



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

# **Química Analítica Experimental**

**Disciplina:** QMC 5310  
**Professor:** Eduardo Carasek

**Florianópolis – SC  
Março - 2012**

## SUMÁRIO

Prática 1 – Equilíbrio envolvendo ácidos e bases fracas, solução tampão e hidrólise ...	3
Prática 2 – Equilíbrios de precipitação e dissolução de compostos pouco solúveis .....	8
Prática 3 – Equilíbrios envolvendo a formação de complexos .....	11
Prática 4 – Equilíbrio de óxido-redução, precipitação e complexação.....	14
Prática 5 – Separação analítica dos cátions do grupo I: $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .....	17
Prática 6 – Reações características e de identificação dos cátions: $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ .....	20
Prática 7 – Preparação, padronização de hidróxido de sódio e determinação da acidez de vinagre e vinho .....	25
Prática 8 – Preparação, padronização de ácido clorídrico e determinação da acidez do leite de magnésia .....	29
Prática 9 - Determinação de cloreto empregando o método de Mohr, Fajans e Volhard .....	32
Prática 10 – Determinação de Cálcio em Leite e produtos farmacêuticos .....	37
Prática 11 - Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada .....	41
Prática 12 – Determinação de vitamina C em comprimidos .....	44
Prática 13 - Determinação gravimétrica de ferro em sulfato de amônio e ferro(II) .....	48

## PRÁTICA 1 – EQUILÍBRIO ENVOLVENDO ÁCIDOS E BASES FRACAS, SOLUÇÃO TAMPÃO E HIDRÓLISE

### ASSUNTOS ENVOLVIDOS

- Equilíbrio de dissolução de ácidos e bases fracas.
- Efeito do íon comum de ácidos e bases fracas.
- Solução tampão
- Hidrólise
- Ácidos e bases conjugadas

### OBJETIVO GERAL

Mediante utilização de indicador de pH, estudar a utilização de eletrólitos fracos em água, assim como o deslocamento do equilíbrio diante da adição de íon comum, ácido forte e base forte. Interpretar os equilíbrios envolvidos nas reações das soluções tampão e hidrólise de sais.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Conhecer as cores de indicadores em meio ácido e básico.
- ✓ Utilizar indicador 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.
- ✓ 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  $K_h$

### REAGENTES E MATERIAIS

NOME	CONCENTRAÇÃO	FÓRMULA
Ácido acético glacial		
Amônia	15 mol L <sup>-1</sup> (conc.)	
Ácido clorídrico	0,1 mol L <sup>-1</sup>	
Hidróxido de sódio	0,1 mol L <sup>-1</sup>	
Acetato de sódio	Saturada	
Acetato de amônio	Saturada	
Cloreto de amônio	Saturada	
Dihidrogenofosfato de sódio	Saturada	
Monohidrogenofosfato de sódio	Saturada	
Hidrogenocarbonato de sódio	Saturada	
Carbonato de sódio	Saturada	
Soluções tampão	pH 3 – 11	
Indicador universal e pHmetro		

## PROCEDIMENTO E RESULTADOS

### 1- EFEITO DO ÍON COMUM

#### 1.1 – Escala padrão de pH

Selecionar e numerar nove (9) tubos de ensaios e em cada um colocar 2 mL de solução tampão correspondente à numeração da Tabela 1. Adicionar uma gota de solução de indicador universal em cada tubo e agitar. Verificar a cor e preencher a Tabela abaixo.

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

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cor									

#### 1.2 – Efeito do íon acetato na dissociação do ácido acético

Em um tubo de ensaio colocar 2 mL de água destilada, acrescentar 1 gota de indicador universal, homogeneizar e verificar o pH por comparação com as cores da escala padrão preparada em 1.1. Anotar o valor aproximado do pH na Tabela 2.

Acrescentar uma gota de ácido acético glacial, homogeneizar e registrar novamente o pH do sistema (Tabela 2). Em seguida, acrescentar 2 gotas de solução saturada de acetato de sódio, homogeneizar, verificar o pH, e preencher a Tabela 2.

#### 1.3 – Efeito do íon amônio na dissociação do hidróxido de amônio

Repetir o item anterior (1.2), utilizando uma gota de hidróxido de amônio concentrado no lugar do ácido acético glacial e anotar o valor de pH. Em seguida, acrescentar 2 gotas de solução saturada de cloreto de amônio, homogeneizar, verificar o pH e preencher a Tabela 2.

**Tabela 2** – Valores aproximados de pH

SOLUÇÃO	pH	REAÇÕES DE DISSOCIAÇÃO ENVOLVIDAS
1.1. H <sub>2</sub> O		
1.2. CH <sub>3</sub> COOH		
1.2. CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa		
1.3. NH <sub>3</sub>		
1.3. NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> Cl		
1.4. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		
1.4. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		
1.5. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
1.5. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>		

### 1.4–Efeito do íon monohidrogenofosfato na dissociação do íon dihidrogenofosfato

Repetir o item 1.3, utilizando uma gota dihidrogenofosfato de sódio saturado no lugar do ácido acético glacial e anotar o pH. Acrescentar 2 gotas de solução saturada de monohidrogenofosfato de sódio, homogeneizar, verificar o pH e preencher a Tabela 2.

### 1.5 – Efeito do íon hidrogenocarbonato na dissociação do íon carbonato

Repetir o procedimento do item 1.4, utilizando uma gota de carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio.

#### Questionamentos:

1.a. 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.

1.b. Equacione a dissociação do ácido acético em meio aquoso, apresente a expressão da constante de dissociação com a respectiva unidade e justifique a variação do pH quando acetato de sódio é adicionado ao sistema.

1.c. Equacione a dissociação da amônia em meio aquoso, apresente a expressão da constante de dissociação com a respectiva unidade e justifique a variação do pH quando cloreto de amônio é adicionado ao sistema.

## 2 – EFEITO TAMPÃO

### 2.1 – Adição de ácido e base forte à água

Colocar em dois (2) tubos de ensaio 2 mL de água destilada e uma gota da solução de indicador universal. Anotar o valor do pH observado.

Em um dos tubos adicionar, sob agitação, gota a gota de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico. Verificar o pH da solução após cada adição e preencher a respectiva coluna da Tabela 3. No outro tubo adicionar, sob agitação, gota a gota, solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> e preencher a respectiva coluna da Tabela 3.

**Tabela 3** – Valores de pH após adição de ácido e de base forte à água

Água: pH =		
Gotas	(I) Adição de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	(II) Adição de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>
0		
+1		
+3		
+7		
+10		
+15		
+30		

## 2.2–Adição de ácido e de base forte ao tampão ácido acético/acetato de sódio

Colocar em dois (2) tubos de ensaio (I e II) 2 mL de água destilada, acrescentar 2 gotas de indicador universal, homogeneizar, verificar e anotar o pH por comparação com as cores da escala padrão preparada no item 1.1.

Acrescentar uma gota de ácido acético glacial, homogeneizar e registrar novamente o pH do sistema. Em seguida, acrescentar 2 gotas de solução saturada de acetato de sódio, homogeneizar, verificar o pH, e preencher a Tabela 4.

No tubo de ensaio (I), verificar o efeito da adição de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sobre o pH da solução e anotar na Tabela 4. No tubo de ensaio (II), verificar o efeito da adição de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e anotar o valor de pH.

**Tabela 4** – Efeito do pH após adição de ácido e base forte ao tampão ácido ac/acetato

<b>Água: pH =</b>		
<b>Solução de ácido acético: pH =</b>		
<b>Solução tampão ácido acético/acetato: pH =</b>		
<b>Gotas</b>	<b>(I) Adição de HCl <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math></b>	<b>(II) Adição de NaOH <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math></b>
<b>0</b>		
<b>+1</b>		
<b>+3</b>		
<b>+7</b>		
<b>+10</b>		
<b>+15</b>		
<b>+30</b>		

### Questionamentos:

2.a. 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 ?

2.b. O que acontece com o pH e com o equilíbrio químico quando adicionamos um ácido forte ou uma base forte ao tampão ácido acético/acetato de sódio ?

2.c. O que acontece com o pH e com o equilíbrio químico quando adicionamos um ácido forte ou uma base forte ao tampão amônia/ cloreto de amônio?

## 2.3–Adição de ácido e de base forte ao tampão amônia/ cloreto de amônio

Repetir o item 2.2, utilizando uma gota de hidróxido de amônio concentrado no lugar do ácido acético glacial. Ao tubo I e II, acrescentar 2 gotas de solução saturada de cloreto de amônio, homogeneizar, verificar o pH e preencher a Tabela 5.

No tubo de ensaio (I), verificar o efeito da adição de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sobre o pH da solução e anotar (Tabela 3). No tubo de ensaio (II), verificar o efeito da adição de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e anote o valor de pH.

**Tabela 5** – Efeito do pH após adição de ácido e base forte ao tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 

<b>Água: pH =</b>		
<b>Solução de amônia: pH =</b>		
<b>Solução tampão amônio (<math>\text{NH}_3/\text{NH}_4^+</math>): pH =</b>		
<b>Gotas</b>	<b>(I) Adição de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup></b>	<b>(II) Adição de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup></b>
<b>0</b>		
<b>+1</b>		
<b>+3</b>		
<b>+7</b>		
<b>+10</b>		
<b>+15</b>		
<b>+30</b>		

### 3 – HIDRÓLISE DE SAIS

#### 3.1– Escalas para avaliação de pH

Numerar oito (08) tubos de ensaio com números que identifiquem o sistema da Tabela 6, em cada tubo acrescentar 2 mL de água destilada e uma gota do indicador universal. Aos tubos numerados de **2** a **8** acrescentar 2 gotas de solução saturada dos sais conforme indicado na Tabela 6. Anotar os valores aproximados de pH de cada tubo. Preencher a última coluna desta Tabela com as equações de dissociação da água, dos sais e as respectivas equações de hidrólise e explicar os valores de pH encontrados.

**Tabela 6** – pH aproximado, equações de dissociação e hidrólise.

<b>Sistema</b>	<b>pH aproximado</b>	<b>Equações de dissociação e hidrólise</b>
1. $\text{H}_2\text{O}$		
2. NaCl		
3. $\text{NH}_4\text{Cl}$		
4. $\text{CH}_3\text{COONa}$		
5. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$		
6. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$		
7. $\text{NaHCO}_3$		
8. $\text{Na}_2\text{CO}_3$		

## PRÁTICA 2 – EQUILÍBRIOS DE PRECIPITAÇÃO E DISSOLUÇÃO DE COMPOSTOS POUCO SOLÚVEIS

### ASSUNTOS ENVOLVIDOS

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

### OBJETIVO GERAL

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

### OBJETIVOS 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.

### REAGENTES E MATERIAIS

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

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### Equilíbrio de precipitação e dissolução de compostos pouco solúveis

##### 1. Reações com Ag<sup>+</sup>

1.1-Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescentar 2 gotas de solução de **nitrato de prata** 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 2 gotas de solução de **cloreto de sódio** 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Agitar e observar. Preencher a Tabela 1.

