

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

QG 100 - QUÍMICA

Aulas Práticas

2013

Experimento 1

Investigando um Ovo

Introdução

Pesquisas relacionadas à fertilidade de espécies ovíparas envolvem dados sobre os seus ovos. Comparações entre densidades, volumes e áreas das superfícies das cascas de ovos produzem dados importantes para esses estudos, significativos para a biologia. No entanto, muito raramente nos atemos a observar esse objeto tão diferente e ímpar na natureza. Qual seria o volume correto de um ovo? Como saber a sua relação área/volume? Há uma fórmula matemática, como existe para um cilindro ou um cubo, que se aplique a alguma medida do ovo e que permita determinar seu volume e sua área superficial? Experimentalmente, sem quebrar o ovo ou perder sua forma (análise não destrutiva), como seria possível medir o volume e a área superficial de um ovo?

Este primeiro experimento destina-se a responder parte dessas perguntas. Mas, embora o ovo seja um objeto interessante em si, a maior motivação para este experimento é ter um primeiro contato com as ferramentas disponíveis no laboratório e estimular a criatividade. Para isto, serão efetuados alguns procedimentos simples e usados conhecimentos fundamentais de matemática, algumas informações da literatura e imaginação.

Material

- Ovo
- Seringa
- Embalagem plástica
- Termômetro
- Paquímetro
- Béquer de 100 mL

Procedimento

1. Pese a embalagem plástica, bem seca e com sua tampa, em uma balança analítica (quatro ou mais dígitos após a vírgula).

OBSERVAÇÃO: Utilize sempre a mesma balança durante todo o experimento.

2. Em seguida, pese a embalagem tampada e completamente cheia de água. Verifique que não haja qualquer bolha de ar em seu interior. Use uma seringa para completar totalmente o volume da embalagem. Aconselha-se usar água destilada, porque a da torneira contém uma grande quantidade de bolhas.

OBSERVAÇÃO: Há um pequeno furo no fundo da embalagem (ao transportar da bancada até a balança, segure o frasco pela tampa, de cabeça para baixo).

3. Pese o ovo.
4. Coloque o ovo na embalagem vazia e adicione um pouco de água. Feche a embalagem e complete totalmente seu volume com água. Pese, mas note que a

embalagem não pode ter resíduo de umidade do lado de fora, já que a pesagem será errada e a balança não se estabilizará.

5. Meça o “diâmetro” do ovo, no seu equador e no sentido longitudinal, usando um paquímetro.

OBSERVAÇÃO: Se não souber como se usa um paquímetro, pergunte ao seu professor.

6. Meça a temperatura da água utilizada.

OBSERVAÇÃO: Anote todos os seus resultados experimentais.

Previamente à realização do experimento, pense nas respostas a estas perguntas, porque precisará delas para o relatório, a ser produzido ao final do experimento:

1. Com esses dados, é possível calcular experimentalmente o volume e a densidade do ovo? Por que foi medida a temperatura da água?
2. O ovo é um meio heterogêneo (casca, gema, clara e um pouco de ar interno). Qual é o significado, então, da densidade do ovo? Com os dados obtidos, seria possível saber a densidade de cada uma das partes quase homogêneas que constituem o ovo?
3. Com os dois “diâmetros” medidos, seria possível estimar o volume e a área superficial do ovo, usando fórmulas matemáticas? Como?

Referências

1. Narushin, V. G., Poultry Science 84, 482-484 (2005).

Experimento 2

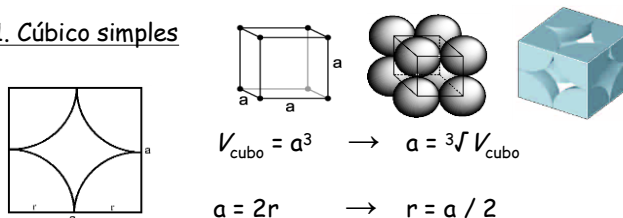
Determinação de Raios Atômicos

Introdução

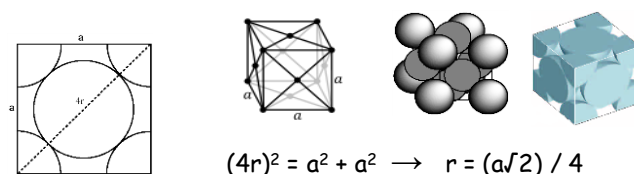
Todo sólido cristalino tem um arranjo ordenado de empacotamento de seus átomos. Esta estrutura tridimensional é chamada de **retículo cristalino**. Na natureza existem 14 possíveis retículos cristalinos, os quais podem ser agrupados em 7 sistemas. Será aqui tratado, apenas, o sistema cúbico, o qual possui 3 possíveis retículos, de acordo com os quais se empacotam os átomos dos metais. No retículo chamado sistema cúbico simples os átomos se tocam pela aresta do cubo, no de face centrada pela diagonal da face e no de corpo centrado pela diagonal maior. Assim, para cada retículo do sistema cúbico existe uma relação trigonométrica entre a aresta do cubo a e o raio dos átomos que se encontram dentro do cubo, r (Figura 1).

Relações matemáticas para determinação do raio atômico de metais

1. Cúbico simples



2. Cúbico de face centrada



3. Cúbico de corpo centrado

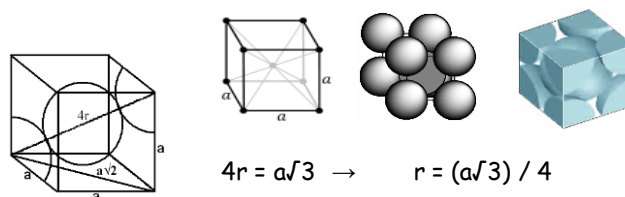


Figura 1- Os três diferentes retículos pertencentes ao sistema cúbico.

Material

- 3 amostras de metal (barras ou cilindros)
- Proveta de 10 mL

- Pedacos de algodão

Procedimento

1. Determine a massa da amostra metálica.
2. Coloque um pequeno pedaço de algodão no fundo da proveta de 10 mL e adicione água da torneira até que o menisco atinja uma marca por volta de 5,0 mL. Anote o volume medido na proveta.
3. Coloque o cilindro de metal, cuidadosamente, dentro da proveta. Anote o novo volume atingido pelo menisco e obtenha o volume da amostra metálica.
4. Repita o procedimento mais duas vezes, respectivamente com as outras duas barras metálicas do mesmo metal.
5. Calcule a densidade do metal para cada uma das amostras e a média desses valores.
6. Utilizando a literatura, identifique o metal utilizado a partir da densidade média obtida.
7. Identificado o metal, calcule a quantidade de substância, em mol e o número total de átomos contidos em cada um dos três pedaços de metal.
8. Para cada um dos três retículos do sistema cúbico, verifique qual é o número de átomos por cela unitária. A partir desta informação e do resultado do item 7, para cada retículo calcule o número de celas unitárias presentes nos três pedaços de metal.
9. O volume de cada pedaço de metal foi determinado (item 3). A partir destes valores e do resultado do item 9, para cada retículo do sistema cúbico calcule o volume de uma cela, para cada um dos três pedaços de metal.
10. A partir do resultado do item 9, para cada retículo do sistema cúbico calcule o raio atômico do metal, por meio das relações, entre o raio e a aresta da cela, contidas na Figura 1. Faça isto para cada um dos três pedaços de metal.
11. Para cada retículo do sistema cúbico, obtenha o valor médio do raio atômico e a estimativa de desvio, considerando os três pedaços de metal.
12. Sabendo o valor médio do raio atômico correspondente a cada retículo do sistema cúbico e a identidade do metal (item 6), por meio da literatura identifique o retículo cristalino do metal.

