela reação com o antiácido. O excesso de ácido (HCl) é então titulado com NaOH para determinar quanto de HCl não reagiu. Subtraindo a quantidade de HCl que não reagiu da quantidade inicial obtém-se a quantidade que reagiu com o antiácido, fornecendo então uma medida exata da capacidade de neutralização do antiácido.

A digestão de proteínas dos alimentos é catalisada por uma enzima chamada pepsina. A atividade proteolítica da pepsina é inibida quando o pH do conteúdo estomacal for elevado ($\text{pH} > 4,0$). Estudos mostram que o HCl produzido pela estimulação gástrica varia de 1 a 22 mmol de HCl por hora, mas a produção média considerada “em excesso” é cerca de 10 mmol de HCl por hora. Portanto, uma dose de um antiácido deveria neutralizar em torno de 10 mmol de HCl por hora.

PROCEDIMENTO:

1. Preparação da solução de HCl $\approx 0,100$ mol/L. Calcular a quantidade de ácido clorídrico necessário para preparar 100 mL de solução.

2. Padronização da Solução de HCl $\approx 0,100$ mol/L com Na_2CO_3 . Calcular e pesar em um erlenmeyer uma quantidade de Na_2CO_3 p.a. previamente seco que consuma um volume aproximado de 15 mL de HCl. Dissolver a amostra com cerca de 50 mL de água destilada, adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular até o descoramento da solução. Anotar o volume gasto de titulante para saber aproximadamente o volume a ser gasto para atingir o segundo ponto de equivalência. Adicionar seis gotas de vermelho de metila e continuar a titulação até a primeira mudança de coloração. Parar a titulação, ferver durante um minuto

para remover o gás carbônico e continuar a titulação até a coloração vermelha. Anotar o volume gasto e calcular a concentração em mol/L da solução.

3. Análise do Leite de Magnésia. Pesar uma amostra contendo cerca de 0,5500 g (precisão de 0,1mg) em um erlenmeyer. Calcular o volume aproximado da solução de HCl padrão necessário para neutralizar completamente o Mg(OH)_2 (amostra contém cerca de 8,0% Mg(OH)_2) e adicionar um excesso de 15 mL de HCl. Acrescentar 3 gotas de indicador vermelho de metila ou de fenolftaleína e titular com solução padrão de NaOH. Calcular a porcentagem de Mg(OH)_2 (m/m).

Questionário relativo à aula prática nº 4

1. Padronizaçãodo HCl

Tabela 1. Resultados da padronização da solução de HCl

Equipes	Na_2CO_3 (mg)	Voluma de HCl (mL)	HCl (mol/L)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			

Aplicar Teste $Q_{90\%}$ para as molaridades encontradas (Tabela1).

1. Calcular a concentração molar média de HCl $\pm s$.

2. Concentração molar do NaOH $\pm s$ (ver Experiência N° 3)

3. Análise do Leite de Magnésia

- 3.1. massa (mg) de amostra analisada: (Tabela 2)
- 3.2. Volume (mL) de solução de HCl adicionado =
- 3.3. milimols de HCl adicionado (n_{HCl}) =
- 3.4. Volumes gastos de solução padrão de NaOH na titulação: (Tabela 2)
- 3.5. milimols de NaOH = milimols de HCl em excesso: (completar Tabela 2)
- 5.6. Porcentagens de Mg(OH)_2 na amostra: (completar Tabela 2)

Tabela 2. Resultados da análise do Leite de Magnésia

Equipes	Amostra (mg)	V_{NaOH} (mL)	$n_{\text{HCl}}^{\text{excesso}}$ $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$ (mmol)	$n_{\text{HCl}}^{\text{reagiu}}$ (mmol)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	
					n (mmol)	%
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						

Aplicar o teste Q 90% para as porcentagens encontradas (Tabela 2)

3.7. Porcentagem média de $\text{Mg}(\text{OH})_2 \pm s =$

PRÁTICA 5A – EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

- Conceito de complexo
- Constantes de estabilidade de complexos
- Efeito do íon comum
- Perturbação de equilíbrio de complexação
- Extração com solventes

2. OBJETIVOS

GERAL

- Estudar as reações de complexação e interpretar o deslocamento do respectivo equilíbrio químico

ESPECÍFICOS

- Associar a cor de uma solução com a presença de um complexo.
- Associar a intensidade da cor de uma solução com a concentração do complexo.
- Observar a variação da concentração do complexo pela adição de um íon comum ou de um outro complexante.

3. INTRODUÇÃO

A formação de complexos é indispensável para aumentar a seletividade de um grande número de reações usadas em análises. Do ponto de vista analítico é importante porque as propriedades de um íon metálico, incluso num complexo, alteram total ou parcialmente, segundo a maior ou menor estabilidade do mesmo. Ao formar-se um complexo, os estados de oxidação anômalos são estabilizados, como ocorre com o cobalto(III); aumenta-se à força de certos ácidos, como ocorre com o ácido bórico ao formar o manitobórico; aumenta o poder oxidante de certos íons, como ocorre com o cobre(II) em presença de cianeto, etc.

Complexação é uma reação entre uma base de Lewis (ligante) e um ácido de Lewis (íon metálico). Dessa forma, o conceito mais adequado para um complexo é o de uma espécie poliatômica, consistindo de um íon metálico (ácido de Lewis) e de um determinado número de ligantes (base de Lewis), circundando o íon metálico. Os ligantes podem ser:

Neutros: H_2O ; NH_3 ; etc

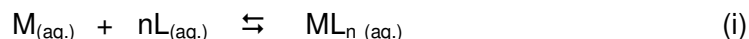
Aniônicos: CN^- ; Cl^- ; OH^- ; etc

O número de coordenação do complexo é o número total de ligantes que circunda o íon central (ácido de Lewis) e depende do tamanho do íon metálico e dos ligantes. Desta forma os ligantes podem ser:

- a) Monodentados: ocupam somente uma posição de coordenação (cedem apenas um par de elétrons). Exemplos: NH_3 ; CN^- ; Cl^- ; OH^-
- b) Polidentados: ocupam mais de uma coordenação (cedem mais de um par de elétrons) neste caso o complexo é denominado de quelato. Exemplo: etilenodiamina; oxima; dimetilglioxima; EDTA; etc.

3.1 – EQUILÍBRIO

Uma reação de complexação entre um metal M e um ligante L pode ser representada por:



A constante de equilíbrio associada à mesma :

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad (ii)$$

K_f – constante de formação ou constante de estabilidade. Seu inverso é a constante de dissociação, K_d e é usada com frequência nos cálculos analíticos:

$$\frac{1}{K_f} = \frac{[M] [L]^n}{[ML_n]} = K_d \quad (iii)$$

A magnitude de qualquer uma delas é a medida quantitativa da estabilidade do complexo e serve para avaliar as possibilidades da reação como método de determinação ou separação.

4. REAGENTES E MATERIAIS

Nome	Concentração	Fórmula
Cloreto férrico	0,1mol/L	
Cloreto férrico	saturada	
Tiocianato de amônio	0,10 mol/L	
Tiocianato de amônio	Saturada	
Cloreto de sódio	Saturada	
Cloreto de amônio	Saturada	
Éter etílico ou álcool amílico		
Sulfato de cobre	0,10 mol/L	
Amônia	1,0 mol/L	
Ácido sulfúrico	1,0 mol/L	

5. PROCEDIMENTO

Para a realização desta experiência foram escolhidos os sistemas de Fe^{3+}/SCN^- e Cu^{2+}/NH_3 .