1.2-Adicionar em seguida na solução 1.1 gotas em excesso de **hidróxido de amônio** 1,0 mol L<sup>-1</sup> e observar. Preencher a Tabela 1.

Questionamentos:

1.a – Qual é a condição necessária para a precipitação do cloreto de prata ? Apresente a equação de equilíbrio e a expressão da constante de solubilidade ( $K_s$ ).

1.b - 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 de equilíbrio simultâneo.

## 2. Reações com $Pb^{2+}$

2.1- Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescentar 2 gotas de solução de **nitrito de chumbo**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas de solução de  **cromato de potássio**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Agitar e observar. Preencher a Tabela 1.

2.2- Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescentar 2 gotas de solução de **nitrito de chumbo**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas de solução de  **cromato de potássio**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Adicionar sob agitação 3 gotas de solução de **amônia**, agitar, observar e preencher a Tabela 1.

2.3 - Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescentar 2 gotas de solução de **nitrito de chumbo**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas de solução de  **cromato de potássio**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Agitar e observar. Adicionar **hidróxido de sódio**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em vez de amônia e comparar os dois sistemas. Preencher a Tabela 1.

### Questionamentos:

2a. O chumbo(II) forma complexos com os íons hidroxila ? Apresente a expressão de equilíbrio.

2b. Calcule o valor da constante de equilíbrio simultâneo para a formação do 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.

2c. Por que não ocorre dissolução significativa do cromato de chumbo quando amônia é adicionada ao sistema ?  $K_s(PbCrO_4) = 1,8 \times 10^{-14}$        $K_f [Pb(OH)_4^-] = 1,0 \times 10^{14}$

## 3. Reações com $Cu^{2+}$

3.1- Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescentar 2 gotas de solução de **sulfato de cobre**  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas de solução de **hidróxido de amônio**  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Agitar e observar. Preencher a Tabela 1 (item 3). Observar o que acontece ao adicionar excesso de hidróxido de amônio. Anotar as observações na Tabela 1.

3.2- Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água, acrescentar 2 gotas de solução de **sulfato de cobre**  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas de solução de **hidróxido de sódio**  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Verificar o que acontece ao adicionar excesso de hidróxido de amônio. Preencher a Tabela.

### Questionamentos:

3a. Apresente as equações de equilíbrio para o cobre.

3b. Por que não ocorre dissolução hidróxido de cobre(II) com adição de uma base forte e sim quando a amônia é adicionada ao sistema ?

$K_s[Cu(OH)_2] = 4,8 \times 10^{-20}$ ;  $K_f [Cu(NH_3)_4]^{2+} = 1,1 \times 10^{13}$

#### 4.Reações com $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$

4.1.Colocar em três tubos de ensaio 1,0 mL das seguintes soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : (I) cloreto de cálcio, (II) nitrato de estrôncio e (III) cloreto de bário. Adicionar a cada um deles 1,0 mL de solução de carbonato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , observar e preencher a Tabela. Em seguida, adicionar ácido clorídrico  $3 \text{ mol L}^{-1}$  observar e preencher a Tabela.

#### **Questionamentos:**

4.a.Explique a formação ou não de precipitado formado e a dissolução ou não com a adição do ácido clorídrico.

4.b.Apresente as respectivas reações, expressão da constante de equilíbrio simultâneo e calcule o seu valor (Consultar os valores das constantes em livros da área).

**Tabela 1.** Equacionar os equilíbrios envolvendo simultaneamente, reações de precipitação, de complexação e/ou formação de ácidos e bases fracas. Expressar a constante de dissociação e/ou formação de complexo e determinar a constante de equilíbrio simultâneo.

Item	Equilíbrios
1. ( $\text{Ag}^+$ )	
Adição de $\text{NH}_3$	
2. ( $\text{Pb}^{2+}$ )	
Adição de $\text{NH}_3$	
Adição de $\text{NaOH}$	
3. ( $\text{Cu}^{2+}$ )	
Adição de $\text{NH}_3$	
Adição de $\text{NaOH}$	
4. ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ( $\text{Sr}^{2+}$ ) ( $\text{Ba}^{2+}$ )	
Adição de $\text{HCl}$	

## PRÁTICA 3 – EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

### ASSUNTOS ENVOLVIDOS

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

### OBJETIVO GERAL

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

### OBJETIVOS 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.

### 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.

### REAGENTES

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

### PROCEDIMENTO

Foram selecionados para esse estudo os sistemas de  $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$  e  $\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$ .

## 1 – Sistema Fe<sup>3+</sup> / SCN<sup>-</sup>

a) Em um tubo de ensaio contendo 1,0 mL de água destilada, acrescentar 1 gota de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de cloreto férrico e 6 gotas de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tiocianato de amônio, agitar e observar. Preencher a Tabela 1.

**Tabela 1.** Formação de complexo e extração com solventes.

Sistema	Cor	Equação de formação do complexo	K de estabilidade
Fe <sup>3+</sup> /SCN <sup>-</sup> (fase aquosa)		$Fe^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$	$K_{f1} = [Fe(SCN)^{2+}] / [Fe^{3+}][SCN^{-}] = 200$
		$Fe(SCN)^{2+} + SCN^{-} \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^{+}$	$K_{f2} = [Fe(SCN)_2^{+}] / [Fe(SCN)^{2+}][SCN^{-}] = 20$
		$Fe(SCN)_2^{+} + SCN^{-} \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$	$K_{f3} = [Fe(SCN)_3] / [Fe(SCN)_2^{+}][SCN^{-}] = 3,2$

b) Colocar 6,0 mL de água destilada em um béquer, acrescentar 4 gotas de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de cloreto férrico e 4 gotas de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tiocianato de amônio e agitar.

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

\*Tubo 1: Serve de referência;

\*Tubo 2: Adicionar seis (6) gotas de solução saturada de **cloreto de sódio**, agitar até a dissolução e comparar com o tubo 1. O que aconteceu? Preencher a Tabela 2.

\*Tubo 3: Adicionar uma gota de solução saturada de **cloreto férrico**, agitar e comparar com o tubo 1. Preencher a Tabela 2.

\*Tubo 4: Adicionar uma gota de solução saturada do **tiocianato de amônio**, agitar e comparar com o tubo 1. O que aconteceu? Preencher a Tabela 2.

\*Tubo 5: Adicionar **fluoreto de sódio** gota a gota. O que aconteceu? Preencher a Tabela.

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

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

## 2 – Sistema Cu<sup>2+</sup>/NH<sub>3</sub>

a) Colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de cobre, adicionar apenas 1,0 gota de solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de amônia, agitar e observar. Preencher a Tabela 3. A seguir continuar adicionando, sob observação, gota a gota de solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de amônia, até ocorrer dissolução do precipitado. Preencher a Tabela 3. Adicionar a seguir gotas de solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico até ocorrer uma nítida transformação. Preencher a Tabela 3.

Interpretar os resultados de cada item, apresentar as equações químicas e as expressões das constantes de equilíbrio. Discutir 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 $\text{H}_2\text{SO}_4$	

## PRÁTICA 4 – 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<sub>4</sub>), 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  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$ , 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  $\text{CCl}_4$ , 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 $\text{Cl}_2$	
Adição de $\text{CCl}_4$ ou clorofórmio	
2	
Adição de KI	
Adição de $\text{CCl}_4$	
Adição de KBr	
Adição de $\text{CCl}_4$	
3	
Adição de $\text{CCl}_4$	
4	
Adição de KI	
Adição de $\text{CCl}_4$	

**Tabela 3.** Potenciais padrões.

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

#### **Questionário relativo à aula prática nº 4**

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

2 -Escreva a reação do íon complexo  $\text{FeSCN}^{2+}$  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 5 – SEPARAÇÃO ANALÍTICA DOS CÁTIOS DO GRUPO I: Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>

### 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 <sup>-1</sup> )	Solubilidade (g mL <sup>-1</sup> )
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,3 x 10 <sup>-18</sup>	6,9 x 10 <sup>-7</sup>	3,2 x 10 <sup>-7</sup>
AgCl	1,8 x 10 <sup>-10</sup>	1,3 x 10 <sup>-5</sup>	1,8 x 10 <sup>-6</sup>
PbCl <sub>2</sub>	1,6 x 10 <sup>-5</sup>	1,6 x 10 <sup>-2</sup>	4,4 x 10 <sup>-3</sup>

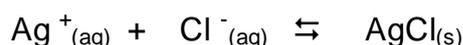
O aumento da temperatura não modifica significativamente as solubilidades do Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e AgCl, enquanto o PbCl<sub>2</sub> tem sua solubilidade aumentada. Tal comportamento é utilizado na prática para efetuar a separação analítica do chumbo. Mesmo à temperatura ambiente a solubilidade do PbCl<sub>2</sub> não é muito baixa, o que pode provocar a não precipitação completa dos íons chumbo.

### REAÇÕES DOS CÁTIOS DO GRUPO I

#### 1) Ag<sup>+</sup>

##### 1.a) Reação com HCl diluído

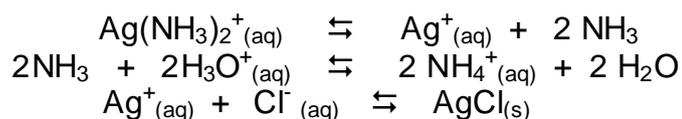
Colocar em dois (2) tubos de ensaio, respectivamente, 3 gotas de nitrato de prata e adicionar HCl gota a gota até precipitação completa.



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<sub>3</sub> 6,0 mol L<sup>-1</sup> e observar se ocorre dissolução do precipitado.

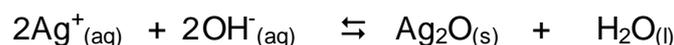


Neste último tubo, adicionar ácido nítrico 6 mol L<sup>-1</sup>, o que provoca reprecipitação do AgCl.



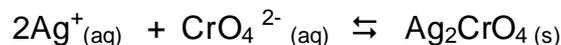
##### 1.b) Reação com NaOH

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<sup>-1</sup> de NaOH. Observar as características do precipitado formado e testar a sua solubilidade com solução de NH<sub>3</sub> 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Observar, anotar e discutir os resultados.



1.c) Reação com íon  $\text{CrO}_4^{2-}$

Adicionar a um tubo de ensaio 3 gotas de solução de nitrato de prata e 1 gota de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A formação de um precipitado vermelho tijolo em meio neutro indica a presença de  $\text{Ag}^+$ .