Referências

1. L. Smart and E. Moore, Solid State Chemistry: An introduction, 2nd. ed., Nelson Thornes, Cheltenham, UK, 2001.
2. Tubino, M. Determinação de parâmetros de uma cela unitária – Experiência de química geral. *Química Nova*. v. 6, p.109-111, **1983**.
3. M. Tubino e J. A. Simoni, *Química Nova na Escola*. v. 9, p. 41-43, **1999**.

Experimento 3

Cor da Chama na Presença de Sais

Introdução

Os elétrons das camadas de valência dos átomos podem absorver energia, passando para níveis de energia mais elevados do que os anteriores à absorção e produzindo estados atômicos chamados excitados. Quando estes elétrons dos estados excitados retornam ao estado anterior à absorção, chamado fundamental, podem emitir a energia absorvida sob a forma de radiação eletromagnética, cujos comprimentos de onda são característicos da transição eletrônica sofrida. Os comprimentos de onda, da radiação emitida, que se situarem na faixa entre 700 nm (vermelho) e 400 nm (violeta) formarão uma luz visível.

A cada elemento químico corresponde uma específica distribuição de níveis de energia. Por isto, a radiação emitida nos retornos aos correspondentes estados fundamentais, quando os elementos presentes em uma amostra cuja composição seja desconhecida forem excitados pela absorção do calor de uma chama, apresenta características que podem ser utilizadas para identificar tais elementos. Em consequência, o teste de chama é usado para identificar alguns íons metálicos tais como sódio, potássio, cálcio, bário e estrôncio. A temperatura da chama de um bico de Bunsen, ou mesmo da queima do álcool em gel, é suficiente para excitar uma quantidade de elétrons destes íons tal que, quando os elétrons retornarem aos respectivos estados fundamentais, eles emitam radiação luminosa com cor e intensidade detectáveis, com razoável certeza e sensibilidade, através da simples observação visual da chama.

A análise quantitativa pode ser feita por fotometria de chama, que é uma técnica de emissão atômica para determinar a concentração de íons metálicos. A determinação é feita pela medida da emissão de radiação presente na chama de soluções contendo estes íons. A solução é aspirada na chama, que evapora o solvente e excita elétrons da camada de valência dos íons metálicos. A fotometria de chama é uma técnica simples, relativamente barata, sendo muito utilizada para análises clínicas, biológicas e ambientais.

Material

- Cloreto de sódio: NaCl (s)
- Cloreto de cálcio: CaCl₂ (s)
- Cloreto de estrôncio: SrCl₂ (s)
- Cloreto de bário BaCl₂ (s)
- Cloreto de potássio: KCl (s)
- Solução de HCl 3,0 mol/L
- Amostra desconhecida
- Placa de porcelana para colocação de amostras sólidas (placa de toque)
- Béquer de 50 mL
- Espátula ou colher descartável
- Bico de Bunsen
- Fio de cobre

Procedimento

Teste de chama de sal conhecido

1. Coloque uma **pequena porção** de um dos sais numa das cavidades da placa de porcelana. Para isto, use a espátula ou colher descartável.
2. Para a limpeza do fio de cobre coloque um pouco da solução de HCl no béquer, em seguida coloque o fio de cobre na solução e leve-o à chama do Bico de Bunsen. Repita este procedimento até que não se observe coloração na chama.
3. Com o fio de cobre limpo, coloque-o no sal e leve-o à chama, observe e anote a cor da chama.
4. Repita os itens 1, 2 e 3 para os demais sais, usando sempre cavidades limpas da placa de porcelana.

Teste de chama de sal desconhecido

Anote o número da amostra desconhecida que você recebeu, efetue o teste de chama como descrito anteriormente e identifique o cátion presente na amostra.

Referências

1. Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Stein, E.; Godinho, O. E. S.; “Introdução à Semimicroanálise Quantitativa”, 6ª ed., Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
2. Atkins, P.; Jones, L.; “Chemistry - Molecules, Matter and Change”; 3rd ed., W. H. Freeman and Company, New York, 1997.
3. Smith, E. T.; *J. Chem. Ed.* 1995, 72, 828.

Experimento 4

Análise Qualitativa: Solubilidades Relativas de Compostos dos Metais da Segunda Coluna

Introdução

Os elementos da segunda coluna da tabela periódica possuem somente dois estados comuns de oxidação: **Quais são eles? Procure na tabela periódica os nomes e símbolos destes elementos.** Como era de se esperar, a química desses elementos é tão semelhante que é muito difícil separar seus cátions, quando estes formarem uma mesma solução. Muitos dos seus compostos são pouco solúveis, mas é possível, pela escolha do ânion apropriado, encontrar diferenças nas solubilidades que permitam separar os cátions desses metais, a partir de uma mesma solução. Neste experimento será estudado o efeito da adição de reagentes que contêm ânions selecionados, a soluções de cátions de metais da segunda coluna.

Há uma sequência sistemática para a identificação de todos os cátions que podem ser encontrados em solução aquosa. Nesta sequência, normalmente conhecida como marcha analítica, os testes para os cátions do segundo grupo são aplicados depois que todos os outros cátions, exceto os dos metais alcalinos, foram precipitados e separados. A marcha analítica, de forma simplificada, consiste na precipitação seletiva de determinado grupo de íons, os quais são separados dos outros por filtração ou centrifugação. Cada um desses grupos tem um agente precipitante determinado. Os sólidos separados são, então, dissolvidos seletivamente, de modo a que, no final da marcha, todos os cátions encontrem-se separados uns dos outros.

Material

- Solução de Carbonato de amônio
- Solução de Cromato de potássio
- Solução de Oxalato de amônio
- Solução de Sulfato de amônio
- Solução de Hidróxido de amônio
- Solução de Hidrogeno fosfato de sódio
- Solução de Nitrato de Magnésio
- Solução de Nitrato de Cálcio
- Solução de Nitrato de Estrôncio
- Solução de Nitrato de Bário
- Tubos de ensaio
- Estante para tubos de ensaio
- Pipetas Pasteur

Procedimento

1- Solubilidades de alguns compostos dos metais alcalinos terrosos

a. Observe cada uma das soluções a serem usadas no experimento e anote suas propriedades em uma tabela.

b. Use tubos de ensaio limpos de 13 x 100 mm. Teste 1 mL (cerca de 20 gotas) de cada uma das soluções dos nitratos metálicos (Mg, Ca, Sr e Ba) com, até, 10 gotas de cada solução de ânions da Tabela 1. Adicione uma gota, agite por cerca de cinco segundos e observe. Vá adicionando gotas do reagente (ânion) até que seja possível observar a primeira turvação (é como colocar uma gota de leite em água). Se, após colocar dez gotas da solução reagente, ainda não for observada a turvação, pare a adição e anote que não se forma sólido nesse caso. Para cada combinação, anote o número de gotas usadas até turvar a solução.

c. Nos casos onde a turvação ocorre com o mesmo número de gotas, compare as turvações (quantidades de sólido formado) e atribua escalas para essas quantidades.

d. Organize uma tabela na qual possa anotar os resultados obtidos, quando cada solução que contém um cátion da segunda coluna (são quatro no total) for testada com cada uma das soluções reagentes.