5.1 – Sistema Fe^{3+} / SCN^-

- Em um tubo de ensaio contendo 1,0 mL de água destilada, acrescente 1 gota de solução 0,1 mol/L de cloreto férrico e 6 gotas de solução 0,1 mol/L de tiocianato de amônio, agite e observe. Preencha a Tabela 1.
- Adicione cuidadosamente, 10 gotas de álcool amílico, agite bem e preencha a Tabela 1.

Tabela 1. Formação de complexo e extração com solventes.

Sistema	Cor	Equação de formação do complexo	K de estabilidade
$\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ (fase aquosa)		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$	$K_{f1} = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-] = 200$ $K_{f2} = [\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]/[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}][\text{SCN}^-] = 20$ $K_{f3} = [\text{Fe}(\text{SCN})_3]/[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+][\text{SCN}^-] = 3,2$
Sistema	Cor	Explicação da mudança de cor	
$\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ + álcool amílico		Fase aquosa: Fase orgânica:	

c) Coloque 6 mL de água destilada em um béquer, acrescente 4 gotas de solução 0,1 mol/L de cloreto férrico e 4 gotas de solução 0,1 mol/L de tiocianato de amônio e agite.

Transfira o conteúdo em quantidades aproximadas para cinco tubos de ensaio devidamente numerados:

*Tubo 1: Serve de referência;

*Tubo 2: Adicione seis gotas de solução saturada de **cloreto de sódio**, agite até a dissolução e compare com o tubo 1. O que aconteceu ? Preencha a Tabela 2.

*Tubo 3: Adicione uma gota de solução saturada de **cloreto férrico**, agite e compare com o tubo 1. Preencha a Tabela 2.

*Tubo 4: Adicione uma gota de solução saturada do **tiocianato de amônio**, agite e compare com o tubo 1. O que aconteceu ? Preencha a Tabela 2.

*Tubo 5: Adicione **fluoreto de sódio** gota a gota. O que aconteceu ? Preencha a Tabela.

Tabela 2. Formação de complexo e deslocamento do equilíbrio químico devido a perturbações no meio (considerando apenas a primeira equação de formação de complexo).

Tubo	Cor da solução	Equação de formação do complexo
1		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
Tubo	Cor da solução	Equação de formação do complexo e indicação do deslocamento químico (indicar com uma seta)
2		
3		
4		
5		

5.2 – Sistema Cu^{2+} / NH_3

a) Coloque em um tubo de ensaio 10 gotas de solução 0,1 mol/L de sulfato de cobre, adicione apenas 1 gota de solução 1,0 mol/L de amônia, agite e observe. Preencha a Tabela 3. A seguir continue adicionando, sob observação, gota a gota de solução 1,0 mol/L de amônia, até ocorrer dissolução do precipitado. Preencha a Tabela 3. Adicione a seguir gotas de solução 1,0 mol/L de ácido sulfúrico até ocorrer uma nítida transformação. Preencha a Tabela 3.

Observação: Interprete os resultados de cada item, apresentando as equações químicas e as expressões das constantes de equilíbrio. Discuta a perturbação e o estabelecimento de novo equilíbrio químico segundo a Princípio de Le Châtelier.

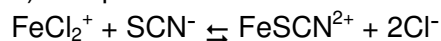
Tabela 3. Formação de complexo e deslocamento do equilíbrio químico.

Sistema	Observações e equações químicas
$\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$	
$\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$ excesso	
Adição de H_2SO_4	

Questionário relativo à aula prática nº 3

1 - A partir das reações e das constantes de formação dos complexos $\{K_f(\text{FeCl}_2^+) = 30$ e $K_f(\text{FeSCN}^{2+}) = 200\}$, pede-se:

a) A expressão da constante de equilíbrio e o valor da mesma para a reação:



b) Partindo-se de quantidades iguais de íons cloreto e tiocianato, prediga em que sentido o equilíbrio da reação acima encontra-se deslocado.

2 - O que é observado no item 5.1 (a) após a adição do solvente orgânico? Explique.

3 - Tendo em vista as mudanças de coloração observadas no item 5.1 (b), discuta o equilíbrio químico em cada passo.

4 - Discuta as reações químicas observadas no item 5.2.

PRÁTICA 5B – EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO E DISSOLUÇÃO DE COMPOSTOS POUCO SOLÚVEIS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

- Compostos pouco solúveis: produto de solubilidade
- Complexos: constantes de estabilidade
- Ácidos e bases fracas: constante de dissociação
- Equilíbrios químicos e sua perturbação

2. OBJETIVOS

GERAL

- Interpretar a dissolução de compostos pouco solúveis devido à formação de espécies solúveis e mais estáveis.

ESPECÍFICOS

- Reconhecer a formação e dissolução de um precipitado.
- Prever a dissolução de um precipitado na presença de uma espécie que conduz a formação de compostos solúveis e mais estáveis.
- Estabelecer a relação entre produto de solubilidade e a constante de dissociação da espécie formada.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Nome	Concentração	Fórmula
Nitrato de chumbo	0,10 mol/L	
Cromato de potássio	0,10 mol/L	
Amônia	1,0 mol/L	
Cloreto de cálcio	0,10 mol/L	
Carbonato de sódio	0,10 mol/L	
Cloreto de sódio	0,10 mol/L	
Nitrato de prata	0,10 mol/L	
Sulfato de cobre	0,10 mol/L	
Oxalato de amônio	0,10 mol/L	
Hidróxido de sódio	1,0 mol/L	
Cloreto de magnésio	0,10 mol/L	
Ácido clorídrico	3,0 mol/L	
Nitrato de estrôncio	0,10 mol/L	

4. PROCEDIMENTO

4.1 - Equilíbrio de precipitação e dissolução de compostos pouco solúveis

4.1.1- Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescente 2 gotas de solução de **nitrato de prata** 0,10 mol/L e 2 gotas de solução de **cloreto de sódio** 0,10 mol/L. Agite e observe. Preencha a Tabela 1 (item 1). Adicione em seguida gotas em excesso de **hidróxido de amônio** 1,0 mol/L e observe. Preencha a Tabela 1.

4.1.2- Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescente 2 gotas de solução de **nitrato de chumbo** 0,1 mol/L e 2 gotas de solução de **cromato de potássio** 0,1 mol/L.

Agite e observe. Preencha a Tabela 1. Adicione sob agitação 3 gotas de solução de **amônia**, agite, observe e preencha a Tabela 1.

4.1.3 - Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescente 2 gotas de solução de **nitrito de chumbo** 0,1 mol/L e 2 gotas de solução de **cromato de potássio** 0,1 mol/L. Agite e observe. Adicione **hidróxido de sódio** 1,0 mol/L em vez de amônia e compare os dois sistemas. Preencha a Tabela 1.

4.1.4 - Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescente 2 gotas de solução de **sulfato de cobre** 0,10 mol/L e 2 gotas de solução de **hidróxido de amônio** 0,10 mol/L. Agite e observe. Preencha a Tabela 1 (item 3). Observe o que acontece ao adicionar excesso de hidróxido de amônio. Preencha a Tabela 1.

4.1.5 - Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescente 2 gotas de solução de **sulfato de cobre** 0,10 mol/L e 2 gotas de solução de **hidróxido de sódio** 0,10 mol/L. Verifique o que acontece ao adicionar excesso de hidróxido de sódio. Preencha a Tabela 1.

Tabela 1. Equacionar os equilíbrios envolvendo simultaneamente, reações de precipitação, de complexação e/ou formação de ácidos e bases fracas. Fazer os cálculos estequiométricos envolvendo produto de solubilidade, constante de dissociação e/ou formação de complexo determinando a constante de equilíbrio simultâneo.