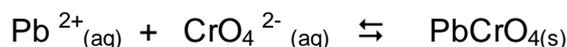
2)  **$\text{Pb}^{2+}$**

2.a) Reação com HCl diluído

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

2.b) Reação com íon  $\text{CrO}_4^{2-}$

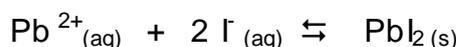
Adicionar a um tubo de ensaio 3 gotas de solução de nitrato de chumbo, 1 gota de ácido acético  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e gota(s) de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A formação de um precipitado amarelo indica a presença de  $\text{Pb}^{2+}$ .



Testar a solubilidade do precipitado adicionando 5 gotas de  $\text{HNO}_3$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

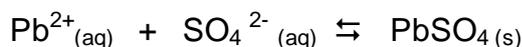
2.c) Reação com  $\text{I}^-$

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  $\text{Pb}^{2+}$ .



2.d) Reação com  $\text{SO}_4^{2-}$

O íon  $\text{Pb}^{2+}$  reage com  $\text{SO}_4^{2-}$  produzindo  $\text{PbSO}_4$  (branco). Este teste é efetuado pela adição de algumas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  a uma solução de nitrato de chumbo.

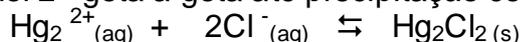


Testar a solubilidade do  $\text{PbSO}_4$  em meio ácido mediante a adição de 5 gotas de  $\text{HNO}_3$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

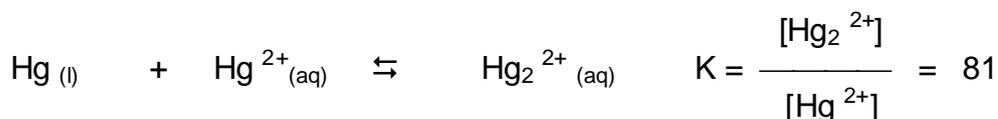
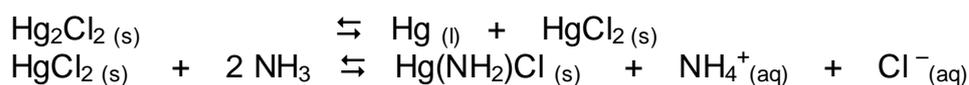
3)  **$\text{Hg}_2^{2+}$**

3.a) Reação com HCl diluído

Em dois tubos de ensaio contendo 3 gotas de nitrato mercurioso, adicionar respectivamente, HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  gota a gota até precipitação completa.



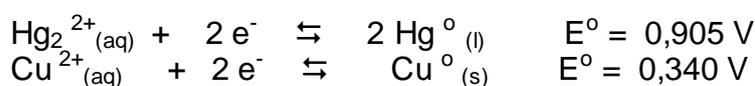
Em um dos tubos testar a solubilidade a quente. No outro tubo adicionar solução de  $\text{NH}_3$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , gota a gota. O  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  reage com amônia, segundo esquema:



Em solução aquosa, apesar do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ser um sal pouco solúvel, tem-se uma quantidade de íons  $\text{Hg}_2^{2+}$  livres e que podem desproporcionar originando  $\text{Hg}^0(\text{l}) + \text{Hg}^{2+}$ .

### 3.b) Reação do $\text{Hg}_2^{2+}$ com cobre

Mergulhar uma lâmina de cobre numa solução neutra ou levemente ácida que contenha íons  $\text{Hg}_2^{2+}$ . 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<sup>-1</sup>, 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  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Caso ocorra precipitação, proceder nova centrifugação. Repetir o procedimento anterior até não ocorrer mais precipitação. Centrifugar e desprezar o sobrenadante.

2. Lavar o precipitado do item 1 com 1,0 mL de água destilada, centrifugar e desprezar o líquido de lavagem. Acrescentar 2,0 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  $\text{Pb}^{2+}$ . Juntar 3 gotas de solução de acetato de amônio e 1 gota de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  1,0 mol L<sup>-1</sup>. O aparecimento de um precipitado amarelo ( $\text{PbCrO}_4$ ) indica a presença de íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

Precipitado do item 2: pode conter  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{AgCl}$ . Lavar o resíduo com 1,0 mL de água destilada quente e centrifugar. Transferir e testar o sobrenadante com solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  1,0 mol L<sup>-1</sup>. Se o teste der positivo, repetir a operação de lavagem até não aparecer mais precipitado ( $\text{PbCrO}_4$ ).

4. Tratar o precipitado que não dissolveu no item 3 com 0,5 mL de solução  $\text{NH}_3$  6 mol L<sup>-1</sup>, agitar e centrifugar. Separar o sobrenadante do precipitado.

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

## PRÁTICA 6 – REAÇÕES CARACTERÍSTICAS E DE IDENTIFICAÇÃO DOS CÁTIONS: Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>

Estes cátions pertencem ao Grupo III, também chamado de grupo do sulfeto de amônio, é formado por íons de metais que são precipitados como sulfetos ou hidróxidos, numa solução de sulfeto tamponada com NH<sup>3</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Tabela 1).

Os elementos cromo, manganês, ferro, cobalto e níquel são de transição, apresentam-se em solução como íons coloridos e demonstram uma forte tendência para formar íons complexos.

O zinco e o alumínio não são metais de transição, mas o íon Al<sup>3+</sup> tem muitas propriedades semelhantes as dos íons Cr<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. O reagente precipitante para o Grupo III é o íon sulfeto. O grupo é precipitado adicionando-se uma solução de sulfeto a uma solução tamponada com NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, contendo os íons deste grupo. Deve-se tomar cuidado para não precipitar os hidróxidos de metais do Grupo IV. Isto é feito pela adição de NH<sub>4</sub>Cl, que impede o aumento da concentração de íons hidroxila.

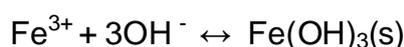
Tabela 1 – Constantes de solubilidade (Ks) dos hidróxidos e sulfetos dos cátions do Grupo III

Hidróxidos	Cor pptado	Ks	Sulfetos (cor)	Ks
Fe(OH) <sub>3</sub>	ferrugem	4,0 x 10 <sup>-38</sup>	FeS	6,3 x 10 <sup>-18</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	branca	1,3 x 10 <sup>-33</sup>	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,0 x 10 <sup>-7</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	verde/cinza	6,3 x 10 <sup>-31</sup>	-----	-----
MnO(OH) <sub>2</sub>	branca/marrom	1,9 x 10 <sup>-13</sup>	MnS (rosa)	2,5 x 10 <sup>-10</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	verde	2,0 x 10 <sup>-15</sup>	NiS (preta)	3,2 x 10 <sup>-19</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	rosa	1,6 x 10 <sup>-15</sup>	CoS (preta)	4,0 x 10 <sup>-21</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	branca	1,2 x 10 <sup>-17</sup>	ZnS (branca)	1,6 x 10 <sup>-24</sup>

### A) FERRO (III)

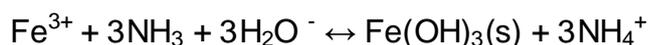
#### a.1) Reações com base forte e fraca

a.1.1 – Reação com NaOH : colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de Fe<sup>3+</sup>, adicionar 5 gotas de água e 2 gotas de NaOH 1 mol/L.

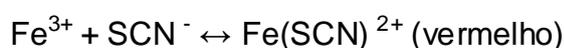


Neste mesmo tubo, adicionar NaOH 3 mol/L em excesso para testar a solubilidade, observe que o precipitado é insolúvel em excesso de NaOH. (Distinção do alumínio e cromo).

a.1.2 – Reação com NH<sub>3</sub> : colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de Fe<sup>3+</sup>, adicionar 5 gotas de água e 1 gota de NH<sub>3</sub> 6 mol/L, observar a formação de precipitado gelatinoso insolúvel em excesso de reagente, mas solúvel em ácidos.



a.2 – Reação com tiocianato : colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de Fe<sup>3+</sup>, adicionar 5 gotas de água e 1 gota de solução de tiocianato de amônio 0,1 mol/L. Observar a formação do complexo.



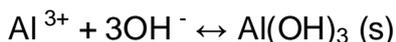
a.3 – Reação com ferrocianeto : colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $\text{Fe}^{3+}$  , adicionar 5 gotas de água e 2 gotas solução de ferrocianeto de potássio. Observar a formação do precipitado.



## **b) Alumínio (III)**

### **b.1) Reações com base forte e fraca**

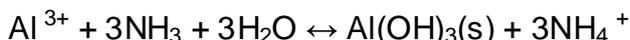
b.1.1 – Reação com NaOH Colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução contendo íon  $\text{Al}^{3+}$ , adicionar 2 gotas de solução de NaOH 3 mol/L.



Neste mesmo tubo, adicionar 2 gotas de NaOH 6 mol/L em excesso. para testar a solubilidade, observe que o precipitado é solúvel em excesso de NaOH, formando um complexo:



b.1.2 – Reação com  $\text{NH}_3$  : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução contendo íon  $\text{Al}^{3+}$ , adicionar 3 gotas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3 mol/L e 1 gota de  $\text{NH}_3$  6 mol/L, observar a formação de precipitado gelatinoso (levemente solúvel em excesso de reagente, sendo que solubilidade diminui na presença de sais de amônio).

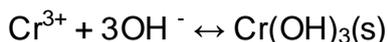


b.2 – Reação com Aluminon : O ensaio é efetuado obtendo-se a precipitação de hidróxido de Alumínio em meio de  $\text{NH}_3$  na presença do reagente **aluminon** (um sal do ácido aurintricarboxílico), um corante vermelho que é adsorvido pelo hidróxido de alumínio gelatinoso quando o pH é regulado entre 5,0 e 7,2, formando um precipitado vermelho-morango, que na presença de solução de carbonato de amônio desloca o excesso de corante tornando visível a adsorção do corante pelo hidróxido de alumínio. Colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução contendo íon  $\text{Al}^{3+}$ , adicionar 10 gotas de Aluminon 0,1% (m/v) e 3 gotas de  $\text{NH}_3$  6 mol/L. Agite bem e adicione 2 mL (20 gotas) de carbonato de amônio 1 mol/L e centrifugue.

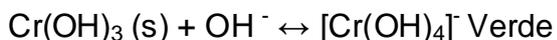
## **c) Cromo (III)**

### **c.1) Reações com base forte e fraca**

c.1.1 – Reação com NaOH : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $\text{Cr}^{3+}$ , adicionar 4 gotas de NaOH 1 mol/L.

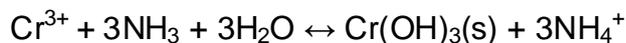


Neste mesmo tubo, adicionar 3 gotas de NaOH 6 mol/L em excesso para testar a solubilidade, observe que o precipitado é solúvel em excesso de NaOH, formando complexo.