Tabela 1. Soluções reagentes para estudo das solubilidades relativas

Solução reagente	Ânion de interesse
Carbonato de amônio	Carbonato
Cromato de potássio	Cromato
Oxalato de amônio	Oxalato
Sulfato de amônio	Sulfato
Hidróxido de amônio	Hidróxido
Hidrogeno fosfato de sódio	Fosfato

(procure as respectivas fórmulas para as substâncias e os ânions)

2- Identificação da solução problema

Você receberá uma solução problema que conterá um dos cátions. **Anote seu número.** Estude cuidadosamente a tabela de resultados dos experimentos da etapa anterior e estabeleça um esquema para identificar o cátion presente na solução problema. Use as soluções de ânions fornecidas.

Referências

1. Vogel, A.I. ; *Química Analítica Qualitativa*; Editora Mestre Jou, São Paulo; 1981.
2. Alexéev, V.; *Análise Qualitativa*; Edições Lopes da Silva, Porto; 1982. cap. III.
3. Baccan, N.; *Introdução à Semi-microanálise Qualitativa*; Editora da UNICAMP, Campinas; 1990.
4. Hawkes, S.J, *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1179.
5. Clark, R.W.; Bonicamp, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1182.

Experimento 5

Recristalização

Introdução

O princípio que governa a recristalização é o de que a quantidade de soluto, que pode ser dissolvida em um solvente, aumenta com a temperatura. Na recristalização, a solução é preparada pela dissolução do soluto numa temperatura próxima à temperatura de ebulição do solvente porque, para dissolver uma mesma quantidade de soluto, a quantidade necessária de solvente quente pode ser muito menor do que a quantidade requerida na temperatura ambiente. Quando a solução é em seguida resfriada, a solubilidade do soluto cai abruptamente e a solução se torna saturada. O soluto que não pode mais ser mantido em solução precipita na forma de cristais mais puros, que podem então ser coletados. A técnica de recristalização só pode ser usada com um solvente apropriado, já que:

1. o soluto deve ser relativamente insolúvel no solvente à temperatura ambiente, mas a sua solubilidade deve ser muito maior em temperatura mais alta;
2. ao mesmo tempo, as impurezas que estão presentes nos cristais originais devem ser ou bem solúveis no solvente à temperatura ambiente, ou insolúveis no solvente a uma temperatura mais alta.

Por exemplo, para purificar uma amostra do composto A contaminada com o composto B, no primeiro caso o composto A pode ser separado por filtração na temperatura ambiente, porque o contaminante B escoará junto com a fase líquida, enquanto que no segundo caso B ficará retido no papel de filtro, durante a filtração a quente.

Material

- Sal para recristalização
- 2 Béqueres de 50 mL
- Chapa de aquecimento
- Bagueta
- Funil de Büchner
- Kitassato
- Anel de borracha
- Papel de filtro qualitativo
- 2 vidros de relógio
- Lupa ou microscópio

Procedimento

1 - Dissolução do soluto no solvente quente

- a- Coloque cerca de 10 mL de água destilada num béquer e aqueça até à ebulição, em chapa de aquecimento. Aqueça simultaneamente, no outro béquer, mais 5 mL de água destilada.

- b- Adicione, aos poucos, o sólido ao béquer com 10 mL de água e vá agitando com o bastão de vidro. Não use mais do que 10 mL, para não gastar sal demais, o que poderia causar falta do mesmo para os outros alunos.
- c- Quando o sólido não mais se dissolver, cuidadosamente adicione um pouquinho a mais de água quente (água do béquer com 5 mL de água destilada) na mesma temperatura, apenas o suficiente para completar a dissolução.

2 - Recristalização

- a- Retire o béquer com a solução quente da chapa de aquecimento e coloque-o sobre a bancada.
- b- Deixe a solução resfriar por 5 minutos, em repouso. Após este período, coloque o béquer num banho de gelo e observe a formação dos cristais.
- c- Se os cristais não se formarem, raspe o bastão de vidro na parede interna do béquer, dentro da solução.

3 - Filtração em tropa d'água

- a- Coloque um pedaço de papel de filtro que se ajuste exatamente ao funil de Büchner e umedeça o papel, usando uma pequena quantidade de água destilada.
- b- Conecte o funil a um kitassato, usando o anel de borracha.
- c- Conecte o kitassato à trompa de vácuo.
- d- Desprenda os cristais do fundo do béquer com uma espátula e transfira a mistura para o centro do funil de Büchner.
- e- Abra a torneira da trompa de vácuo.
- f- Espere alguns minutos para que o excesso de água seja removido.
- g- Feche torneira da trompa de vácuo, remova o papel de filtro do funil de Büchner e, com o auxílio de uma espátula, transfira os cristais do papel de filtro para um vidro relógio.

4 - Observação dos cristais na lupa

- a- Leve o vidro de relógio com os cristais até a lupa. Ajuste a lupa.
- b- Observe os cristais com iluminação incidente, usando objetivas com aumento de 10X. Utilize o “zoom” da lupa para obter uma maior ampliação da imagem.
- c- Compare a forma dos cristais obtidos com a amostra dos cristais originais (se estes não tiverem sido moídos). A forma sem imperfeições é chamada **hábito do cristal** (nenhuma relação com o retículo cristalino estudado no experimento 2).
- d- Anote as principais características morfológicas dos cristais obtidos por recristalização.

Referências

1. Atkins, P.; Jones, L.; “Chemistry - Molecules, Matter and Change”; 3rd ed., W. H. Freeman and Company, New York, 1997.

Experimento 6

Medidas de pH e Reações de Hidrólise

Introdução

Fenômenos envolvendo a água como solvente são muito importantes na indústria e, também, na manutenção da vida. A água está longe de ser uma substância “inofensiva”, em termos químicos. Nos processos de dissolução, ela é capaz de promover, por exemplo, a separação de cargas elétricas em sólidos iônicos e, também, em compostos moleculares com alguma tendência para a formação de íons. Muitas vezes, a interação dos íons originários de sólidos iônicos ou de substâncias moleculares, com as moléculas de água, é tão forte que acaba por separar a molécula de água em íons, H^+ e OH^- , ocorrendo então o fenômeno denominado hidrólise. A hidrólise tem uma influência direta nas quantidades relativas de íons H^+ e OH^- , ocasionando a mudança do pH da água para valores diferentes de 7,0. Neste experimento, pretende-se estudar o conceito de pH e de reações de hidrólise, na dissolução de sais e de gases.