Item	Observações, equações químicas e cálculos
1. (Ag⁺)	
Adição de NH ₃	
2. (Pb²⁺)	
Adição de NH ₃	
Adição de NaOH	
3. (Cu²⁺)	
Adição de NH ₃	
Adição de NaOH	

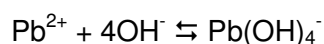
Questionário relativo à aula prática nº 4

1 – Qual a condição necessária para a precipitação do cloreto de prata? Apresente a equação e a expressão da constante de solubilidade, K_s .

2 - Discuta a dissolução do precipitado de AgCl em função da adição de hidróxido de amônio. Apresente as equações de equilíbrio de precipitação e de complexação, e determine a constante global de equilíbrio.

3 - Qual a condição necessária para a precipitação do cromato de chumbo? Apresente a equação e a expressão da constante de solubilidade, K_s .

4 - O chumbo(II) forma complexos com os íons hidroxila. A equação de formação geral do composto é a seguinte:



4.1 - Apresente a expressão e calcule o valor da constante de equilíbrio simultâneo para a formação deste complexo a partir do cromato de chumbo com a adição de uma base forte. Discuta o deslocamento do mesmo em função da adição de uma base forte.

4.2 - Por que não ocorre dissolução significativa do cromato de chumbo quando amônia é adicionada ao sistema?

$$K_s(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \times 10^{-14}$$

$$K_f\{\text{Pb}(\text{OH})_4^-\} = 1,0 \times 10^{14}$$

5 – Apresente as equações de equilíbrio para o cobre. Por que não ocorre dissolução hidróxido de cobre II com adição de uma base forte e por que ocorre quando amônia é adicionada ao sistema?

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,0 \times 10^{-19}$$

$$K_f\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}\} = 2,0 \times 10^{14}$$

Prática 6 - DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA

METODOLOGIA DE ANÁLISE: GRAVIMETRIA

MATERIAIS

Dimetilglioxima 1% (m/v) em etanol
Béquer de: 400 mL, 250 mL e 100 mL
Cadinho filtrante de vidro sinterizado nº 3
Termômetro
Bastão de vidro com ponteira de borracha
Bureta de 50 mL agitador magnético
Estufa
Dessecador

REAGENTES

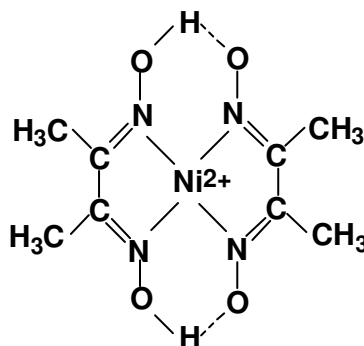
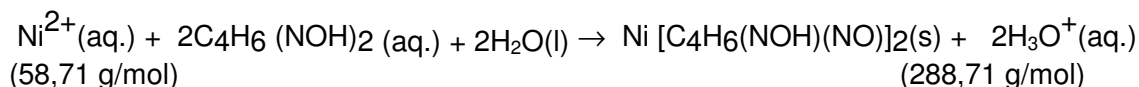
NH₃ 6 mol/L (1:1)
HCl conc.
Ni SO₄ .6H₂O
AgNO₃ dil.
HNO₃ dil.

INTRODUÇÃO

O níquel forma um complexo vermelho com a dimetilglioxima (DMG) o qual é apropriado para análise gravimétrica. A precipitação ocorre num intervalo de pH 5 a 9. O níquel desloca o próton de um grupo oxima (NOH) em cada molécula de DMG e é complexado com os pares de elétrons dos átomos de nitrogênio.

A adição do reagente é feita em pH 2-3, onde nenhuma precipitação ocorre, e a quente o pH é gradativamente elevado mediante a adição lenta de solução de amônia sob agitação.

Reação de Precipitação



A presença de íons Fe(III), Al(III) e Cr(III) interferem no método porque seus hidróxidos precipitam neste meio. Esta interferência é evitada adicionando-se citrato ou tartarato que formam complexos solúveis com os referidos íons. A interferência do manganês é impedida adicionando-se cloreto de hidroxilamina que mantém o manganês(II) em solução. Devem ainda estar ausentes os íons Pd(II), Fe(II), Au(III), bem como os elementos dos grupos do H₂S.

PROCEDIMENTO

1. Dissolução da Amostra. Pesar aproximadamente 0,3000 g (precisão de ± 0,1 mg) amostra de sal de níquel e transferir para um béquer de 400 mL. Dissolver em cerca de 200 mL de água e ajustar o pH entre 2-3 com 5 gotas HCl concentrado.

2. Precipitação. Aquecer moderadamente (80 a 85°C) a solução e adicionar 50 mL de solução de DMG 1% (m/v). Cobrir com o vidro relógio e manter o aquecimento. Com auxílio de uma bureta, adicionar sob agitação solução 6 mol/L de NH_3 até a precipitação total do níquel ($\text{pH} > 7$). Cobrir com vidro relógio e deixar a solução esfriar a temperatura ambiente, em repouso durante 2 horas.

3. Filtração e lavagem do precipitado. Pesar um do cadinho de vidro filtrante nº3 e sob sucção filtrar a mistura. Lavar o béquer e o precipitado com pequenas porções de água destilada, até que a água de lavagem não dê reação positiva para cloreto. Coletar num tubo de ensaio, uma pequena porção do sobrenadante da última lavagem, acidificar com HNO_3 e adicionar algumas gotas de AgNO_3 . Um precipitado branco confirma a presença de cloreto, sendo necessário continuar a lavagem até que não dê reação positiva.

4. Secagem e pesagem do precipitado. Colocar o cadinho num béquer de 100 mL, com o nome da equipe e cobrir com vidro relógio. Secar numa estufa por 2 horas entre 110 - 130 °C, deixar resfriar por 30 minutos num dessecador e pesar.

Questionário relativo à aula prática nº 6

1. Resultados experimentais e cálculos

- 1.1. Massa de amostra: _____
- 1.2. Massa do cadinho: _____
- 1.3. Massa do cadinho + precipitado: _____
- 1.4. Massa do precipitado: _____
- 1.5. Porcentagem (%) de Ni^{2+} na amostra: _____
- 1.6. Aplicar o Teste $Q_{90\%}$ para as porcentagens de Ni^{2+}
- 1.7. % média de $\text{Ni}^{2+} \pm s$: _____
- 1.8. Erro % relativo ao produto: _____

Tabela I – Resultados experimentais e cálculos

EQUIPES	amostra m(g)	cadinho m(g)	cad.+ ppt m(g)	ppt m(g)	Ni^{2+} %
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					
9.					
10.					
11.					
12.					

PRÁTICA 07 - DETERMINAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO EM SORO FISIOLÓGICO

METODOLOGIA DE ANÁLISE: VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

MATERIAIS

Bureta de 25 mL
Béquer 100 e 250 mL
Proveta de 50 mL
Erlenmeyer de 125 mL
Pipetas volumétricas de 1 e 25 mL
Aagitador e barra magnética

REAGENTES

Solução padrão de AgNO_3
Soro fisiológico
 K_2CrO_4 (5% m/v)
NaCl sólido

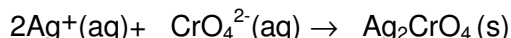
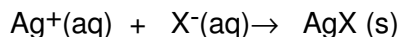
INTRODUÇÃO

Entre os métodos volumétricos de precipitação, os mais importantes são os que empregam solução padrão de nitrato de prata. São chamados de métodos argentimétricos e são amplamente utilizados na determinação de haletos (cloreto, brometo e iodeto), tiocianato (SCN^-) e cianeto (CN^-) com formação de sais de prata pouco solúveis.

Baseado nos diferentes tipos de indicadores disponíveis, existem três métodos distintos para determinação volumétrica com íons prata:

- método de Mohr - formação de um precipitado colorido;
- método de Volhard - formação de um complexo solúvel vermelho;
- método de Fajans - mudança de cor associada a adsorção de um indicador sobre a superfície do precipitado.