Guardar este tubo c1.1. para fazer a reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$

c.1.2 – Reação com  $\text{NH}_3$  : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $\text{Cr}^{3+}$ , adicionar 2 gotas de  $\text{NH}_3$  3 mol/L, observar a formação de precipitado gelatinoso verde cinzento a azul cinzento.



Neste mesmo tubo adicionar 5 gotas de  $\text{NH}_3$  concentrada (excesso), agitar e deixar em repouso por 5 minutos, depois observar que o precipitado é levemente solúvel formando complexo de coloração violeta ou rosa.



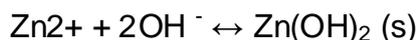
c.2 – Reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{NaOH}$  a quente : No tubo c1.1. (que foi guardado) adicionar dez gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 %. Aquecer a ebulição por 2 minutos até cessar o desprendimento de  $\text{O}_2$ . A solução se tornará amarela devido a presença de íon cromato.



## **d) Zinco (II)**

### **d.1) Reações com base forte e fraca**

d.1.1 – Reação com  $\text{NaOH}$  : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $\text{Zn}^{2+}$ , adicionar 2 gotas de  $\text{NaOH}$  1 mol/L. Observar a formação de precipitado branco.



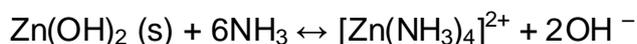
Neste mesmo tubo, adicionar 2 gotas de  $\text{NaOH}$  6 mol/L em excesso para testar a solubilidade, observe que o precipitado é solúvel em excesso de  $\text{NaOH}$ , formando um complexo:



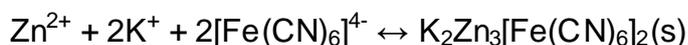
d.1.2 – Reação com  $\text{NH}_3$  : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $\text{Zn}^{2+}$ , adicionar 2 gotas de  $\text{NH}_3$  3 mol/L, observar a formação de precipitado branco.



Neste mesmo tubo adicionar 3 gotas de  $\text{NH}_3$  6 mol/L (excesso), observar que o precipitado é solúvel em amônio e sais de amônio.



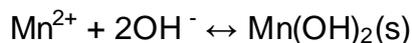
d.2 – Reação com ferrocianeto de potássio : a reação entre o íon  $\text{Zn}^{2+}$  e o ânion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  produz um precipitado branco-amarelado de  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Se a solução contiver traços de  $\text{Fe}^{3+}$  a cor pode mudar para azul. Esta reação pode ser empregada para distinguir o zinco do alumínio. Colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $\text{Zn}^{2+}$ , adicionar 2 gotas de ferrocianeto de potássio. Observe a formação de precipitado de composição variável que em excesso de reagente pode ser representado pela equação:



## **e) Manganês (II)**

### e.1) Reações com base forte e fraca

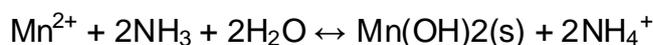
e.1,1 – Reação com NaOH : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $Mn^{2+}$ , adicionar 2 gotas de NaOH 1 mol/L.



Neste mesmo tubo, adicionar NaOH 3,0 mol/L em excesso. para testar a solubilidade, observe que o precipitado é insolúvel em excesso de NaOH e que o precipitado se oxida rapidamente com o ar, tornando-se marrom, formando dióxido de manganês hidratado.



e.1.2 – Reação com  $NH_3$  : colocar em um tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $Mn^{2+}$ , adicionar 2 gotas de  $NH_3$  3 mol/L, observar a formação de precipitado branco (solúvel em sais de amônio).



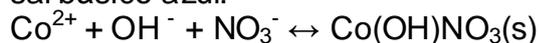
e.2 – Oxidação a permanganato com bismutato de sódio: colocar num tubo de ensaio 10 gotas de solução de  $Mn^{2+}$ , adicionar 1 gota de suspensão de bismutato de sódio (0,5 g/mL), agitar e acidificar 2 gotas de  $HNO_3$  6 mol/L. Observe a mudança para uma coloração púrpura (permanganato -  $MnO_4^{-}$ ), que oxida-se rapidamente ao ar tornando-se marrom.



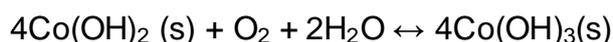
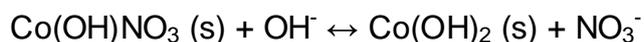
### f) Cobalto (II)

#### f.1) Reações com base forte e fraca

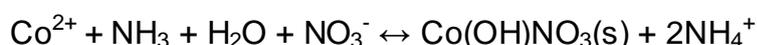
f.1,1 – Reação com NaOH: Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $Co^{2+}$ , adicionar 5 gotas de água e 3 gotas de NaOH 1 mol/L. Observe a precipitação de um sal básico azul.



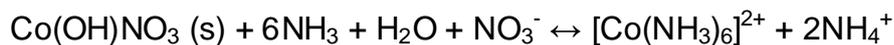
Neste mesmo tubo, adicionar gota a gota solução de NaOH 6 mol/L. O sal básico é transformado em um precipitado rosa de hidróxido de cobalto (II) (Este hidróxido é difícil de ver pois, por exposição ao ar, ele transforma-se rapidamente em hidróxido de cobalto (III) marrom).



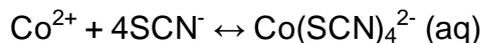
f.1.2 – Reação com  $NH_3$ : Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $Co^{2+}$ , adicionar 1 gota de  $NH_3$  1,0 mol/L. Observe que em pequena quantidade ocorre a formação do sal básico azul.



Neste mesmo tubo, adicionar 5 gotas de  $NH_3$  6,0 mol/L em excesso e observar que ocorre a dissolução do precipitado formando complexo verde.



f.2 – Reação com tiocianato de amônio : Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $\text{Co}^{2+}$ , adicionar 1 gota de ácido acético 6,0 mol/L e 1 gota de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,5 g/mL a esta solução. Observar a coloração azul.

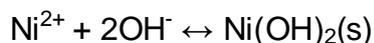


Neste mesmo tubo, adicionar 5 gotas de álcool amílico, e observar que a cor azul interage preferencialmente com a fase orgânica.

## **g) Níquel (II)**

### **g.1) Reações com base forte e fraca**

g.1,1 – Reação com NaOH : Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $\text{Ni}^{2+}$ , adicionar 1 gota de NaOH 1,0 mol/L



g.1.2 – Reação com  $\text{NH}_3$  : Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $\text{Ni}^{2+}$ , adicionar 1 gota de  $\text{NH}_3$  1,0 mol/L. Observe que em pequena quantidade ocorre a formação do complexo azul.



g.2 – Reação com dimetilglioxima : Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de  $\text{Ni}^{2+}$ , adicionar 5 gotas de água e 1 gota de  $\text{NH}_3$  1 mol/L e 1 gota de solução de dimetilglioxima.



# PRÁTICA 7 – PREPARAÇÃO, PADRONIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE VINAGRE E VINHO

Metodologia de análise: **volumetria de neutralização**

## 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.

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, têm-se condições para calcular a concentração da substância analisada. Em meio aquoso, as titulações de neutralização são aquelas em que:

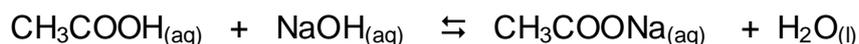


Este procedimento é aplicado para determinação quantitativa de ácidos e bases fortes ou fracos (respeitando-se os limites da força), tendo como titulante um eletrólito forte.

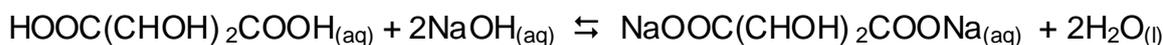
O hidróxido de sódio é a base mais utilizada como padrão nas determinações de analitos com características ácidas. Porém, ele não é um padrão primário, pois sua massa molar é relativamente baixa, é higroscópico e absorve gás carbônico do ar, contém pequenas quantidades de impurezas; sendo o mais importante o carbonato de sódio. Rotineiramente, as soluções de ácidos ou bases são preparadas na concentração próxima à desejada e padronizadas com um padrão primário.

O ftalato ácido de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ;  $\text{MM}=204,22 \text{ g mol}^{-1}$ ), 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. 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 ( $d=1,053 \text{ g mL}^{-1}$  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% (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, ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COOH})_2$ ;  $\text{MM}=150,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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:



## MATERIAIS

Bureta de 25 mL  
Béquer 100 e 250 mL  
Erlenmeyer de 250 mL  
Proveta de 50 mL  
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 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )

## 1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**1.1. Preparação da Solução de NaOH ( $\text{MM} = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$ )  $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .** Calcular a quantidade de hidróxido de sódio necessário para preparar 100 mL de solução.

**1.2. Padronização da Solução de NaOH  $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  ( $\text{MM}=204,22 \text{ g mol}^{-1}$ ).** Calcular e pesar amostra de hidrogenoftalato de potássio previamente seco em erlenmeyer que consuma um volume aproximado de 15 mL da solução de NaOH. Dissolver a amostra com cerca de 50 mL de água destilada, adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular até o aparecimento da coloração rósea. Anotar o volume gasto de titulante e calcular a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  da solução de hidróxido de sódio.

## 2. AMOSTRA DE VINAGRE

**2.1. 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.

**2.2. Titulação da Amostra.** Pipetar uma alíquota de 20 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. Anotar o volume gasto do titulante e calcular a porcentagem (% , m/v) de ácido acético ( $\text{MM}=60,05 \text{ g mol}^{-1}$ ).

## 3. AMOSTRA DE VINHO

**3.1. Pré-Titulação da Amostra.** Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar 50 mL de água destilada e 6 gotas de azul de bromotimol. Titular com solução padrão de NaOH até a coloração azul permanente. Calcular o volume de alíquota de vinho que deve ser pipetada para consumir um volume de aproximadamente 15 mL de solução padrão de NaOH.

**3.2. Titulação da Amostra.** Pipetar o volume da alíquota calculada no item anterior (3.1), transferir para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 25 mL água destilada e 6 gotas de azul de bromotimol. Titular com solução padrão de NaOH até a coloração azul permanente. Anotar o volume gasto do titulante e calcular a porcentagem (%) de ácido tartárico ( $\text{MM}=150,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) na amostra analisada.

## RELATÓRIO

### 1. Preparação e Padronização da solução de NaOH

- 1a. Cálculo da quantidade de NaOH (mg) necessário para preparar 100 mL de NaOH 0,100 mol L<sup>-1</sup>
- 1b. Cálculo da massa (mg) de KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> que consuma 15 mL da sol. de NaOH 0,100 mol L<sup>-1</sup>
- 1c. Massa (mg) de KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> efetivamente utilizada.
- 1d. Cálculo da concentração molar de NaOH com os dados da equipe
- 1e. Concentração molar média da solução de NaOH.