Material

- Carbonato de sódio (s)
- Cloreto férrico (s)
- Gelo seco
- Béqueres de 250 mL
- 2 béqueres de 100 mL
- Espátula de madeira
- Termômetro
- Chapa de aquecimento
- Bacia plástica para banho de gelo
- pHmetro

Procedimento

ATENÇÃO:

- 1. MUITO CUIDADO COM O ELETRODO DE VIDRO !! Pergunte ao professor como operar e manusear o eletrodo de vidro** (lavar com água destilada entre as medidas e secar com cuidado).
- 2. Descarte todas as soluções dos sais no frasco de descarte, na capela.**
- 3. Faça as medidas relativas às hidrólises dos sais enquanto aguarda estabilizar a temperatura (item 3 da hidrólise do CO_2) e, depois, enquanto aguarda o aquecimento e a nova estabilização da temperatura (item 4 da hidrólise do CO_2).**

Hidrólise do CO_2

1. Coloque cerca de 150 mL de água de torneira em um béquer de 250 mL e meça o pH da água com o pHmetro. Meça a temperatura.

2. Coloque um pedaço pequeno de gelo seco na água do béquer e deixe o gelo seco sublimar.
3. Deixe que a temperatura da água retorne à temperatura inicialmente medida e meça novamente o pH da água.
4. Coloque o béquer sobre uma chapa de aquecimento e aqueça a água até que ela entre em ebulição (deixe em ebulição por uns 10 minutos). Retire o béquer da chapa (desligue a chapa), deixe que a temperatura retorne à temperatura inicialmente medida (se necessário, coloque num banho de gelo) e meça novamente o pH da água.

Hidrólise de sais

1. Adicione uma ponta de espátula de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a cerca de 40 mL de água **destilada**, em um béquer de 100 mL. Agite com a espátula de madeira até a dissolução completa do sal (se necessário adicione mais água) e meça o pH da solução.
2. Repita o procedimento do item acima, em outro béquer, usando cloreto de ferro III (FeCl_3) no lugar do carbonato de sódio.

Referências

1. Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Stein, E.; Godinho, O. E. S.; “Introdução a Semimicroanálise Quantitativa”, 6ª edição, Editora da Unicamp, Campinas, 1995.

Experimento 7

Determinação de Absortividade Molar

Introdução

A cor e a intensidade da cor de uma solução dependem de:

- 1) qual é a estrutura molecular da substância colorida, porque isto determina, para cada comprimento de onda, λ , o valor da absortividade molar da substância colorida, $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$;
- 2) qual é a concentração da substância colorida na solução, c ;
- 3) qual é a espessura da solução, L , entre a fonte luminosa que a ilumina de um lado e o detector de intensidade luminosa (um instrumento, ou mesmo o olho humano), do outro lado. Tal espessura é denominada caminho ótico.

Sendo $I_0 = I_0(\lambda)$ o valor da intensidade luminosa com comprimento de onda λ que incide sobre a solução e $I = I(\lambda)$ o valor da intensidade luminosa com o mesmo comprimento de onda que dela emerge, chama-se transmitância da solução à razão I/I_0 , que evidentemente é um valor *adimensional*. Define-se, então, outro valor *adimensional* denominado absorbância,

$$A(\lambda) = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

A lei de **Lambert-Beer-Bouguer** afirma que, para soluções diluídas da substância colorida,

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) L c .$$

Os instrumentos que medem a absorbância, para cada comprimento de onda, são os espectrofotômetros de absorção. Portanto, **mantendo-se fixos os valores L e c** , mas alterando-se o comprimento de onda incidente sobre a amostra, $A(\lambda)$ varia na mesma proporção que $\varepsilon(\lambda)$. Ao gráfico da variação de $A(\lambda)$ com λ denomina-se “espectro de absorção”. Mas, conforme já afirmado, para cada comprimento de onda o correspondente valor de $\varepsilon(\lambda)$ depende de qual é a substância colorida. Logo, cada substância apresenta o seu espectro de absorção característico.

Existe, na natureza, um conjunto de substâncias, denominadas “indicadores ácido-base”, as quais mudam suas respectivas estruturas moleculares em função do pH. Mas, conforme afirmado, ao mudar a estrutura molecular, para cada comprimento de onda, λ , pode mudar o valor de $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$. Uma destas substâncias é o vermelho de metila. No equilíbrio químico, o meio ácido favorece a estrutura $HInd$, enquanto que o meio básico favorece a estrutura Ind^- , porque $HInd(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow Ind^-(aq) + H_3O^+(aq)$. Para cada comprimento de onda, $\varepsilon_{HInd}(\lambda) \neq \varepsilon_{Ind^-}(\lambda)$. Neste experimento, pretende-se determinar o espectro de absorção de cada uma das duas formas do vermelho de metila e o comprimento de onda $\lambda_{máx}$, correspondente ao valor máximo de $A_{máx} = A(\lambda_{máx})$. Em seguida, em cada espectro deseja-se determinar o valor máximo $\varepsilon_{máx} = \varepsilon(\lambda_{máx})$.

Material

- Solução de vermelho de metila em pH=2,0

- Solução de vermelho de metila em pH=8,0
- Solução tampão pH=2,0
- Solução tampão pH=8,0
- Cubetas de acrílico de 1,0 cm de caminho ótico
- Espectrofotômetro
- 4 béqueres de 50 mL
- Provetas de 10 e 25 mL

Procedimento

1. Determinação do espectro de absorção

1.a) Escolha a solução estoque de vermelho de metila (concentração **precisa** de 0,01 g/L) com o pH determinado pelo professor (metade dos grupos usará pH=2,0, enquanto que a outra metade trabalhará com pH=8,0).

1.b) Meça a absorbância da solução entre 370 e 620 nm, de 30 em 30 nm (L e c fixos).

ATENÇÃO: cada vez que o comprimento de onda for alterado, o espectrofotômetro deverá ser novamente calibrado, usando como branco uma solução tampão com o pH correto.

1.c) Desenhe o gráfico do espectro de absorção e determine o comprimento de onda $\lambda_{máx}$, correspondente ao valor máximo $A_{máx} = A(\lambda_{máx})$.

2. Determinação do valor máximo de $\varepsilon_{máx} = \varepsilon(\lambda_{máx})$

2.a) Meça a absorbância da solução estoque utilizada no item (1), exatamente para o comprimento de onda $\lambda_{máx}$, conforme determinado no item (1).

2.b) Identifique com os números de 1 a 4 quatro béqueres de 50 mL, limpos e secos.

2.c) No béquer 1 coloque 20 mL da solução estoque utilizada no item (1), adicione 5 mL de solução tampão no pH desta solução estoque e meça a sua absorbância, exatamente para o comprimento de onda $\lambda_{máx}$, conforme determinado no item (1).

2.d) No béquer 2 coloque 20 mL da solução do béquer 1, adicione 5 mL de solução tampão no pH desta solução estoque e meça a sua absorbância, exatamente para o comprimento de onda $\lambda_{máx}$, conforme determinado no item (1).

2.e) No béquer 3 coloque 20 mL da solução do béquer 2, adicione 5 mL de solução tampão no pH desta solução estoque e meça a sua absorbância, exatamente para o comprimento de onda correspondente $\lambda_{máx}$, conforme determinado no item (1).