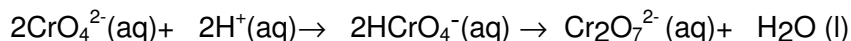
Método de Mohr: neste método, o haleto é titulado com uma solução padrão de nitrato de prata usando-se cromato de potássio como indicador. O ponto final da titulação é alcançado com o primeiro excesso de íons prata que reage com o indicador precipitando cromato de prata vermelho, segundo a reação:



Como esta titulação se baseia nas diferenças de solubilidade do AgX e Ag_2CrO_4 é muito importante a concentração adequada do indicador.

Na prática, o ponto final ocorre um pouco além do ponto de equivalência, devido à necessidade de se adicionar excesso de Ag^+ para precipitar Ag_2CrO_4 em quantidade suficiente para ser notado visualmente. Este método requer que uma titulação em branco seja feita, para que o erro cometido na detecção do ponto final possa ser corrigido. O valor gasto na prova do branco obtido deve ser subtraído do valor gasto na titulação.

A solução a ser titulada deve apresentar um pH entre 6 a 8, pois o íon cromato reage com os íons hidrogênio em soluções ácidas, conforme a reação:



Por outro lado, em $\text{pH} > 10,5$ a alta concentração de íons OH^- ocasiona a formação de hidróxido de prata, que se oxida a óxido de prata.



O cloreto de sódio encontrado no soro fisiológico, utilizado em processos de hidratação ou como veículo medicamentoso, na sua forma isotônica (mesma força iônica do soro sanguíneo) encontra-se na concentração de 0,9 % (m/v). Neste experimento, a determinação analítica do cloreto de sódio no soro fisiológico será realizada segundo o método de Mohr.

PROCEDIMENTO:

1. Padronização da Solução de $\text{AgNO}_3 \approx 0,0500 \text{ mol/L}$ com NaCl padrão. Pesar exatamente uma amostra de NaCl p.a. previamente seco que consuma um volume aproximado de 15,00 mL de AgNO_3 . Dissolver a amostra com cerca de 50 mL de água destilada, adicionar 1 mL de solução de K_2CrO_4 5% (m/v) e titular até o aparecimento do precipitado avermelhado. Anotar o volume gasto, efetuar a prova do branco.

2. Prova do Branco. Adicionar em um erlenmeyer 50 mL de água destilada, 1 mL de cromato de potássio e aproximadamente 0,25 g de CaCO_3 e titular até o aparecimento da coloração idêntica a da titulação anterior (comparar as cores). Anotar o volume de titulante e subtrair daquele gasto na titulação do cloreto. Utilizar o volume corrigido para calcular a concentração molar da solução de nitrato de prata.

3. Pré-Titulação da Amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar 50 mL de água destilada e 1 mL de K_2CrO_4 . Fazer uma titulação prévia para determinar a concentração aproximada de cloreto no soro fisiológico. Calcular o volume que deve ser pipetado para consumir cerca de 15 mL de solução padrão de AgNO_3 .

4. Análise da Amostra. Pipetar o volume calculado no item 3, transferir para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 25 mL água destilada e 1 mL de K_2CrO_4 . Titular com solução padrão de AgNO_3 até a precipitação do cromato de prata vermelho. Fazer a prova do branco conforme item 2. Calcular o volume corrigido.

Questionário relativo à aula prática nº 6

1. Padronização do AgNO_3

Tabela 1. Resultados da padronização da solução de AgNO_3

Equipes	NaCl (mg)	Volume de AgNO_3 (mL)			M_{AgNO_3} (mol/L)
		Titulação	Prova do Branco	Corrigido	
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					

Aplicar Teste $Q_{90\%}$ para as molaridades encontradas (Tabela 1).

11. Concentração molar média da solução de $\text{AgNO}_3 \pm s$.

2. Análise da amostra (Resultados experimentais e Cálculos)

2.1 Pré-titulação (demonstrar os cálculos)

2.2. Volume da amostra analisada.

2.3. Volume gasto (corrigido) da solução padrão (Tabela 2).

Tabela 2. Resultados da determinação do teor de NaCl na amostra de soro fisiológico

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V_{AgNO_3} (mL)												
% NaCl												

2.4. Aplicar o Teste $Q_{90\%}$ para as % de NaCl na amostra (Tabela 2)

2.5. Porcentagem média de NaCl na amostra $\pm s$.

PRÁTICA 08 - DETERMINAÇÃO DE BROMETO EM SAIS DE BROMETO

METODOLOGIA DE ANÁLISE: VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

MATERIAIS

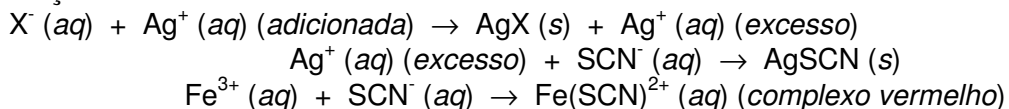
Bureta de 25 mL
Béquer 100 e 250 mL
Proveta de 50 mL
Erlenmeyer de 125 mL
Pipetas volumétricas de 1 e 25 mL
Agitador e barra magnética

REAGENTES

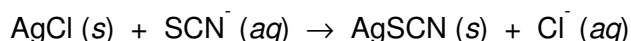
Solução padrão de AgNO_3
Amostra de KBr sólido
 HNO_3 6 mol/L
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 40% em água (m/v)

INTRODUÇÃO

Método de Volhard: É um método indireto para determinação de haletos e tiocianatos que precipitam com os íons prata. Adiciona-se um excesso de solução de nitrato de prata à solução contendo o analito. O excesso da prata é titulado com uma solução padrão de tiocianato, usando-se íons ferro (III) como indicador, segundo as reações:



Para titular brometo e iodeto não é necessário remover o precipitado antes da reação com tiocianato. Por outro lado, na titulação de cloreto, o precipitado de cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata e por isso deve ser removido da solução antes da titulação com tiocianato.



Outra alternativa, é a adição de pequena quantidade de nitrobenzeno à solução, o qual recobrirá as partículas de cloreto de prata, impedindo-as de reagirem com tiocianato. O método de Volhard será empregado para determinar o teor de KBr numa amostra de sal.

PROCEDIMENTO

1. Preparação e padronização da solução de KSCN $\approx 0,05$ mol/L. Calcular e pesar quantidade de KSCN para preparar 1000 mL de solução de aproximadamente 0,1 mol/L. Dissolver em água destilada, transferir e completar para um balão volumétrico de 1000 mL. Pipetar quantidade de solução padrão de AgNO_3 a ser titulada com essa solução de KSCN que consuma aproximadamente 15 mL do titulante e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 5 mL de HNO_3 6 mol/L, 1 mL de solução saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (indicador) e titular com a solução de KSCN até a primeira mudança perceptível da coloração alaranjado-vermelho. Isto ocorre cerca de 1% antes do ponto de equivalência devido ao fato dos íons prata estarem adsorvidos na superfície do precipitado. Continuar a titulação até o aparecimento de uma coloração avermelhada persistente sob forte agitação. Determinar a concentração de KSCN.

2. Análise da amostra. Pesar aproximadamente 0,065 g ($\pm 0,1$ mg) de amostra em um erlenmeyer de 125 mL, dissolver em 10 mL de água destilada e acrescentar 5 mL de HNO_3 6 mol/L. Calcular o volume aproximado de AgNO_3 0,05 mol/L que se deve adicionar para precipitar todo brometo e adicione um excesso de mais 15 mL. Acrescentar 1 mL de solução saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, (indicador), titular com a solução padrão de KSCN

mantendo o sistema sob forte agitação até o aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada persistente.