### 2. Pré-titulação da amostra de vinagre

- 2a. Cálculo da concentração aproximada do ácido acético no vinagre com os dados da equipe.
- 2b. Cálculo do volume de vinagre necessário para preparar 100 mL de solução da amostra com aproximadamente a mesma concentração da solução padrão de NaOH padronizada (dados da equipe).

### 3. Análise de Vinagre

- 3a. Volume (mL) da amostra analisada
- 3b. Volume de solução de amostra preparada
- 3c. Volume de alíquota da solução preparada tomada para análise
- 3d. Cálculo da porcentagem (m/v) de CH<sub>3</sub>COOH na amostra com os dados da equipe
- 3e. Porcentagem média (m/v) de CH<sub>3</sub>COOH ± s na amostra
- 3g. Aplicar o limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% e encontrar o intervalo mais provável do valor verdadeiro de CH<sub>3</sub>COOH na amostra.

### 4. Análise de Vinho

- 4a. Volume (mL) de amostra analisada
- 4b. Cálculo da porcentagem (m/v) de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (COOH)<sub>2</sub> com os dados da equipe
- 4c. Porcentagem (m/v) de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (COOH)<sub>2</sub> ± s na amostra
- 4d. Aplicar o limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% e encontrar o intervalo mais provável do valor verdadeiro de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (COOH)<sub>2</sub> na amostra.

**Tabela 1.** Resultados da padronização da solução de NaOH.

Equipe	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (mg)	Volume de NaOH (mL)	NaOH (mol/L)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

**Tabela 2.** Volumes gastos de NaOH na análise de vinagre e vinho.

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8
V <sub>NaOH</sub> (mL) Análise de vinagre								
% CH <sub>3</sub> COOH no vinagre								
V <sub>NaOH</sub> (mL) Análise de vinho								
% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> no vinho								

## PRÁTICA 8 – PREPARAÇÃO, PADRONIZAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO E DETERMINAÇÃO DA BASICIDADE DO LEITE DE MAGNÉSIA

Metodologia de análise: **volumetria de neutralização**

### INTRODUÇÃO

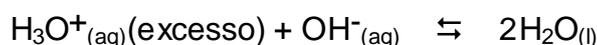
O ácido clorídrico é um dos ácidos mais utilizados como padrão na determinação de analitos com características alcalinas. Embora não seja um padrão primário, o mesmo após a padronização, é utilizado na qualidade de padrão secundário. A solução de HCl desejada é preparada por diluição de sua solução concentrada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

O carbonato de sódio (MM=105,99 g mol<sup>-1</sup>) 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 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 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 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Entretanto, esta titulação não é muito exata devido à mudança gradual na cor do vermelho de metila causado devido ao sistema tampão HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub> 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 alternativa é utilizar solução padrão secundária de hidróxido de sódio para padronizar a solução de ácido clorídrico obtendo-se desta forma um padrão terciário.

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 Mg(OH)<sub>2</sub> 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 Mg(OH)<sub>2</sub>. 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 se trata de uma suspensão branca opaca em que as partículas de Mg(OH)<sub>2</sub> 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:



## 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  
HCl concentrado  
NaOH solução padrão 0,100 mol/L  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sólido  
Fenolftaleína ( 0,1% em etanol)  
Vermelho de metila (0,02g em 60mL de etanol + 40mL de água)

## 1.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**1.1.Preparação da Solução de HCl (MM= 36,46 g mol<sup>-1</sup>) ≈ 0,100 mol L<sup>-1</sup>.** Calcular a quantidade de ácido clorídrico necessário para preparar 100 mL de solução.

**1.2.Padronização da Solução de HCl ≈ 0,100 mol L<sup>-1</sup> com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MM=105,99 g mol<sup>-1</sup>).** Calcular e pesar em um erlenmeyer uma quantidade de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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. Em seguida, 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 (a quente) até a coloração vermelha. Anotar o volume gasto e calcular a concentração em mol L<sup>-1</sup> da solução.

**1.3.Análise do Leite de Magnésia.** Pesquisar uma amostra contendo cerca de 0,500 g em um erlenmeyer. Calcular o volume aproximado da solução de HCl padrão necessário para neutralizar completamente o Mg(OH)<sub>2</sub> (amostra contém cerca de 8,0% Mg(OH)<sub>2</sub>) 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 (% m/m) de Mg(OH)<sub>2</sub> (MM = 58,31 g mol<sup>-1</sup>) na amostra analisada.

## RELATÓRIO

### 1. Padronização do HCl

- 1a. Cálculo do volume de HCl necessário para preparar 100 mL de sol. 0,100 mol L<sup>-1</sup>.
- 1b. Cálculo da massa (mg) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que consuma 15 mL de HCl 0,100 mol L<sup>-1</sup>.
- 1c. Cálculo da concentração da solução de HCl em mol L<sup>-1</sup> com os dados da equipe.
- 1d. Concentração molar média da solução de HCl

### 2. Concentração molar do NaOH ± s

- 2a. Concentração molar da solução de NaOH (prática 7)

### 3. Análise do Leite de Magnésia

- 3a. Massa (mg) de amostra analisada
- 3b. Volume (mL) de solução de HCl adicionado
- 3c. Cálculo do número de milimols de HCl adicionado (n<sub>HCl</sub>)
- 3d. Volumes gastos de solução padrão de NaOH na titulação
- 3e. Cálculo do número de milimols de NaOH (igual a milimols de HCl em excesso)
- 3f. Cálculo da porcentagem de Mg(OH)<sub>2</sub> na amostra com dados da equipe
- 3g. Porcentagem média de Mg(OH)<sub>2</sub> ± s
- 3h. Aplicar o limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% e encontrar o intervalo mais provável do valor verdadeiro de Mg(OH)<sub>2</sub> na amostra.

**Tabela 1.** Resultados da padronização da solução de HCl

Equipes	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mg)	Voluma de HCl (mL)	HCl (mol/L)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

**Tabela 2.** Resultados da análise do Leite de Magnésia

Equipes	Amostra (mg)	V <sub>NaOH</sub> (mL)	n <sub>NaOH</sub> =n <sub>HCl</sub> (mmol)	n <sub>HCl</sub> reagiu (mmol)	Mg(OH) <sub>2</sub>	
					n(mmol)	%
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

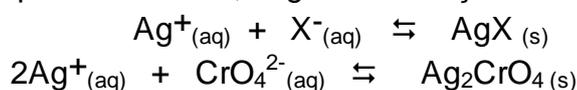
## PRÁTICA 9 - DETERMINAÇÃO DE CLORETO EMPREGANDO O MÉTODO DE MOHR, FAJANS E VOLHARD

Metodologia de análise: **volumetria de precipitação**

### INTRODUÇÃO

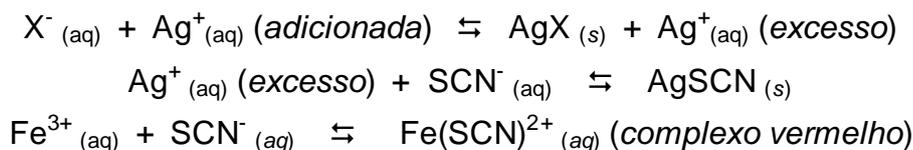
Entre os métodos volumétricos de precipitação, os mais comuns são os que empregam solução padrão de nitrato de prata e são amplamente utilizados na determinação de haletos (cloreto, brometo e iodeto), tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) e cianeto ( $\text{CN}^-$ ) com formação de sais de prata pouco solúveis. Baseado nos diferentes tipos de indicadores existem três métodos.

**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  $\text{AgX}$  e  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  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  $\text{Ag}^+$  para precipitar  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  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.

**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  $\text{Fe(III)}$  como indicador, segundo as reações:



**Método de Fajans:** este método baseia-se na mudança de coloração que certos corantes orgânicos de elevada massa molecular (geralmente maior que 150), apresentam ao serem adsorvidos sobre a superfície de determinados precipitados. O indicador existe em solução geralmente na forma aniônica. As partículas do precipitado, antes do ponto de equivalência, atraem os íons haletos que estão em excesso na solução, formando a primeira camada de adsorção com carga negativa, atraindo como contra-íons os cátions da solução ( $\text{AgX} : \text{X}^- :: \text{Na}^+$ ). Após o ponto de equivalência, o primeiro excesso de íons prata se adsorverá sobre o precipitado, formando a primeira camada de adsorção, carregada positivamente, neste momento o ânion do indicador será atraído como contra-íon ( $\text{AgX} : \text{Ag}^+ :: \text{In}^-$ ). A cor do indicador adsorvido sobre o precipitado é diferente daquela do indicador livre.

## 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  $\text{AgNO}_3$   
Soro fisiológico  
 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (5% m/v)  
NaCl sólido  
Dextrina 1% (m/V)  
Diclorofluoresceína 0,1% (m/V)

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 1. PREPARO DE SOLUÇÕES:

**1.1. Preparação da Solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{MM}=169,87 \text{ g mol}^{-1}$ )  $\approx 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ .** Calcular a quantidade de nitrato de prata necessário para preparar 100 mL de solução.

**1.2. Padronização da Solução de  $\text{AgNO}_3 \approx 0,050 \text{ mol L}^{-1}$  com NaCl ( $\text{MM}=58,44 \text{ g mol}^{-1}$ ) padrão.** Pesar exatamente uma amostra de NaCl previamente seco que consuma um volume aproximado de 15,0 mL de  $\text{AgNO}_3$ . Dissolver a amostra com cerca de 50 mL de água destilada, adicionar 1,0 mL de solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5% (m/v) e titular até o aparecimento do precipitado avermelhado. Anotar o volume gasto, efetuar a prova do branco.

**1.3. Prova do Branco.** Adicionar em um erlenmeyer 50 mL de água destilada, 1,0 mL de cromato de potássio e aproximadamente 0,25 g de  $\text{CaCO}_3$  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.

**1.4. Preparação e Padronização da Solução de KSCN ( $\text{MM}=97,18 \text{ g mol}^{-1}$ )  $\cong 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .** Calcular e pesar quantidade de KSCN para preparar 100 mL de solução de aproximadamente  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Dissolver em água destilada, transferir e completar para um balão volumétrico de 100 mL. Pipetar quantidade de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ , 1,0 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. MÉTODO DE MOHR

**2.1. Pré-Titulação da Amostra.** Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar 50 mL de água destilada e 1,0 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Fazer uma titulação prévia para determinar a concentração aproximada de cloreto na amostra. Calcular o volume que deve ser pipetado para consumir cerca de 15 mL de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$ .