2.f) No béquer 4 coloque 20 mL da solução do béquer 3, adicione 5 mL de solução tampão no pH desta solução estoque e meça a sua absorbância, exatamente para o comprimento de onda $\lambda_{máx}$, conforme determinado no item (1).

ATENÇÃO: todas as medidas de absorbância mencionadas no item (2) devem ser efetuadas com o mesmo caminho ótico, que deve ser anotado.

OBSERVAÇÃO: Cada grupo que trabalhar com a solução estoque com pH=2,0, trocará dados com um grupo que trabalhar com a solução estoque de pH=8,0, tanto no que se refere ao item 1, quanto ao item 2. Logo, embora cada grupo efetue medidas com apenas uma solução estoque, cada grupo disporá de dados referentes às duas soluções estoque.

Referências

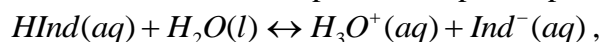
- Atkins, P.W. "Physical Chemistry", 5th. ed., Oxford, 1994.

Experimento 8

Avaliação da influência do pH no espectro de absorção

Introdução

Conforme estabelecido no experimento 7, existe um conjunto de substâncias, denominadas indicadores ácido-base, que mudam de cor em função do pH do meio no qual estão dissolvidas. Esses indicadores são compostos moleculares com baixo grau de ionização, que possuem cores distintas nas suas formas ionizadas (Ind^-) e não ionizadas ($HInd$). Para cada indicador, estas duas formas, devido à variação do pH do meio, tem suas concentrações modificadas, o que resulta na mudança de cor da solução. O equilíbrio químico entre as duas formas de um indicador pode ser expresso pela equação química



Cor 1

Cor 2

$$\text{onde } K_a = \frac{[H_3O^+].[Ind^-]}{[HInd]}.$$

Aplicando a função logarítmica e rearranjando os termos tem-se equação de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Ind^-]}{[HInd]}\right).$$

O objetivo do experimento é, para o vermelho de metila, verificar a influência do pH (ou da retirada de um próton da molécula $HInd$) no seu espectro de absorção, através do acompanhamento da absorbância das espécies ionizada e não ionizada e estimar a constante de equilíbrio, K_a . Para alcançar estes objetivos serão usados os comprimentos de onda $\lambda_{máx1}$ e $\lambda_{máx2}$, correspondentes aos valores $\varepsilon_{máx} = \varepsilon(\lambda_{máx})$ obtidos no experimento 7, respectivamente para vermelho de metila em pH=2 ($\lambda_{máx1}$) e pH=8 ($\lambda_{máx2}$).

Note que o espectro obtido para pH=8, no experimento 7, indica que no comprimento de onda $\lambda_{máx1}$ pode ser desprezada a absorção devida ao ânion Ind^- , presente em grande quantidade na forma básica do indicador. Por outro lado, o espectro obtido para pH=2, no mesmo experimento, mostra que no comprimento de onda $\lambda_{máx2}$ pode ser desprezada a absorção devida à molécula $HInd$, presente em grande quantidade na forma ácida do indicador.

Por isto, de acordo com a lei de Lambert-Beer-Bouguer apresentada no experimento 7, para caminho óptico constante a razão entre o valor $A(\lambda_{máx2})/\varepsilon(\lambda_{máx2})$ e o valor $A(\lambda_{máx1})/\varepsilon(\lambda_{máx1})$ é igual à razão entre as concentrações $[Ind^-]$ e $[HInd]$ presentes na solução sob análise. Logo, para a realização deste experimento é necessário não apenas o conhecimento dos valores $\lambda_{máx1}$ e $\lambda_{máx2}$, como também dos valores $\varepsilon_{máx1} = \varepsilon(\lambda_{máx1})$ e $\varepsilon_{máx2} = \varepsilon(\lambda_{máx2})$, todos eles obtidos no experimento 7.

Material

- Soluções de vermelho de metila nos pH: 4,0, 4,5, 5,0 e 5,5
- Espectrofotômetros
- Cubetas de acrílico de 1,0 cm de caminho ótico

Procedimento

Na bancada existem quatro soluções de vermelho de metila na mesma concentração, mas preparadas em diferentes pH. Meça a absorbância das soluções nos dois comprimentos de onda, $\lambda_{máx1}$ e $\lambda_{máx2}$, determinados no experimento 7. As medidas devem ser feitas no mesmo espectrofotômetro.

Referências

1. Atkins, P.W. “Physical Chemistry”, 5th. ed., Oxford, 1994

Experimento 9

Condutividade Elétrica de Soluções Iônicas

Introdução

O estudo da condução elétrica em soluções iônicas apresenta grande utilidade para a análise rápida e rotineira de soluções, já que se trata de uma medida simples, cujo valor está relacionado com as propriedades da solução. A condutividade elétrica em sólidos tem analogia com a condutividade em solução. Por exemplo, em ambos os casos ela é dependente da natureza do condutor, do seu comprimento, l e da sua área transversal, A , embora os mecanismos de condução sejam explicados de maneira diferente.

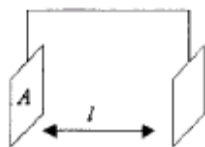


Figura 1. Representação simplificada de uma cela de condutividade

A condutância de uma amostra é o inverso de sua resistência. A resistência é medida em ohm (Ω), de forma que a condutância é medida em Ω^{-1} , unidade conhecida como siemens (S), $S = \Omega^{-1}$. A resistência aumenta proporcionalmente ao aumento de comprimento da amostra, l e diminui de forma inversamente proporcional à sua área transversal, A (Figura 1). Logo, a resistência R pode ser escrita

$$R = \rho (l/A),$$

onde ρ é uma constante de proporcionalidade dependente do material que constitui a amostra, chamada resistividade. A condutividade κ é definida como o inverso da resistividade, ou seja,

$$\kappa = 1/\rho.$$

Celas de condutividade reais não consistem de duas placas retangulares absolutamente idênticas, dispostas de modo absolutamente frontal uma em relação à outra, conforme esquematizado na Figura 1. Por isto, a razão entre o comprimento e a área da amostra, l/A , é substituída por um parâmetro C , chamado constante da cela, cuja dimensão é o inverso da unidade de comprimento. Cada célula de condutividade apresenta uma específica constante de cela, cujo valor depende da sua morfologia, podendo alterar-se com a temperatura e o uso. Como é impraticável, a partir da morfologia da cela, determinar C com precisão, calibram-se essas celas antes dos experimentos, o que corresponde à determinação de C . Isto é efetuado medindo-se a condutividade de uma solução padrão.

Em soluções, faz-se ainda necessário corrigir a condutividade observada, κ_{obs} , por meio da subtração da condutividade do solvente, κ_{solv} . Assim, $\kappa_{\text{corr}} = \kappa_{\text{obs}} - \kappa_{\text{solv}}$, onde κ_{solv} é a condutividade da água destilada usada para preparar as soluções. Além disto, para considerar o efeito da concentração utiliza-se a condutividade molar,

$$\Lambda_m = \kappa_{\text{corr}}/c,$$

onde c é a concentração do soluto iônico.