Questionário relativo à aula prática nº 8

1. Preparação da solução de KSCN

1.1. Massa (g) de KSCN utilizada

2. Padronização da solução de KSCN

2.1. Concentração molar da solução padrão de AgNO_3 (Experiência N°7)

2.2. Volume (mL) de solução padrão de AgNO_3 usado na padronização

2.3. Volumes gasto (mL) de solução de KSCN (Tabela 1)

Tabela 1 – Resultados da padronização da solução de KSCN

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V_{KSCN} (mL)												
M_{KSCN} (mol/L)												

2.5. Aplicar teste $Q_{90\%}$ para as molaridades encontradas (Tabela 1)

2.6. Concentração molar média da solução de KSCN $\pm s$.

3. Análise da amostra

3.1. Massa (g) de amostra analisada.

3.2. Volume de solução de AgNO_3 adicionado.

3.3. Volumes gastos de solução de KSCN (Tabela 2).

Tabela 2. Resultados da análise de brometo na amostra

Equipes	amostra (mg)	V_{KSCN} (mL)	mmol AgNO_3 adicionado	mmol KSCN	Br^-		
					n (mmol)	m (g)	%
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							

3.4. Aplicar teste $Q_{90\%}$ para as porcentagens encontradas (Tabela 2)

3.5. Porcentagem (%) média de Br^- na amostra $\pm s$.

PRÁTICA 9 – SEPARAÇÃO ANALÍTICA DOS CÁTIONS DO GRUPO I: Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}

INTRODUÇÃO

Os íons deste grupo são precipitados na forma de cloretos insolúveis pela adição de ácido clorídrico. Os cloretos dos metais do Grupo I diferem quanto a sua solubilidade, principalmente em soluções quentes. A Tabela a seguir contém dados de solubilidade a 25°C.

Cloreto	Produto de Solubilidade	Solubilidade (mol/mL)	Solubilidade (g/mL)
Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$	$6,9 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-6}$
PbCl_2	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-3}$

O aumento da temperatura não modifica significativamente as solubilidades do Hg_2Cl_2 e AgCl , enquanto o PbCl_2 tem sua solubilidade aumentada. Tal comportamento é utilizado na prática para efetuar a separação analítica do chumbo. Mesmo à temperatura ambiente a solubilidade do PbCl_2 não é muito baixa, o que pode provocar a não precipitação completa dos íons chumbo, sendo, portanto analisado também no grupo II. A quantidade de íon chumbo que passa para o Grupo II pode ser reduzida por resfriamento e utilizando excesso de HCl.

REAÇÕES DOS CÁTIONS DO GRUPO I

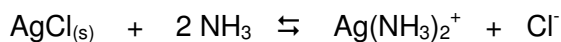
1) Ag^+

1.a) Reação com HCl diluído

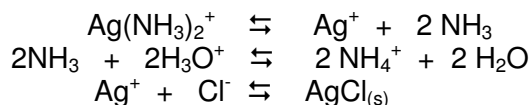
Colocar em **dois tubos de ensaio**, respectivamente, 3 gotas de nitrato de prata e adicionar HCl gota a gota até precipitação completa.



No primeiro tubo adicionar 2 mL de água destilada, aquecer à ebulição e observar se ocorre ou não dissolução do precipitado. No segundo tubo adicionar gotas de NH_3 6 mol/L e observar se ocorre dissolução do precipitado.

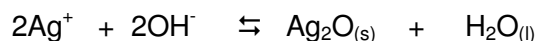


Ao último tubo, adicionar ácido nítrico 6 mol/L, o que provoca reprecipitação do AgCl.



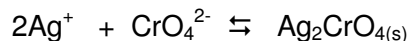
1.b) Reação com NaOH

Colocar 3 gotas de solução de nitrato de prata e cerca de 5 gotas de água destilada num tubo de ensaio, agitar e adicionar gotas de solução 6 mol/L de NaOH. Observar as características do precipitado formado e testar a sua solubilidade com solução de NH_3 6,0 mol/L. Equacionar os resultados.



1.c) Reação com íon CrO_4^{2-}

Adicionar a um tubo de ensaio 3 gotas de solução de nitrato de prata e gota(s) de K_2CrO_4 1,0 mol/L. A formação de um precipitado vermelho tijolo em meio neutro indica a presença de Ag^+ .



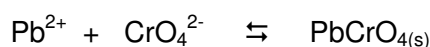
2) **Pb^{2+}**

2.a) Reação com HCl diluído

Repetir o procedimento do item 1.a, utilizando solução do íon Pb^{2+} em substituição à solução do íon Ag^+ . Equacionar os resultados.

2.b) Reação com íon CrO_4^{2-}

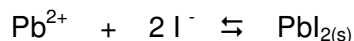
Adicionar a um tubo de ensaio 3 gotas de solução de nitrato de chumbo, 1 gota de ácido acético 6,0 mol/L e gota(s) de K_2CrO_4 1,0 mol/L. A formação de um precipitado amarelo indica a presença de Pb^{2+} .



Testar a solubilidade do precipitado adicionando 5 gotas de HNO_3 concentrado.

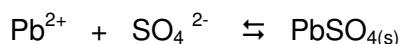
2.c) Reação com I^-

Adicionar a um tubo de ensaio três gotas de solução de nitrato de chumbo e acrescentar gota a gota solução de iodeto de potássio. Um precipitado amarelo indica a presença de Pb^{2+} .



2.d) Reação com SO_4^{2-}

O íon Pb^{2+} reage com SO_4^{2-} produzindo PbSO_4 (branco). Este teste é efetuado pela adição de algumas gotas de H_2SO_4 3,0 mol/L a uma solução de nitrato de chumbo.

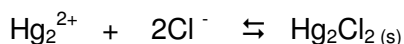


Testar a solubilidade do PbSO_4 em meio ácido mediante a adição de 5 gotas de HNO_3 concentrado.

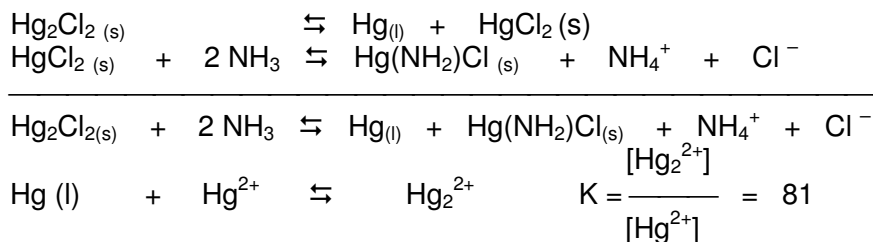
3) **Hg_2^{2+}**

3.a) Reação com HCl diluído

Em dois tubos de ensaio contendo 3 gotas de nitrato mercurioso, adicionar respectivamente, HCl 6,0 mol/L gota a gota até precipitação completa.



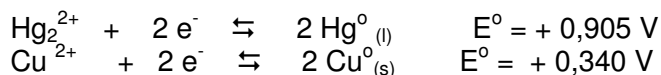
Num dos tubos testar a solubilidade a quente. No outro tubo adicionar solução de NH_3 6,0 mol/L, gota a gota. O Hg_2Cl_2 reage com amônia, segundo esquema:



Em solução aquosa, apesar do Hg_2Cl_2 ser um sal pouco solúvel, tem-se uma quantidade de íons Hg_2^{2+} livres e que podem desproporcionar originando $\text{Hg}^0_{(l)} + \text{Hg}^{2+}$.

3.b) Reação do Hg_2^{2+} com cobre

Mergulhar uma lâmina de cobre numa solução neutra ou levemente ácida que contenha íons Hg_2^{2+} . Descreva o fenômeno e equacione o resultado:



SEPARAÇÃO ANALÍTICA DO GRUPO I

- 1) Transferir para um tubo de centrífuga 1,0 mL de solução problema. Acrescentar HCl 6,0 mol/L, gota a gota sob agitação. Aguardar a coagulação do precipitado e em seguida centrifugar.