**2.2. Análise da Amostra.** Pipetar o volume calculado no item 2.1, 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 1.3. Calcular o volume corrigido. Fazer a titulação e calcular a % (m/v) de cloreto de sódio ( $MM= 58,45 \text{ g mol}^{-1}$ ) na amostra.

### 3. MÉTODO DE FAJANS

**3.1. Análise da Amostra.** Pipetar o volume calculado no item 2.2, transferir para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 25 mL água destilada e adicionar 10 gotas de diclorofluoresceína. Titular em seguida com solução de  $AgNO_3$  sob forte agitação para se obter uma boa viragem do indicador. Anotar o volume gasto de titulante e calcular a % de cloreto de sódio na amostra.

### 4. MÉTODO DE VOLHARD

**4.1. Análise da Amostra.** Pipetar o volume calculado no item 2.2, transferir para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 5,0 mL de ácido nítrico  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e 25 mL de água destilada. Calcular o volume aproximado de  $AgNO_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  que se deve adicionar para precipitar todo cloreto e adicione um excesso de mais 15 mL. Acrescentar 1,0 mL de solução saturada de  $NH_4Fe(SO_4)_2$ , (indicador), titular com a solução padrão de  $KSCN$  mantendo o sistema sob forte agitação até o aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada persistente. Calcular a % (m/v) de cloreto de sódio na amostra.

## RELATÓRIO

### 1. Preparação e Padronização do $\text{AgNO}_3$

- 1a. Cálculo da massa de  $\text{AgNO}_3$  para preparar 100 mL de solução  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$
- 1b. Cálculo da massa de  $\text{NaCl}$  que consuma 15,0 mL de  $\text{AgNO}_3$  solução  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$
- 1c. Massa (mg) de  $\text{NaCl}$  utilizada
- 1d. Volume prova do branco
- 1e. Volume de  $\text{AgNO}_3$  ( mL)
- 1f. Volume corrigido (mL)
- 1g. Cálculo da concentração molar da solução de  $\text{AgNO}_3$  com os dados da equipe
- 1h. Concentração molar média da solução de  $\text{AgNO}_3 \pm s$

### 2. Análise da amostra (Método de Mohr)

#### 2.1. Pré-titulação

- 2.1.a. Cálculo da concentração aproximada de  $\text{NaCl}$  na amostra com os dados da equipe.
- 2.1.b. Cálculo do volume da solução de  $\text{NaCl}$  para consumir 15 mL de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  com os dados da equipe.

#### 2.2 Análise da amostra

- 2.2.a. Volume da amostra analisada
- 2.2.b. Volume gasto (corrigido) da solução padrão
- 2.2.c. Cálculo da porcentagem de  $\text{NaCl}$  na amostra com dados da equipe
- 2.2.d. Porcentagem média de  $\text{NaCl}$  na amostra  $\pm s$
- 2.2.e. Aplicar o limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% e encontrar o intervalo mais provável  $\text{NaCl}$  na amostra de soro.

### 3. Análise da amostra (Método de Fajans)

- 3.a. Volume (mL) de amostra analisada
- 3.b. Volumes gastos de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$
- 3.c. Cálculo da porcentagem de  $\text{NaCl}$  na amostra com dados da equipe
- 3.d. Porcentagem média de  $\text{NaCl}$  na amostra  $\pm s$

### 4. Preparação e Padronização da solução de $\text{KSCN}$

- 4.a. Cálculo da quantidade de  $\text{KSCN}$  para preparar 100 mL de solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$
- 4.b. Massa (g) de  $\text{KSCN}$  utilizada
- 4.c. Cálculo do volume de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  que consuma 15 mL de  $\text{KSCN}$
- 4.d. Volume (mL) de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  usado na padronização
- 4.e. Volume gasto (mL) de solução de  $\text{KSCN}$
- 4.f. Cálculo da concentração da solução de  $\text{KSCN}$  com dados da equipe
- 4.g. Concentração molar média da solução de  $\text{KSCN} \pm s$

### 5. Análise da amostra (Método de Volhard)

- 5.a. Cálculo do volume de  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  que se deve adicionar para precipitar todo cloreto
- 5.b. Volume de solução de  $\text{AgNO}_3$  adicionado
- 5.c. Volume gasto de solução de  $\text{KSCN}$
- 5.d. Cálculo da porcentagem de  $\text{NaCl}$  na amostra com dados da equipe
- 5.f. Porcentagem (%) média de  $\text{NaCl}$  na amostra  $\pm s$

**Tabela 1.** Resultados da padronização da solução de  $\text{AgNO}_3$ .

Equipes	NaCl (mg)	Volume de $\text{AgNO}_3$ ( mL)			$M_{\text{AgNO}_3}$ (mol/L)
		Titulação	Prova do Branco	Corrigido	
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

**Tabela 2.** Resultados da determinação do teor de NaCl na amostra pelo método de Mohr

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{AgNO}_3}$ (mL)								
% NaCl								

**Tabela 3.** Resultados da determinação do teor de NaCl na amostra pelo método de Fajans.

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{AgNO}_3}$ (mL)								
% NaCl								

**Tabela 4 –** Resultados da padronização da solução de KSCN

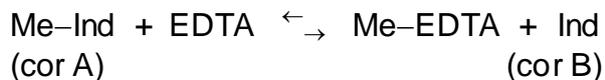
Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{KSCN}}$ (mL)								
$M_{\text{KSCN}}$ (mol/L)								

**Tabela 5.** Resultados da da determinação do teor de NaCl na amostra pelo método de Volhard.

Equipes	amostra (mg)	$V_{\text{KSCN}}$ (mL)	mmol $\text{AgNO}_3$ adicionado	mmol KSCN	$\text{Br}^-$		
					n (mmol)	m (g)	%
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

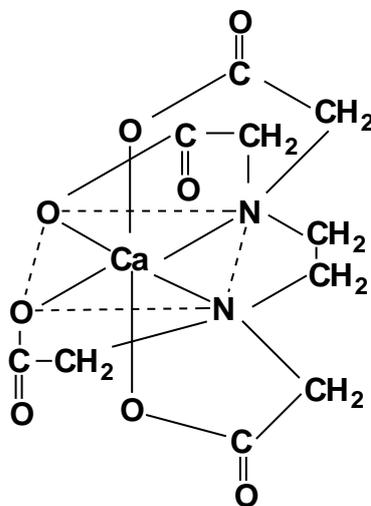


livre. Para que este processo ocorra na prática, é necessário que a estabilidade do complexo metal–indicador seja menor que a do complexo–EDTA. Se isto não acontecer, o EDTA não conseguirá deslocar o metal do complexo com o indicador.



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  $\text{Mg}^{2+}$  à solução contendo  $\text{Ca}^{2+}$ . O complexo  $\text{Ca-EDTA}$  é mais estável do que o complexo  $\text{Mg-EDTA}$  e, portanto, é titulado primeiro. Neste caso, deve-se fazer uma correção para compensar a quantidade de EDTA usada para a complexação do  $\text{Mg}^{2+}$  adicionado.

Uma técnica melhor consiste em adicionar o  $\text{Mg}^{2+}$  à solução de EDTA e não à solução de cálcio como descrito anteriormente. Estes íons  $\text{Mg}^{2+}$  reagem rapidamente com o EDTA formando o complexo  $\text{Mg-EDTA}$ , causando uma redução na concentração molar do EDTA, de tal modo que esta solução deve ser padronizada após a adição do  $\text{Mg}^{2+}$ . Esta padronização pode ser feita por meio de uma titulação com  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{MM}=53,49 \text{ g/mol}$ ) e o volume de  $\text{NH}_3$  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  $\cong 0,02$  mol/L.** Calcular e pesar uma massa do sal  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MM=372,24 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  $\cong 0,02$  mol/L.** Pesar 180 mg de  $\text{CaCO}_3$  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, 4 a 6 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.

## RELATÓRIO

### 1. Padronização da solução de EDTA

- 1.a Cálculo da massa de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{MM}=372,24 \text{ g/mol}$ ) necessária para preparar 100 mL de uma solução 0,02 mol/L.
- 1.b. Massa (mg) de  $\text{CaCO}_3$  utilizada, volume da solução padrão preparada e concentração da solução padrão.
- 1.c. Volumes gastos (mL) de solução de EDTA
- 1.d. Cálculo da concentração da solução de EDTA com dados da equipe
- 1.e. Concentração molar média da solução de EDTA  $\pm s$

### 2. Análise de Leite

#### 2.1 Pré-titulação

- 2.1.a. Cálculo da concentração aproximada de cálcio no leite.
- 2.1.b. Cálculo do volume de amostra que deve ser pipetada para consumir 15 mL de solução de EDTA padrão.

#### 2.2. Análise da amostra de leite

- 2.2.a. Volume (mL) de amostra analisada
- 2.2.b. Volumes gastos de solução de EDTA
- 2.1.c. Cálculo da concentração de cálcio no leite (mg cálcio /200mL leite) com dados da equipe
- 2.2.d. Cálculo da concentração média de cálcio no leite (mg cálcio /200mL leite).

### 3. Análise de Leite de Magnésia

- 3.a. Massa (g) de amostra analisada.
- 3.b. Volume gasto de EDTA.
- 3.c. Cálculo da % de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na amostra com dados da equipe.
- 3.d. Cálculo da porcentagem média de  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \pm s$

**Tabela 1.** Resultados da padronização da solução de EDTA

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{EDTA}}$ (mL)										
$M_{\text{EDTA}}$ (mol/L)										

**Tabela 2.** Resultados da determinação do teor de cálcio em amostra de leite

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{EDTA}}$ (mL)										
mg cálcio /200mL leite										

**Tabela 3.** Resultados da determinação do teor de hidróxido magnésio em amostra

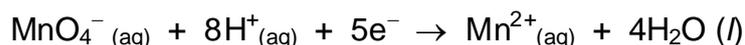
Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Massa (g)										
$V_{\text{EDTA}}$ (mL)										
%										

# PRÁTICA 11 - DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUA OXIGENADA COMERCIAL

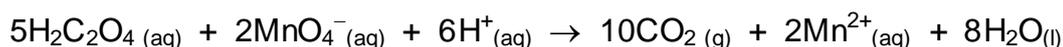
Metodologia de análise: **volumetria de óxido-redução**

## 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 ( $E^\circ = 1,51 \text{ V}$ ).

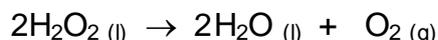


Sua solução é estável se precauções forem tomadas durante a sua preparação. Quando a solução é recém preparadas pequenas quantidades de impurezas redutoras estão presentes reduzindo uma quantidade de  $\text{MnO}_4^-$ . A solução pode ser estabilizada quando submetida à fervura para acelerar a oxidação das impurezas redutoras, e após repouso por uma noite o  $\text{MnO}_2$  produzido é removido em cadinho filtrante, enquanto a solução de  $\text{KMnO}_4$  é recolhida e armazenada em frasco escuro. Em meio ácido, o permanganato pode ser padronizado com uma solução padrão de oxalato de sódio.