Eletrólitos fortes são soluções cujas condutividades molares variam com a concentração do soluto de acordo com a lei de Kohlrausch, que foi determinada empiricamente,

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - K c^{1/2}.$$

Nesta equação, K é uma constante positiva, chamada constante de Kohlrausch, que depende dos coeficientes estequiométricos do cátion, v_+ e do ânion, v_- , do soluto (por exemplo, no $MgCl_2$ tem-se $v_+=1$ e $v_-=2$). Além disto, nesta equação Λ_m° representa a condutividade molar limite do eletrólito. Esta é a condutividade molar de uma solução infinitamente diluída, formada pelo mesmo soluto e pelo mesmo solvente, na mesma temperatura.

Note que nas soluções usuais, cujas condutividades são milhares de vezes maiores do que a condutividade do solvente, $\kappa_{corr} \approx \kappa_{obs}$. Mas, quando c tender para zero, κ_{obs} tenderá para κ_{solv} , logo tanto o numerador como o denominador da fração (κ_{corr} / c) tenderão para zero. Portanto, o valor de Λ_m será indeterminado quando c tender para zero, podendo ser removida tal indeterminação por meio de extrapolação experimental, o que leva ao valor real positivo Λ_m° . Por outro lado, a fração (κ_{obs} / c) obrigatoriamente divergirá, quando c tender para zero, porque o seu numerador não tenderá para zero.

Ao contrário do que acontece com a condutividade κ_{corr} , que diminui com a redução da concentração do soluto porque passa a haver menos transportadores de carga para um mesmo volume de solução, a lei de Kohlrausch indica que a condutividade molar, Λ_m , aumenta com a redução da concentração do soluto. Isto ocorre porque, para eletrólitos fortes, quanto menor for a sua concentração, menor será a interação entre os íons de cargas opostas e, portanto, menor será a resistência ao movimento destes íons na solução.

Como, em uma solução infinitamente diluída, íons de cargas opostas não podem interagir, a condutividade molar limite é separável nas contribuições do cátion e do ânion do soluto. Sendo λ_+ e λ_- as condutividades iônicas limites do cátion e do ânion respectivamente, a condutividade molar limite do eletrólito satisfaz à igualdade

$$\Lambda_m^\circ = \lambda_+ v_+ + \lambda_- v_-.$$

A condutividade molar limite de cada íon depende do íon em questão, do solvente em que ele se encontra e da temperatura da solução.

Material

- Soluções de NaCl
- Soluções de HCl, ácido acético e sacarose 0,1 mol/L

Procedimento

1. Faça todas as medidas com **o mesmo** condutivímetro, portanto com a mesma cela de condutividade. Ajuste a escala do condutivímetro para fazer cada medida com a

precisão adequada. Anote a escala em que cada medida for feita. **Pergunte ao professor como selecionar corretamente a escala do condutivímetro.**

2. **Antes da primeira medida**, mergulhe a cela num béquer de água destilada para lavá-la bem. Ao se passar de uma solução para a seguinte, sempre lave a cela de condutividade com a nova solução (siga as instruções do professor para evitar desperdício de solução), **antes** de efetuar a medida na nova solução.
3. Coloque água destilada em uma cubeta e as soluções de cloreto de sódio em outras, em quantidade suficiente para que o nível do líquido fique apenas um pouco **acima** dos furos para saída de ar que existem na célula de condutividade, quando esta for imersa na cubeta. Para medir o nível, **não faça a imersão da cela nas cubetas**, para não contaminá-las.
4. Ordene as cubetas com as soluções de cloreto de sódio em ordem crescente de concentração e efetue as medidas de acordo com esta ordem, iniciando com a água destilada e a esta seguindo a solução mais diluída.
5. Repita o procedimento de medida, mas agora para soluções de ácido clorídrico, ácido acético e sacarose 0,1 mol/L, lavando bem a cela entre uma medida e outra. Note que, para o ácido clorídrico, a escala do condutivímetro deve ser mudada.

Observação: O condutivímetro é calibrado por meio de uma solução de KCl 0,1 mol/L, que na temperatura ambiente apresenta uma condutividade de $12,90 \text{ mS cm}^{-1}$.

Referências

1. P. W. Atkins - Physical Chemistry, 5th ed., Oxford, 1994 (capítulo 24).

Experimento 10

Reatividade de Metais

Introdução

Os potenciais padrões de redução dos eletrodos metal-íon metálico são grandezas que fornecem importantes informações sobre as características químicas dos metais. De fato, tais potenciais podem ser ordenados de modo decrescente e, além disto, podem ser selecionados de forma que, subtraindo-se um potencial listado posteriormente de outro listado anteriormente, sempre se obtenha um valor positivo superior a alguns décimos de volt. Neste caso, pode-se garantir que, independentemente de concentrações, o metal presente no eletrodo listado anteriormente oxida o metal existente em qualquer eletrodo listado posteriormente. Costuma-se chamar série eletroquímica de metais à correspondente sequência ordenada de metais.

Uma série eletroquímica de metais dispõe tais elementos em ordem decrescente de reatividade, se entendermos a reatividade de um metal como a sua tendência de se oxidar. Por exemplo, o ouro (Au), a platina (Pt) e a prata (Ag) têm baixa reatividade e são metais “nobres”, sendo assim denominados porque mais dificilmente sofrem o “ataque” químico oxidante de outras substâncias. Neste experimento, serão feitas algumas reações que ilustram como se constrói uma série eletroquímica de metais.

Material

- Pregos pequenos, pedaços dos metais: cobre, magnésio e zinco
- Soluções de ácido clorídrico, de nitrato de ferro III, de nitrato de magnésio, de nitrato de zinco e de sulfato de cobre, todas com concentração de 1 mol/L
- Tubos de ensaio

Procedimentos

1. Coloque em quatro tubos de ensaio aproximadamente 1 mL de solução de ácido clorídrico 1 mol/L e, a seguir, acrescente **apenas um** pedaço de:
 - 1º tubo: cobre
 - 2º tubo: magnésio
 - 3º tubo: zinco
 - 4º tubo: ferro (prego)
2. Em uma tabela, anote o que se observa após um período de 2 a 3 minutos.
3. Repita estes procedimentos utilizando as outras soluções.

Atenção: *Descarte as soluções nos locais indicados, não na pia.*

Referências

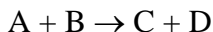
- Kotz, J.C. ; Treichel Jr., P.; “Chemistry and Chemical Reactivity”, 3rd edition, Saunders College Publishing. London; 1996.
- Vogel, A.I. ; *Química Analítica Qualitativa*; Editora Mestre Jou, São Paulo; 1981.
- Baccan, N.; *Introdução à Semi-microanálise Qualitativa*; Editora da UNICAMP, Campinas; 1990.