No mesmo tubo, adicionar uma gota de HCl ao sobrenadante para testar a presença de Hg_2^{2+} , Ag^+ e Pb^{2+} . Caso ocorra precipitação, proceder nova centrifugação. Repetir o procedimento anterior até não ocorrer mais precipitação. Centrifugar e separar o sobrenadante para a pesquisa dos outros grupos. Caso não haja cátions de outros grupos, desprezar o sobrenadante.

- 2) Lavar o precipitado do item 1 com 1 mL de água destilada, centrifugar e desprezar o líquido de lavagem. Acrescentar 2 mL de água destilada ao precipitado, misturar bem e aquecer o sistema em banho maria durante 5 minutos. Centrifugar ainda quente e transferir o sobrenadante para um tubo de ensaio.

- 3) Sobrenadante do item 2: pode conter Pb^{2+} . Juntar 3 gotas de solução de acetato de amônio e 1 gota de K_2CrO_4 1,0 mol/L. O aparecimento de um precipitado amarelo (PbCrO_4) indica a presença de íons Pb^{2+} .

Precipitado do item 2: pode conter Hg_2Cl_2 e AgCl . Lavar o resíduo com 1 mL de água destilada quente e centrifugar. Transferir e testar o sobrenadante com solução de K_2CrO_4 1,0 mol/L. Se o teste der positivo, repetir a operação de lavagem até não aparecer mais precipitado (PbCrO_4).

- 4) Tratar o precipitado que não dissolveu no item 3 com 0,5 mL de solução NH_3 6 mol/L, agitar e centrifugar. Separar o sobrenadante do precipitado.

Precipitado: $\text{Hg}(l)$ (preto) + $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, indica a presença de íons Hg_2^{2+} . O sobrenadante pode conter $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Adicionar 1 gota de fenolftaleína e acidificar com HNO_3 6,0 mol/L até a mudança de coloração. O aparecimento de um precipitado branco indica a presença de AgCl .

QUESTIONÁRIO RELATIVO À AULA PRÁTICA Nº 9

- 1 - Sabendo que os sais de nitrato são bastante solúveis e que o ácido clorídrico é um eletrólito forte também solúvel em água, apresente a reação destas duas soluções.
- 2 - Num sistema heterogêneo constituído por cloreto de chumbo em água, escreva a equação e a expressão da constante de solubilidade (K_s) e a respectiva unidade.
- 3 - Discuta a precipitação do íon prata na forma de cloreto e a posterior dissolução em meio amoniacal. Utilize as equações químicas e a constante de equilíbrio simultâneo (K), isto é, K_f e K_s .
- 4 - Equacione e discuta as reações do item 1b.
- 5 - Discuta a solubilidade do cromato de chumbo mediante a adição de ácido nítrico concentrado.
- 6 - Equacione e discuta a reação do mercúrio (I) com cobre metálico.
- 7 - Justifique o procedimento do item 2 da separação analítica dos cátions do grupo I.
- 8 - Discuta as reações de separação do cloreto de prata e do cloreto mercurioso quando se adiciona amônia concentrada à uma mistura contendo aqueles dois sólidos.

PRÁTICA 10 – EQUILÍBRIOS DE ÓXIDO-REDUÇÃO, PRECIPITAÇÃO E COMPLEXAÇÃO

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

- Óxido-redução: estequiometria, potencial de óxido-redução padrão
- Compostos pouco solúveis: produto de solubilidade
- Complexos: constantes de estabilidade
- Equilíbrios químicos e sua perturbação

2. OBJETIVOS

GERAL

- Interpretar a perturbação de um equilíbrio de precipitação ou de complexação devido à oxidação ou redução das espécies presentes.

ESPECÍFICOS

- Reconhecer a formação e dissolução de um precipitado.
- Prever a dissolução de um precipitado na presença de um oxidante ou de um redutor, conhecidos os valores do produto de solubilidade e do potencial de óxido-redução.
- Prever a dissociação de um complexo na presença de um oxidante ou de um redutor, conhecidos os valores da constante de estabilidade e do potencial de óxido-redução.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Nome	Concentração	Fórmula
Nitrato de chumbo	0,1 mol/L	
Brometo de potássio	0,10 mol/L	
Cloreto férrico	0,10 mol/L	
Iodeto de potássio	0,10 mol/L	
Hidróxido de sódio	3,0 mol/L	
Tiocianato de amônio	0,1 mol/L	
Água de cloro	3 mol/L	
Clorofórmio ou tetracloreto de carbono (Tóxico!!! Evite inalação)		

4. PROCEDIMENTO

4.1 - Equilíbrio de óxido-redução

4.1.1 – Coloque num tubo de centrífuga 0,5 mL de solução de nitrato de chumbo 0,1 mol/L e adicione solução de **iodeto de potássio** 0,1 mol/L até completar a formação do precipitado. Observe e preencha a Tabela 1 (item 1). Centrifugue e despreze o sobrenadante. Ao precipitado adicione água de cloro, agite vigorosamente, observe e preencha a Tabela 1. Acrescente 0,5 mL de clorofórmio (ou tetracloreto de carbono – CCl_4), agite e observe. Preencha a Tabela 1.

4.1.2 – Coloque num tubo de ensaio 1 mL de solução de cloreto férrico 0,1 mol/L e adicione 1 mL de solução de **tiocianato de amônio** 0,1 mol/L (item 2). Separe a solução em dois tubos de ensaio. Num deles adicione iodeto de potássio 0,1 mol/L e no outro brometo de potássio 0,1 mol/L. Em seguida, acrescente clorofórmio ou CCl_4 aos tubos,

agite e compare os dois sistemas. Verifique se houve mudança de cor na fase orgânica. Preencha a Tabela 1.

4.1.3 – Coloque em 2 tubos de ensaio 1 mL de cloreto férrico em cada um, adicione solução de **iodeto de potássio** 0,10 mol/L em um tubo e brometo de potássio 0,10 mol/L no outro e agite (item 3). Acrescente 0,5 mL de clorofórmio ou CCl_4 , agite e observe. Complete a Tabela 1.

4.1.4 - Num tubo de centrífuga, coloque 0,5 mL de solução de cloreto férrico e adicione solução de **hidróxido de sódio** (item 4). Centrifugue e retire o sobrenadante. Ao resíduo adicione gota a gota solução 0,1 mol/L de iodeto de potássio, fazendo com os reagentes entrem em contato. Acrescente clorofórmio ou CCl_4 , agite e observe. Complete a Tabela 1.

Tabela 1. Formação de precipitado e reações de óxido-redução.

Item	Observações e equações químicas
1	
Adição água de Cl_2	
Adição de CCl_4 ou clorofórmio	
2	
Adição de KI	
Adição de CCl_4	
Adição de KBr	
Adição de CCl_4	
3	
Adição de CCl_4	
4	
Adição de KI	
Adição de CCl_4	

Tabela 3. Potenciais padrões.

	E° (V)
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,359
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,065
$\text{Pb}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_{2(\text{s})}$	+ 0,774
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{FeSCN}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SCN}^-$	+ 0,635
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,536
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,560

QUESTIONÁRIO RELATIVO À AULA PRÁTICA Nº 10

1 - Apresente a reação global do item 4.1.1 e calcule o potencial padrão do sistema.

2 -Escreva a reação do íon complexo FeSCN^{2+} com iodeto e com brometo, respectivamente. Apresente as reações, os potenciais padrões e a espontaneidade das mesmas.

3 - Apresente as equações químicas, calcule os potenciais padrões e discuta a espontaneidade das reações estudadas no item 4.1.3 e 4.1.4.