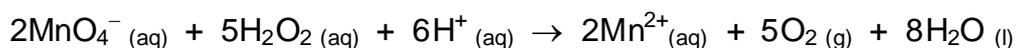
No início, a reação é lenta mesmo sob aquecimento solução, mas com o aumento da concentração do catalisador  $\text{Mn}^{2+}$  a reação é acelerada.

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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é capaz de fornecer volume 10 vezes maior em gás oxigênio medido a  $0^\circ\text{C}$  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.

## MATERIAIS

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

## REAGENTES

KMnO<sub>4</sub> 0,0200 mol L<sup>-1</sup>  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>  
Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,0500 mol L<sup>-1</sup> (Sol. Padrão)  
Água oxigenada 10 volumes

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**1.Preparação da Solução de KMnO<sub>4</sub>  $\cong$  0,02 mol L<sup>-1</sup> (MM = 158,04 g mol<sup>-1</sup>).** Calcular e pesar em um béquer uma massa de KMnO<sub>4</sub> necessário para preparar 100 mL dessa substância. Em seguida, adicionar 80 mL de água, cobrir com um vidro relógio, aquecer a solução até a ebulição e ferver moderadamente durante 10 minutos. Após esfriar transferir para um balão volumétrico, completar o volume e armazenar em um frasco escuro.

**2.Preparação da Solução Padrão de Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,0500 mol L<sup>-1</sup> (MM = 134,0 g mol<sup>-1</sup>).** Calcular e pesar uma massa para preparar 100 mL na concentração 0,0500 mol L<sup>-1</sup> do padrão primário Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> previamente seco a 110 °C por uma hora. Dissolver em água destilada, transferir para um balão volumétrico e completar o volume.

**3.Preparação de Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (MM = 98,08 g mol<sup>-1</sup>; 95-98%; d=1,84 g mL<sup>-1</sup>).** Calcular e pipetar o volume para preparar 100 mL desse ácido.

**4.Padronização da Solução de KMnO<sub>4</sub>.** Calcular volume de solução padrão de oxalato de sódio 0,0500 mol L<sup>-1</sup> que consuma aproximadamente 15 mL de solução de KMnO<sub>4</sub>. 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<sup>-1</sup>. 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 25 mL de água destilada e 5,0 mL de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>. 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 e consuma 15 mL de permanganato.

**6.Análise da Amostra.** Transferir a um erlenmeyer de 250 mL uma alíquota (calculada no item 5) da solução de água oxigenada, adicionar aproximadamente 30 mL de água destilada, 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup> e iniciar a titulação com a solução de permanganato padrão, lentamente, até o aparecimento de uma coloração violeta clara. Anotar o volume gasto do titulante e calcular a porcentagem (%) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na amostra analisada.

## RELATÓRIO

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

- 1.a. Calcular e pesar em um béquer uma massa de  $\text{KMnO}_4$  necessário para preparar 100 mL dessa substância
- 1.b. Cálculo da massa de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para preparar 100 mL na concentração  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  do padrão primário  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- 1.c. Concentração molar da solução de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 1.d. Cálculo do volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ( $\text{MM} = 98,08 \text{ g mol}^{-1}$ ; 95-98%;  $d=1,84 \text{ g mL}^{-1}$ ) para preparar 100 mL desse ácido  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 1.e. Cálculo do volume de solução padrão de oxalato de sódio  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  que consuma aproximadamente 15 mL de solução de  $\text{KMnO}_4$ .
- 1.f. Volume (mL) de solução de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  titulado.
- 1.g. Volume gasto de solução de  $\text{KMnO}_4$ .
- 1.h. Cálculo da concentração de  $\text{KMnO}_4$  (mol/L) com dados da equipe.
- 1.i. Concentração da solução de  $\text{KMnO}_4$  (mol/L)

### 2. Análise da amostra

- 2.a. Cálculo do volume de água oxigenada necessário para preparar 100 mL de solução diluída, que viabilize a titulação e consuma 15 mL de permanganato utilizando dados da pré-titulação.
- 2.b. Volume (mL) de amostra analisada.
- 2.c. Volume de solução de amostra preparada.
- 2.d. Alíquota de solução de amostra tomada para análise.
- 2.e. Volume gasto de solução padrão de  $\text{KMnO}_4$ .
- 2.f. Cálculo da porcentagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na amostra e força em volume da água oxigenada com dados da equipe.
- 2.g. Porcentagem média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na amostra e força em volume médio da água oxigenada

**Tabela 1** – Resultados da padronização da solução de  $\text{KMnO}_4$

Equipes	$\text{KMnO}_4$	
	V (mL)	M (mol/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

**Tabela 2** – Resultados da análise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na amostra

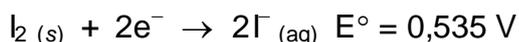
Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{KMnO}_4}$ (mL)										
% $\text{H}_2\text{O}_2$										

## PRÁTICA 12 – DETERMINAÇÃO DE VITAMINA C EM COMPRIMIDOS

Metodologia de análise: **volumetria de óxido-redução**

### INTRODUÇÃO

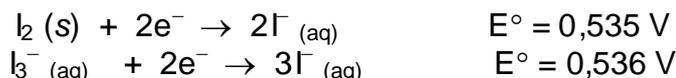
Na análise volumétrica, os métodos que envolvem a redução do iodo (método iodimétrico) ou a oxidação do íon iodeto (método iodométrico) são baseados na semi-reação:



Titulações com iodo ( $I_2$ ) são chamadas de Métodos Iodimétricos. Na iodimetria o iodo é um agente oxidante moderadamente forte e pode ser usado para titular agente redutor. Estas titulações são geralmente realizadas em meio neutro ou alcalino (pH=8) ou fracamente ácido.

O iodo ( $I_2$ ) tem uma baixa solubilidade em água, mas o complexo  $I_3^-$  é muito solúvel. Assim, soluções de iodo são preparadas dissolvendo  $I_2$  em uma solução concentrada de iodeto de potássio:  $I_2 (s) + I^- (aq) \rightarrow I_3^- (aq)$

$I_3^-$  é a espécie usada na titulação. A formação de  $I_3^-$  não altera nem produz erros no método porque os potenciais padrões de eletrodo das semi-reações são praticamente iguais.

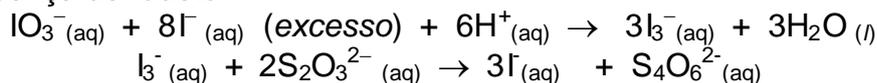


O ponto final na iodimetria, onde o titulante é o  $I_3^-$  e o analito é um agente redutor, é detectado pelo aparecimento da cor azul do complexo com o amido, usado como indicador.

Na iodometria o íon iodeto é um agente redutor fraco e reduzirá agentes oxidantes fortes. Ele não é usado, no entanto, como titulante, por não existir um indicador adequado para localizar o ponto final, bem como, outros fatores como a velocidade de reação.

Quando um excesso de iodeto é adicionado a uma solução de um agente oxidante,  $I_2$  é produzido em uma quantidade equivalente ao agente oxidante presente. Este  $I_2$  pode ser titulado com um agente redutor e o resultado será o mesmo como se o agente oxidante fosse titulado diretamente. O titulante usado é o tiosulfato de sódio,  $Na_2S_2O_3$ . A análise de um agente oxidante desta forma é chamada de Método Iodométrico.

Considere, por exemplo, a padronização de íon tiosulfato com iodato em meio ácido na presença de iodeto:

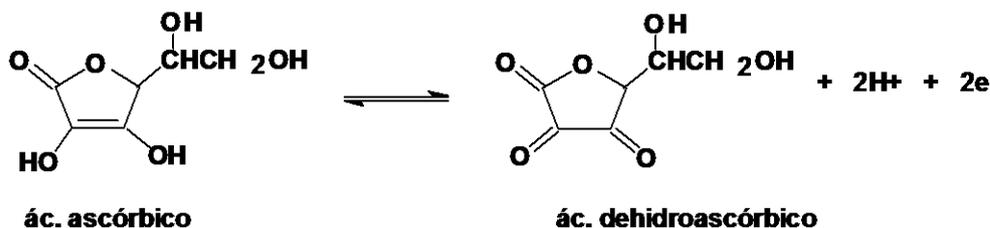


Cada  $IO_3^-$  produz  $3I_3^-$ , que reagem com  $6S_2O_3^{2-}$ . O ponto final da iodometria, em que o analito é um agente oxidante que reage com  $I^-$  para formar  $I_2$  e, este é titulado com o tiosulfato, é alcançado com o desaparecimento da cor azul do complexo amido-iodo.

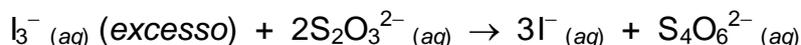
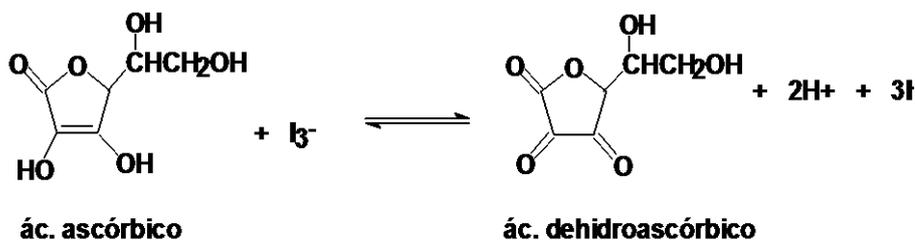
O indicador mais empregado nos métodos iodométricos e iodimétricos é a suspensão de amido. Uma suspensão aquosa de amido quando adicionada a uma solução que contenha traços de íon triiodeto, produz intensa coloração azul devido à

adsorção do íon triiodeto pelas macromoléculas coloidais do amido. O amido é formado por dois constituintes: amilose ( $\beta$ -amilose) e a amilopectina ( $\alpha$ -amilose). A amilose forma um complexo de adsorção com o  $I_3^-$  de cor azul intensa e a amilopectina, de cor violácea, sendo este último mais estável e indesejável por não apresentar um comportamento reversível.