Experimento 11

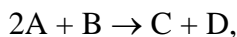
Velocidade de uma Reação Química

Introdução

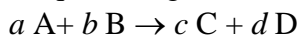
A cada instante, a velocidade da hipotética reação **sem acúmulo de intermediários**



é, simultaneamente, a taxa de consumo de A e B e de produção de C e D, naquele momento. Porém, se considerássemos a reação, também hipotética e sem acúmulo de intermediários,



a cada instante a velocidade da reação seria a taxa de consumo de B e de produção de C e D naquele momento, mas apenas a metade da taxa de consumo de A, já que este reagente é consumido duas vezes mais rápido do que o reagente B. De forma geral, para



a velocidade da reação é

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

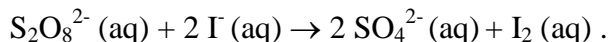
onde, por exemplo, a derivada $d[A]/dt$ é a taxa de variação da concentração do reagente A, com o tempo, no momento considerado. Os sinais negativos na equação, correspondentes aos reagentes, resultam do fato de que as concentrações deles diminuem com o tempo e, portanto, a um intervalo temporal positivo corresponde uma variação de concentração negativa, logo as derivadas correspondentes aos reagentes apresentam valores negativos, enquanto que aquelas referentes aos produtos são positivas (note que os coeficientes estequiométricos a , b , c e d são sempre positivos).

As velocidades das reações dependem de vários fatores, entre eles a temperatura e as concentrações. A forma **mais simples** de dependência da velocidade de reação envolve apenas concentrações de reagentes e pode ser escrita

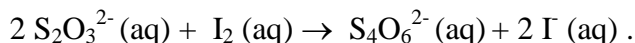
$$v = k [A]^m [B]^n,$$

onde m e n **não** correspondem, necessariamente, aos coeficientes estequiométricos a e b da reação. A constante k é a constante de velocidade da reação, que varia com a temperatura. Quando, por exemplo, $m=1$ e $n=2$, a reação é de terceira ordem - primeira ordem em A e segunda ordem em B. Será investigada a influência da concentração dos reagentes na velocidade de uma reação química, em temperatura constante.

A reação estudada será



Nessa reação, há o consumo de ambos os reagentes e a **concomitante** formação de iodo elementar, em proporções estequiométricas, logo se trata de uma reação sem acúmulo de intermediários. Além disto, a sua velocidade obedece à igualdade $v = k [A]^m [B]^n$. Para estudar a cinética dessa reação, é possível acompanhar a concentração desses reagentes, ou então a de iodo, em função do tempo. O iodo pode ser detectado pela sua reação com amido, que origina uma coloração azul. Na prática, o que se faz é adicionar uma pequena quantidade de tio-sulfato de sódio, $Na_2S_2O_3$. O tio-sulfato reage com o iodo formado na reação principal e regenera o iodeto. A equação abaixo mostra o que ocorre:



Por causa desta reação, a coloração azul, devida ao iodo em presença de amido, não aparecerá enquanto houver concentração de tio-sulfato suficiente para regenerar o iodeto, na medida em que ele se forma. Portanto, enquanto houver suficiente concentração de tio-sulfato, pode-se considerar que a concentração de iodeto quase não se altera, enquanto que diminui a concentração de persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Como a quantidade inicial de tio-sulfato, a quantidade de amido e o volume total de solução, para as reações que ocorrem nos tubos numerados de 1 a 5, são sempre respectivamente os mesmos, em todos os cinco tubos a coloração azul aparecerá quando a mesma quantidade de tio-sulfato tiver sido consumida. Porém, uma mesma quantidade de tio-sulfato consumida corresponde a uma mesma quantidade de persulfato consumida. Logo, a quantidade de persulfato consumida será a mesma nos cinco tubos, independentemente das concentrações iniciais dos reagentes da reação principal e do intervalo de tempo decorrido para cada tubo, até o aparecimento da coloração azul. Como os volumes também são os mesmos, a variação da concentração de persulfato será sempre a mesma, nos cinco tubos.

Como a quantidade de tio-sulfato é muito pequena, se comparada às quantidades dos reagentes da reação principal, muito pouco persulfato será consumido até que apareça a cor azul. Isto permite admitir que, embora a variação na concentração de persulfato seja considerável, se comparada com a quase nula variação na concentração de iodeto, a concentração inicial de persulfato não se altera significativamente até tal aparecimento.

Matematicamente, isto indica que o valor da derivada $\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}$, no instante inicial da reação, é aproximadamente igual ao valor da fração $\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{t}$, onde t é o intervalo entre o

instante de mistura dos reagentes e o aparecimento da cor azul, enquanto que $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ é a variação na concentração de persulfato durante este intervalo temporal. Esta aproximação é uma exigência do método experimental aqui utilizado, denominado “método da velocidade inicial”. Tem-se, portanto,

$$v_{\text{inicial}} = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}_{\text{inicial}} \approx -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{t} .$$

Como a variação $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ é a mesma nos cinco tubos, **as razões entre as velocidades iniciais nos diversos tubos são iguais às razões entre os correspondentes intervalos inversos** $\frac{1}{t}$. Por outro lado, como $v_{\text{inicial}} = k ([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{inicial}})^m ([\text{I}^-]_{\text{inicial}})^n$, **as**

razões entre as velocidades iniciais nos diversos tubos são iguais às razões entre os correspondentes produtos $([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{inicial}})^m ([\text{I}^-]_{\text{inicial}})^n$. Logo, a partir do conhecimento de concentrações $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{inicial}}$ e $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$ adequadas, bem como dos correspondentes intervalos temporais t , é possível calcular as ordens m e n . Mas não é possível calcular a constante de velocidade k , porque o valor da variação da concentração de persulfato, embora seja o mesmo nos cinco tubos, **não** pode ser calculado com precisão. Pode-se,

porém, calcular a pseudo-constante $\frac{k}{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$.

Material

- Solução de cloreto de potássio
- Solução de persulfato de sódio
- Solução de tiosulfato de sódio
- Solução iodeto de potássio
- Solução de sulfato de Sódio
- Solução de amido
- Dez tubos de ensaio
- Cronômetro

Procedimento

Todos os grupos deverão ter em seus kits pequenos frascos com as soluções a serem utilizadas, bem como uma seringa para cada solução, tudo devidamente etiquetado. Sugere-se que os alunos primeiro preparem todas as soluções dentro dos tubos e só depois façam as misturas, para que o tempo seja otimizado. **Não é necessário** que os alunos façam duas misturas ao mesmo tempo, já que o tempo para que a solução mude de cor não passa de três minutos e, fazendo uma mistura de cada vez, os alunos poderão melhor observar o momento da mudança de coloração.

Grupos tipo 1e tipo 2

- Lave com água destilada e escorra bem dez tubos de ensaio e numere cinco deles. Aos tubos numerados adicione as seguintes quantidades de soluções:

Grupo tipo 1 (G1)

tubo	Vol. de KI/mL	Vol. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /mL	amido	Vol de KCl/mL
1	3,0	1,0	5 gotas	0,0
2	2,5	1,0	5 gotas	0,5
3	2,0	1,0	5 gotas	1,0
4	1,5	1,0	5 gotas	1,5
5	1,0	1,0	5 gotas	2,0

- Preencha os outros cinco tubos com 2,0 mL de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Grupo tipo 2 (G2)

tubo	Vol. de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /mL	Vol. de Na_2SO_4 /mL
1	3,0	0,0
2	2,5	0,5
3	2,0	1,0
4	1,5	1,5
5	1,0	2,0

- Preencha os outros cinco tubos com uma solução contendo: 2,0 mL de KI + 1,0 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 gotas de amido (uma gota é aproximadamente igual a 0,01 mL).