PRÁTICA 11 - DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO EM LEITE E EM PRODUTOS FARMACÊUTICOS

METODOLOGIA DE ANÁLISE: VOLUMETRIA DE COMPLEXAÇÃO

MATERIAIS

Bureta de 25 mL
Béquer 100 e 250 mL
Proveta de 50 mL
Erlenmeyer de 250 mL
Pipetas volumétricas de 10, 15 e 20 mL
Balão volumétrico 100 mL
Agitador e barra magnética

REAGENTES

EDTA 0,0200 mol/L
Amostra de leite
Tampão de amônio (pH=10)
Indicador ErioT (0,5 g em 100 mL etanol)
CaCO₃ p.a.
NaOH 1mol/L
KCN sólido
HCl 6 mol/L
MgCl₂.6H₂O

INTRODUÇÃO

A complexometria é um método analítico volumétrico que compreende a titulação de íons metálicos com agentes complexantes ou quelantes. O agente complexante mais utilizado é o EDTA.

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) forma complexos estáveis de estequiometria 1:1 com um grande número de íons metálicos em solução aquosa. O EDTA pode ser obtido com alta pureza, na forma do ácido propriamente dito ou na forma do sal dissódico diidratado. As duas formas possuem alta massa molecular, mas o sal dissódico tem a vantagem de ser mais solúvel em água.

Um composto orgânico que tenha dois ou mais grupos capazes de complexar (formar ligantes) com um íon metálico é chamado de agente quelante e o complexo formado é chamado de quelato. A titulação com um agente quelante é chamada de titulação complexométrica. A estrutura química do EDTA é apresentada na Figura 1.

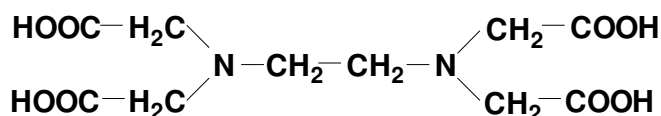


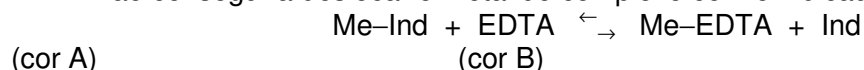
Figura 1. Estrutura química do EDTA.

Um par de elétrons disponível capaz de complexar com o íon metálico, está presente em cada um dos dois nitrogênios e em cada um dos quatro grupos carboxílicos (é um ácido tetraprótico). Assim, existem seis grupos complexantes no EDTA. Este agente complexante pode ser representado pelo símbolo H₄Y. O ligante não protonado Y⁴⁻ é o que forma complexos com os íons metálicos. A Figura 2 ilustra a estrutura do complexo de cálcio-EDTA.

O ponto de viragem das titulações complexométricas é determinado com indicadores metalocrômicos. Os indicadores mais comumente usados são: negro de eriocromo T, alaranjado de xilenol, calcon, calmagita, murexida, violeta de pirocatecol e outros.

Os indicadores metalocrômicos são corantes orgânicos coloridos que formam quelatos com os íons metálicos. O quelato tem uma cor diferente daquela do indicador livre. Para que este processo ocorra na prática, é necessário que a estabilidade do

complexo metal–indicador seja menor que a do complexo–EDTA. Se isto não acontecer, o EDTA não conseguirá deslocar o metal do complexo com o indicador.



O indicador negro de eriocromo T não pode ser empregado na titulação direta do cálcio com EDTA porque a formação do complexo cálcio–indicador provoca uma mudança de cor pouco definida no ponto final da titulação. Para evitar este problema, costuma-se adicionar uma pequena quantidade de Mg^{2+} à solução contendo Ca^{2+} . O complexo Ca-EDTA é mais estável do que o complexo Mg-EDTA e, portanto, é titulado primeiro. Neste caso, deve-se fazer uma correção para compensar a quantidade de EDTA usada para a complexação do Mg^{2+} adicionado.

Uma técnica melhor consiste em adicionar o Mg^{2+} à solução de EDTA e não à solução de cálcio como descrito anteriormente. Estes íons Mg^{2+} reagem rapidamente com o EDTA formando o complexo Mg-EDTA , causando uma redução na concentração molar do EDTA, de tal modo que esta solução deve ser padronizada após a adição do Mg^{2+} . Esta padronização pode ser feita por meio de uma titulação com CaCO_3 dissolvido em ácido clorídrico, ajustando-se o pH, adicionando o indicador a solução e titulando com EDTA. Nesta segunda alternativa não há necessidade de se efetuar nenhuma correção para a quantidade de Mg^{2+} adicionado, pois este já é considerado na padronização do EDTA.

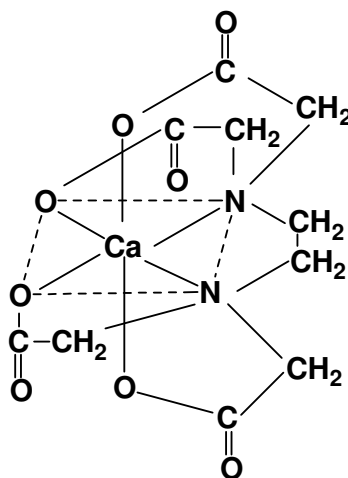


Figura 2. Estrutura do complexo cálcio–EDTA.

PROCEDIMENTO

1. Tampão de amônio pH = 10. Calcular e pesar a massa de NH_4Cl ($\text{MM}=53,49 \text{ g/mol}$) e o volume de NH_3 concentrado necessário para preparar 100 mL de uma solução tampão de amônio pH=10 na concentração 0,1 mol/L. Este tampão é melhor armazenar em frasco de polietileno para evitar a passagem de íons metálicos do vidro para a solução.

2. Solução de Ério T. 0,5% (m /v) de negro de eriocromo T em etanol. A solução de indicador deve ser preparada recentemente, pois é instável.

3. Solução de EDTA $\cong 0,02 \text{ mol/L}$. Calcular e pesar uma massa do sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM}=372,24 \text{ g/mol}$) necessária para preparar 100 mL de uma solução 0,02 mol/L. Dissolver com água destilada contendo 0,005g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, agitar até a dissolução total

do sal e completar o volume num balão volumétrico de 100 mL. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno.

4. Padronização da solução de EDTA $\approx 0,02$ mol/L. Pesar 180 mg de CaCO_3 p.a. previamente dessecado e dissolver num béquer utilizando a mínima quantidade de solução de HCl 1:1. Evaporar até quase a secura, redissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Pipetar uma alíquota de 20 mL desta solução, acrescentar 10 mL de tampão de amônio, 6 a 8 gotas de negro de eriocromo T e titular com a solução de EDTA.

5. Análise de Leite.

5.1. Pré-titulação da amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar 25 mL de água destilada, 2 mL de tampão amônio, 3 a 4 gotas de Erio T e titular com a solução de EDTA padrão. Determinar a concentração aproximada de cálcio no leite. Calcular o volume de amostra que deve ser pipetada para consumir cerca de 15 mL de solução de EDTA padrão.

5.2. Análise da amostra. Pipetar o volume da amostra calculado a partir do item 5 e titular conforme o procedimento do item 4.

6. Análise de Leite de magnésia. Pesar uma amostra contendo cerca de 0,2 – 0,3g (precisão de 0,1 mg) em um erlenmeyer. Adicionar 10 mL de HCl 0,1mol/L para dissolver a amostra (suspensão). Acrescentar 10 mL de tampão $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$. Aquecer a solução a cerca de 60°C. Adicionar 3 a 4 gotas de indicador Erio-T e titular ainda quente com solução padrão EDTA até a mudança de coloração da solução. Determinar a concentração de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na amostra.