A vitamina C ou ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ;  $MM=176,13 \text{ g mol}^{-1}$ ) é facilmente oxidada ao ácido deidroascórbico:



O iodo é um oxidante de poder moderado de tal modo que oxida o ácido ascórbico somente até ácido deidroascórbico. A reação básica envolvida na titulação é:



A vitamina C é rapidamente oxidada pelo próprio oxigênio dissolvido na solução. Assim, as amostras devem ser analisadas o mais rápido possível depois de dissolvidas. O frasco de titulação deve ser fechado com papel alumínio durante a titulação para evitar a absorção de oxigênio adicional do ar. A agitação contínua em um erlenmeyer aberto pode absorver quantidade suficiente de oxigênio e causar erro no método. Uma alternativa é analisar o ácido ascórbico através da titulação de retorno. Adiciona-se um excesso de solução de iodo ( $I_3^-$ ) à solução contendo o analito. O  $I_3^-$  que não reagiu com a vitamina C é titulado com solução padrão de  $Na_2S_2O_3$  empregando o amido como indicador.

## OBJETIVO

Determinação da quantidade em miligramas de vitamina C por comprimido empregando como metodologia de análise a volumetria de redox.

## APARELHAGEM

Erlenmeyer de 250 mL; pipeta volumétrica de 5, 10, 25 e 50 mL; proveta de 50 mL, bureta de 25 mL; balão volumétrico de 100 mL; balança analítica.

## REAGENTES

Comprimidos de vitamina C (Cebion, Cetiva, Vitasay); iodato de potássio sólido; solução de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; iodeto de potássio sólido; suspensão de amido

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**1.Preparação da Solução de  $I_2$  ( $MM=253,80 \text{ g mol}^{-1}$ )  $\approx 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .** Calcular a massa necessária para preparar 100 mL de uma solução de iodo  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ . Pesar o iodo e no mesmo béquer pesar 1,0 g de iodeto de potássio. Adicionar pequena quantidade de água e agitar cuidadosamente para dissolver o iodo. Transferir para um balão de 100 mL, completar o volume e estocar em frasco escuro.

**2.Preparação da Solução de  $Na_2S_2O_3$  ( $MM=248,19 \text{ g mol}^{-1}$ )  $\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .** Calcular a quantidade de tiosulfato de sódio necessário para preparar 100 mL dessa solução.

**3.Solução de Amido (Indicador).** Fazer uma pasta com 2 g de amido e 25 mL de água, transferir sob agitação para um béquer contendo 250 mL de água fervendo. Ferver por mais dois minutos, adicionar 1 g de ácido bórico, deixar resfriar. Guardar em frasco bem fechado.

**4.Padronização da Solução de  $Na_2S_2O_3 \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .** Pesar aproximadamente 0,0500 g de  $KIO_3$  previamente dessecado a 150 a  $180^\circ\text{C}$  durante cerca de 1 hora. Transferir para um erlenmeyer de 250 mL e dissolver em 25 mL de água destilada. Adicionar 1 g de KI e, após a dissolução, 10 mL de  $HCl 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Titular imediatamente com solução de  $Na_2S_2O_3$  até que a coloração da solução se torne amarela muito fraca. Adicionar então, 1,0 mL de suspensão de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

**5.Padronização da Solução de  $I_2 \approx 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .** Pipetar 15 mL da solução de iodo e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Titular com solução padrão de  $Na_2S_2O_3$  até a coloração da solução se tornar levemente amarelada. Adicionar 5,0 mL de solução de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Calcular a concentração molar da solução de iodo

**6. Pré-titulação (pelo Método Direto).** Pipetar uma alíquota de 1,0 mL da solução da amostra, transferir para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 20 mL de água destilada e 1,0 mL de solução de amido. Titular rapidamente com solução padrão de iodo até o aparecimento da cor azul e calcular a concentração aproximada de ácido ascórbico na solução da amostra.

**7.Preparo da Amostra e Análise da Vitamina C (Titulação de Retorno).** Pesar uma amostra equivalente a um comprimido de vitamina C, dissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 250 mL. Pipetar uma alíquota da solução da amostra e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Calcular o volume da solução de  $I_2$  necessário a ser adicionado para reagir completamente com o ácido ascórbico na alíquota e adicionar um excesso de 15 mL. Titular o excesso de iodo com solução padrão de  $Na_2S_2O_3$  até a coloração da solução se tornar levemente amarelada. Adicionar, então, 1,0 mL de suspensão de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Calcular a quantidade de vitamina C em cada comprimido.

**8.Análise da Vitamina C (Método Direto).** Pipetar a quantidade de amostra de vitamina C no item anterior (7), adicionar 1,0 mL amido e titular com a solução de iodo. Calcular a quantidade de vitamina C e comparar o resultado com a da análise efetuada usando a titulação de retorno.

## RELATÓRIO

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

- 1.a. Cálculo da massa de iodo necessária para preparar 100 mL de sol.  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 1.b. Cálculo da massa de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  necessário para preparar 100 mL dessa solução.
- 1.c. Massa de  $\text{KIO}_3$  utilizada na padronização do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 1.d. Volume de solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (mL) gasto para sua padronização
- 1.e. Cálculo da concentração molar da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  com dados da equipe
- 1.f. Concentração molar média da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 1.g. Volume da solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na padronização da solução de  $\text{I}_2$
- 1.h. Cálculo da concentração da solução de  $\text{I}_2$  com dados da equipe
- 1.i. Concentração média da solução de  $\text{I}_2$

### 2. Pré-titulação (pelo Método Direto). 1.j.

- 2.a. Cálculo da concentração aproximada de ácido ascórbico na solução da amostra.

### 3. Preparo da Amostra e Análise da Vitamina C (Titulação de Retorno).

- 3.a. Massa (g) do comprimido analisado
- 3.b. Volume (mL) de solução de amostra preparada
- 3.c. Volume de solução de amostra tomada para análise
- 3.d. Cálculo do volume da solução de  $\text{I}_2$  necessário a ser adicionado para reagir completamente com o ácido ascórbico na alíquota.
- 3.e. Volume da solução de  $\text{I}_2$  adicionado na amostra
- 3.f. Volume gasto de solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 3.g. Cálculo da massa (g) de ácido ascórbico por comprimido
- 3.h. Massa (g) média de ácido ascórbico por comprimido

### 4. Análise da Vitamina C (Método Direto)

- 4.a. Volume da solução de  $\text{I}_2$  gasto na titulação
- 4.b. Cálculo da massa (g) de vitamina C por comprimido com dados da equipe
- 4.c. Massa (g) média de vitamina C por comprimido

**Tabela 1** – Resultados da padronização da solução de  $\text{I}_3^-$ .

Equipes	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL)	$M_{\text{I}_3^-}$ (mol/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

**Tabela 2.** Resultados da análise de ácido ascórbico na amostra (titulação de retorno)

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL)										
Massa (g) ácido ascórbico/ comp.										

**Tabela 3.** Resultados da análise de ácido ascórbico na amostra (titulação direta)

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{I}_2}$ (mL)										
Massa (g) ácido ascórbico/ comp.										

## **PRÁTICA 13 – DETERMINAÇÃO DE FERRO EM SULFATO DE AMÔNIO E FERRO(II)**

Metodologia de análise: **gravimetria**

### **INTRODUÇÃO**

Em uma análise gravimétrica utiliza-se uma seqüência de operações com o objetivo de determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra. As etapas comumente usadas são: preparo da solução, precipitação, digestão, filtração, lavagem, secagem ou calcinação e pesagem.

As principais vantagens da análise gravimétrica são as facilidades de execução, boa reprodutibilidade e empregam-se equipamentos simples e de baixo custo. Por outro lado, a maior desvantagem é o tempo necessário para sua execução que geralmente é muito longo e pode está sujeito a erros acumulativos provenientes da falha de execução ou devido a elementos interferentes existente na amostra original.

### **OBJETIVO**

Determinação do teor de ferro em uma amostra sulfato de ferro(II) e amônio empregando como metodologia a análise gravimétrica.

### **APARELHAGEM**

Balança analítica; béquer de 600 mL; chapa elétrica; funil de colo longo; papel filtração rápida; vidro relógio; proveta 100 mL; cadinho de porcelana; mufla; dessecador; termômetro, bastão de vidro.

### **REAGENTES**

Amostra de sulfato de amônio e ferro(II) hexahidratado; ácido clorídrico conc.; água oxigenada 3% (m/v); nitrato de amônio sólido; solução de hidróxido de amônio (1:3), solução de nitrato de amônio 1% (m/v); solução de nitrato de prata 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

### **ANÁLISE DA AMOSTRA**

Pesar 0,100 g de sulfato de amônio e ferro(II) hexahidratado e transferir para um béquer de 250 mL provido de bastão de vidro e vidro de relógio. Adicionar 50 mL de água destilada, 2,0 mL de HCl 1:1 e 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% (v/v), respectivamente. Aquecer a solução a cerca de 70 °C, adicionar 6 mL de uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,5g/mL) e levar o sistema até quase a ebulição.

Adicionar lentamente e sob agitação, cerca de 40 mL de NH<sub>3</sub> (1:3) ou um volume suficiente para se ter um excesso de base, verificado pelo odor característico do vapor. Ferver a mistura por um minuto e em seguida deixar sedimentar o precipitado. Filtrar as soluções ainda quentes, transferindo para o filtro, inicialmente o sobrenadante e, finalmente o precipitado.

Lavar o béquer e o precipitado com pequenas porções de uma solução quente de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a 1% (m/v) contendo algumas gotas de uma solução de NH<sub>3</sub> (1:3) para garantir que a solução de lavagem esteja alcalina. Usar cerca de 200 mL de solução de lavagem. Considerar o precipitado bem lavado, quando o filtrado não der prova positiva de cloreto.

Transferir o papel de filtro com precipitado para um cadinho de porcelana previamente aferido e calcinar o precipitado em mufla, inicialmente com a porta

ligeiramente aberta para queimar o papel-filtro sob boas condições oxidantes e, após atingir 600 °C, com a porta fechada.

Deixar o forno atingir a temperatura de 1000°C e deixar calcinar o sistema cadinho-precipitado nesta temperatura por 30 minutos. Decorrido este tempo o cadinho é retirado do forno, resfriado em dessecador por uma hora e, em seguida pesado. Pela diferença entre a pesagem do cadinho com o calcinado e vazio tem-se a massa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Calcular a porcentagem de ferro (MM = 55,85 g mol<sup>-1</sup>) na amostra a partir da massa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido.

## RELATÓRIO

### 1. Análise da amostra

- 1.a. Massa de amostra (mg)
- 1.b. Massa do cadinho vazio (mg)
- 1.c. Massa do cadinho + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1.d. Massa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1.e. Cálculo da % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com dados da equipe
- 1.f. Porcentagem média de % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Tabela 1.** Resultados da determinação de cálcio em suplemento alimentar.

Equipes	Amostra (mg)	Cadinho (mg)	Cadinho + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					