Grupos tipo 1 e tipo 2

1. Verifique o valor da temperatura ambiente.
2. Para estabelecer um procedimento padrão de mistura e homogeneização, adicione a solução do tubo 1 à solução contida em um dos tubos não numerados e depois retorne todo o conteúdo ao tubo que continha a solução 1. Este procedimento será repetido para os outros tubos e é fundamental que seja realizado sempre do mesmo modo, no mesmo **curto** intervalo de tempo.
3. Meça o tempo a partir do instante em que acabou de realizar o procedimento padrão de mistura e homogeneização. Fique com um olho no relógio e outro no tubo de ensaio. Quando a cor azul aparecer, anote o tempo transcorrido.
4. Repita o procedimento, agora usando o tubo 2 e assim sucessivamente.

Observação: a substituição do KCl (tabela para o grupo 1) pelo Na_2SO_4 (tabela para o grupo 2) é necessária para se manter constante a força iônica do meio.

Referências

1. Atkins, P.W. “Physical Chemistry”, 5th. ed., Oxford, 1994
2. Atkins, P. Jones, L. “Princípios de Química”. Trad: Ricardo Bicca de Alencastro. 3ª ed. Ed. Bookman. Porto Alegre, 2006.

Experimento 12

Entalpia de Sublimação do Dióxido de Carbono

Introdução

Existirá um tipo de energia da matéria, chamado entalpia, em qualquer instante no qual que a pressão for igual em todos os pontos da matéria considerada. O conceito de entalpia é de grande utilidade para o estudo das reações químicas, porque frequentemente estas são efetuadas em recipientes cujas paredes, impermeáveis à massa, trocam trabalho apenas volumétrico expansivo com o exterior, além de trocar calor. Impõe-se, também, que a pressão que estas paredes exerçam sobre a massa reacional, pressão esta produzida pelo exterior, seja a mesma durante todo o processo reacional e que, além disto, nos instantes inicial e final do processo tal pressão também seja igual à pressão em todos os pontos da massa reacional. Nestas condições, a entalpia no instante final, subtraída da entalpia no instante inicial, diferença esta representada por ΔH , é igual ao calor trocado entre a massa reacional e o exterior, desde o instante inicial até ao final, q . A igualdade $\Delta H = q$ pressupõe que é negativo o calor emitido para o exterior, sendo positivo o calor absorvido do exterior.

A diferença de entalpia ΔH , referente ao específico processo mencionado, pode ser constituída por diferentes parcelas aditivas. Por exemplo, suponha que, nos instantes inicial e final do processo, não apenas a pressão como também a temperatura seja igual em todos os pontos da massa reacional. Para a pressão, é imposto que ela seja a mesma nestes dois instantes, mas, para o caso da temperatura, não faça esta imposição adicional. Neste caso,

existe uma contribuição térmica para ΔH , que pode ser grafada $\Delta H_{cal} = \int_{T_i}^{T_f} C_{cal} dT$

(evidentemente, $\Delta H_{cal} = 0$ quando $T_i = T_f$). Considere que, além desta parcela, exista apenas outra, devida à reação química, ΔH_r . Tem-se, então, $\Delta H_{cal} + \Delta H_r = q$ e, se $T_i = T_f$, $\Delta H_r = q$. Reações exotérmicas são aquelas com $\Delta H_r < 0$, enquanto que reações endotérmicas apresentam $\Delta H_r > 0$. Conforme mostrado, existem condições experimentais que garantem $\Delta H_r = q$. Satisfeitas tais condições, uma reação exotérmica emite calor para o exterior, enquanto que uma endotérmica absorve calor do exterior.

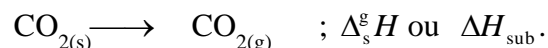
Para o específico processo mencionado, se o sistema estiver termicamente isolado do meio ambiente (paredes adiabáticas) ter-se-á $\Delta H_{cal} + \Delta H_r = 0$, ou $\Delta H_r = -\int_{T_i}^{T_f} C_{cal} dT$.

Logo, se a reação química for exotérmica $T_i < T_f$, enquanto que se ela for endotérmica $T_i > T_f$, porque $C_{cal} > 0$. A medida de ΔH_r , por meio de condições experimentais tais que a igualdade $\Delta H_r = -\int_{T_i}^{T_f} C_{cal} dT$ seja considerada válida, pode ser realizada em instrumentos

denominados calorímetros. O calorímetro mais simples consiste de um recipiente, chamado vaso calorimétrico, recipiente este que contém a massa reacional e um termômetro. O vaso calorimétrico encontra-se termicamente isolado do meio ambiente. A variação de entalpia causada pela reação química pode, então, ser calculada conhecendo-se a capacidade térmica

do conjunto formado pelo vaso calorimétrico, a massa reacional e o termômetro, C_{cal} , bem como a variação de temperatura deste conjunto, entre os instantes inicial e final.

O objetivo deste experimento é a determinação da variação da entalpia no processo de sublimação do dióxido de carbono (CO_2 sólido ou gelo seco), que pode ser equacionado



Se o calorímetro for adiabático (rigorosamente, ele não é), então $\Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{cal} = 0$, sendo

$\Delta H_{cal} = \int_{T_i}^{T_f} C_{cal} dT$. Embora C_{cal} seja a capacidade térmica do conjunto todo, neste

experimento, por aproximação, C_{cal} é apenas a capacidade térmica da água, a qual é suposta constante na faixa de temperaturas entre T_i e T_f , logo $\Delta H_{cal} = C_{\text{agua}} (T_f - T_i)$.

Material

- Gelo seco
- Recipiente isolante térmico adequado (copo de isopor)
- 2 Termômetros com escalas diferentes
- Copo de plástico médio
- Copo de plástico pequeno
- Cronômetro

Procedimento

1. Coloque, no copo plástico médio, uma quantidade conhecida de água destilada (cerca de 100 g), pesada com precisão de 0,01 g. Anote a massa pesada.
2. Coloque o copo plástico com água dentro do invólucro de isopor.
3. Adapte o termômetro, com divisão de escala de $0,2^\circ\text{C}$, à tampa de isopor, de modo a que o seu bulbo fique no centro do líquido. **ATENÇÃO: muito cuidado** no manuseio, porque este termômetro, que fornece resultados mais precisos do que aquele com divisão de escala de $0,5^\circ\text{C}$, **é caro**.
4. Leia a temperatura inicial da água duas vezes, com intervalo de 60 segundos.
5. Pese com precisão de 0,01 g uma barra de gelo seco entre 4 e 6 gramas, com o auxílio do copo de plástico pequeno. Anote a massa pesada.
6. Adicione o gelo seco ao copo de plástico dentro do isopor e tampe rapidamente o isopor.
7. Continue anotando a temperatura a cada 60 segundos, até que ela atinja um valor mínimo e fique constante, ou volte a subir.
8. Anote a temperatura por mais 5 minutos.
9. Repita o procedimento por mais duas vezes, trocando a água de cada vez.

OBSERVAÇÃO: Note que, no fundo do calorímetro, há uma tampa de plástico que, se for molhada, adere melhor à bancada.

Referências

1. Simoni, J. A., Química Nova, 12 (4), 376-378 (1989)
2. Atkins, P. W., Physical Chemistry, 5th. ed., Oxford, 1994