Questionário relativo à aula prática nº 11

1. Padronização da solução de EDTA

1.1. Massa (mg) de CaCO_3 utilizada.

1.2. Volumes gastos (mL) de solução de EDTA (Tabela1)

Tabela 1. Resultados da padronização da solução de EDTA

Equipes	EDTA	
	V (mL)	M (mol/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

1.3. Aplicar teste $Q_{90\%}$ para as molaridades encontradas (Tabela1)

1.4. Concentração molar média da solução de EDTA $\pm s$

[illegible]

PRÁTICA 12 - DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUA OXIGENADA

METODOLOGIA DE ANÁLISE: VOLUMETRIA DE OXIDO-REDUÇÃO

MATERIAIS

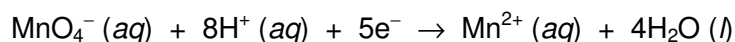
Bureta 25mL
Béquer 100 e 250mL
Proveta de 50 mL
Erlenmeyer 125mL
Pipeta volumétrica 5 e 20mL
Vidro relógio
Balão volumétrico 1000mL

REAGENTES

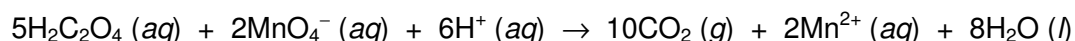
KMnO₄ 0,0200 mol/L
H₂SO₄ 1 mol/L
Na₂C₂O₄ 0,0500 mol/L (Sol. Padrão)
Água oxigenada 10 volumes

INTRODUÇÃO

O permanganato de potássio é um agente titulante largamente empregado em volumetria redox. Ele mesmo atua como indicador para a detecção do ponto final da titulação, sendo um agente oxidante forte ($E^{\circ} = 1,51 \text{ V}$).

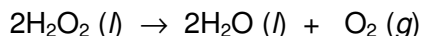


Sua solução é estável se precauções forem tomadas durante a sua preparação. Quando a solução é recém preparadas pequenas quantidades de impurezas redutoras estão presentes reduzindo uma quantidade de MnO_4^- . A solução pode ser estabilizada quando submetida à fervura para acelerar a oxidação das impurezas redutoras, e após repouso por uma noite o MnO_2 produzido é removido em cadinho filtrante, enquanto a solução de KMnO_4 é recolhida e armazenada em frasco escuro. Em meio ácido, o permanganato pode ser padronizado com uma solução padrão de oxalato de sódio.



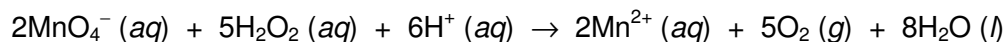
No início, a reação é lenta mesmo sob aquecimento solução, mas com o aumento da concentração do catalisador Mn^{2+} a reação é acelerada.

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante que tem efeito bactericida proveniente da liberação de oxigênio nascente. Na concentração de 3% a solução é usada como anti-séptica que se apresenta incolor, podendo apresentar odor que lembra o de ozônio. Decompõe-se rapidamente em contato com substâncias oxidantes ou redutoras e por efeito de luz e calor. As soluções de peróxido de hidrogênio não são estáveis, razão pela qual os produtos comerciais costumam conter certas substâncias orgânicas, por exemplo, acetanilida, uréia e ácido úrico adicionado para torná-las mais estáveis. Das referidas substâncias, somente a uréia não consome permanganato. As concentrações das soluções comerciais de peróxido de hidrogênio são expressas em volumes de oxigênio (10, 20, 30, 40 e 100 volumes) que são capazes de produzir por decomposição.



Assim, uma solução de peróxido de hidrogênio 10 volumes, aproximadamente 3% em H_2O_2 , é capaz de fornecer volume 10 vezes maior em gás oxigênio medido a 0°C e 760 torr (mmHg).

Na titulação de peróxido de hidrogênio com permanganato em meio ácido é representada pela reação estequiométrica:



As primeiras gotas da solução descoram lentamente, mas depois de iniciada a titulação a reação é rápida até o ponto final.

PROCEDIMENTO

1. Preparação da solução de $\text{KMnO}_4 \cong 0,02 \text{ mol/L}$. Pesem de 3,2 a 3,3 g de KMnO_4 em vidro relógio, transferir para um béquer de 1500 mL adicionar 1000 mL de água, cobrir com um vidro relógio e aquecer a solução até a ebulição e ferver moderadamente durante 30 a 60 minutos. Deixar em repouso durante uma noite e filtrar através de um cadinho filtrante. Recolher o filtrado num frasco limpo com solução sulfúrico-crômica e água destilada. Transferir a solução de permanganato para um frasco escuro bem vedado.

2. Preparação da solução padrão de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 0,05000 \text{ mol/L}$. Pesem 6,7000 g do padrão primário $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ previamente seco a 110°C por uma hora. Dissolver em água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume.

3. Preparação de solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol/L}$. Pipetar 55 mL de ácido sulfúrico concentrado, densidade 1,84, e diluir para um litro de solução.

4. Padronização da solução de KMnO_4 . Calcular volume de solução padrão de oxalato de sódio $0,05000 \text{ mol/L}$ que consuma aproximadamente 15 mL de solução de KMnO_4 . Utilizando pipeta volumétrica adequada transferir a solução padrão de oxalato de sódio para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar aproximadamente 30 mL de água destilada, 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol/L . Aquecer a solução próximo a 80°C , tomando o cuidado de não ultrapassar esta temperatura para evitar a decomposição do oxalato. Titular lentamente a quente com solução de permanganato de potássio. Inicialmente a reação é lenta, aumentando sua velocidade com o acréscimo da quantidade de Mn(II) catalisador em solução. O ponto final da titulação é alcançado com pequeno excesso de solução titulante, visualizado pelo aparecimento de uma coloração violeta clara (rósea) permanente.

5. Pré-titulação. Pipetar 1,0 mL de amostra, transferir para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar aproximadamente 30 mL de água destilada e 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol/L . Iniciar a titulação com a solução padrão de permanganato, lentamente até o aparecimento de uma coloração violeta clara (a reação é lenta no início da titulação). Calcular o volume de água oxigenada necessário para preparar 100 mL de solução diluída, que viabilize a titulação de uma alíquota de 20 mL.

6. Análise da amostra. Transferir 20 mL de solução de água oxigenada a um erlenmeyer de 250 mL, adicionar aproximadamente 30 mL de água destilada, 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol/L e iniciar a titulação com a solução de permanganato padrão, lentamente, até o aparecimento de uma coloração violeta clara.

Questionário relativo à aula prática nº 12

1. Padronização da solução de KMnO_4

- 1.1. Concentração molar da solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- 1.2. Volume (mL) de solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ titulado.
- 1.3. Volumes gastos de solução de KMnO_4 (Tabela 1).

Tabela 1 – Resultados da padronização da solução de KMnO_4

Equipes	KMnO_4	
	V (mL)	M (mol/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		

- 1.4. Aplicar teste $Q_{90\%}$ para as molaridades encontradas (Tabela 1)
- 1.5. Concentração molar média da solução de $\text{KMnO}_4 \pm s$:

2. Análise da amostra (Resultados experimentais e cálculos)

- 2.1. Pré-titulação
- 2.2. Volume (mL) de amostra analisada.
- 2.3. Volume de solução de amostra preparada.
- 2.4. Alíquota de solução de amostra tomada para análise.
- 2.5. Volumes gastos de solução padrão de KMnO_4 (Tabela 2).

Tabela 2 – Resultados da análise de H_2O_2 na amostra

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V_{KMnO_4} (mL)												
% H_2O_2 na amostra												

- 2.6. Porcentagem de H_2O_2 na amostra $\pm s$.
- 2.7. Força em volume da água oxigenada.