

Trabalho prático nº 2

Introdução à oxidação-redução e pilhas electroquímicas

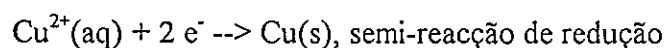
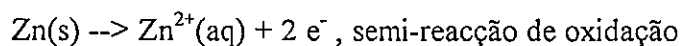
Reacções de oxidação-redução

As reacções de oxidação-redução constituem uma importante categoria de transformações químicas. Podemos incluir nesta categoria de reacções certas reacções biológicas, como a oxidação de alimentos nas células, e outras de interesse industrial, como a extracção de metais a partir dos respectivos minérios. Muitos processos fotográficos e fotolitográficos são reacções de oxidação-redução. Nestas reacções ocorre transferência de electrões entre espécies. Vamos neste trabalho estudar algumas destas reacções.

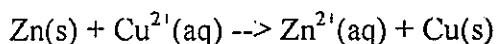
Introdução

As reacções químicas que ocorrem por transferência de electrões de um reagente para outro são chamadas *reacções de oxidação-redução* ou *reacções redox*. O reagente que cede electrões é *oxidado*, e o reagente que ganha electrões é *reduzido*.

Quando por exemplo colocamos um pedaço de zinco metálico numa solução aquosa de sulfato de cobre II (CuSO_4), imediatamente verificamos que ocorre uma reacção química. O zinco começa a 'dissolver-se', e forma-se um depósito de cobre metálico. Nesta reacção os átomos de Zn perdem electrões, formando-se iões de zinco, Zn^{2+} . Ao mesmo tempo, os iões de Cu^{2+} presentes na solução ganham electrões, formando-se átomos de cobre. A reacção total pode então decompor-se em duas semi-reacções, a *semi-reacção de oxidação* e a *semi-reacção de redução*:

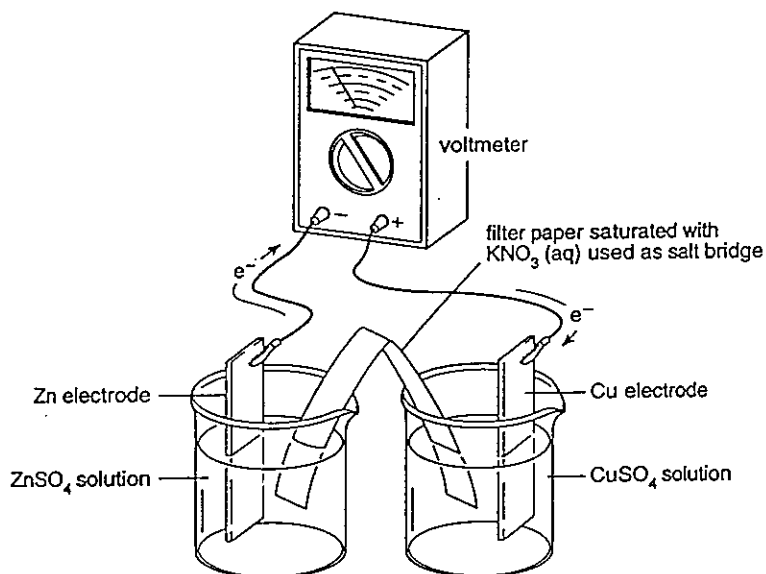


A reacção de oxidação-redução total vem:



Os electrões que aparecem nas duas semi-reacções cancelam-se quando adicionamos as duas equações. Numa reacção de oxidação-redução o nº de electrões libertado pela espécie oxidada tem de ser igual ao nº de electrões ganho pela espécie reduzida, isto é, não pode haver variação do número total de electrões.

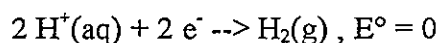
Na reacção anterior, a troca electrónica ocorre directamente em solução. Tal processo não gera qualquer trabalho útil. É no entanto possível separar as duas espécies, assegurando a transferência de electrões através de um circuito externo. Isto é a base das *pilhas electroquímicas* ou *células galvânicas*. Tomando como exemplo a reacção anterior, podemos montar o seguinte circuito:



As duas barras de zinco e cobre são os eléctrodos da pilha. O eléctrodo onde ocorre a oxidação é o *ânodo* e o eléctrodo onde ocorre a redução é o *cátodo*. Neste caso o Zn é o ânodo e o Cu é o cátodo. A passagem de electrões do ânodo para o cátodo é designada *corrente eléctrica*, e mede-se em amperes (A). Os electrões dirigem-se de uma semi-célula para a outra devido à diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos. Esta diferença de potencial é designada por *força electromotriz* da pilha. Esta diferença de potencial é medida em volt (V). Uma reacção redox espontânea resulta numa pilha com voltagem positiva. Para permitir a passagem de corrente eléctrica é necessário fechar o circuito o que é feito colocando uma *ponte*

salina a ligar as duas semi-células. A ponte salina é geralmente uma solução concentrada de um electrólito forte que permite o fluxo de iões de e para o interior das soluções.

É impossível medir o potencial absoluto de um eléctrodo, mas sim diferenças de potencial entre eléctrodos. É assim necessário um *electrodo padrão*, a partir do qual se determina o potencial de todos os outros. Esse electrodo é o *electrodo padrão de hidrogénio*, que consiste numa barra de Platina mergulhada numa solução 1 M em hidrogeniões, onde é borbulhado hidrogénio gasoso a 1 atm. Por convenção internacional o potencial de redução padrão para a reacção de redução do hidrogenião a 25 °C é zero:



Esta convenção é equivalente às convenções que atribuem a altitude zero ao nível do mar, e a partir daí todas as altitudes, negativas ou positivas, podem ser medidas relativamente a esse valor, ou atribuir-mos a longitude zero ao meridiano de Greenwich. Da mesma forma, todos os potenciais de electrodo podem ser medidos face ao electrodo padrão de hidrogénio.

Pode-se assim estabelecer uma série de potenciais de redução padrão que medem a maior ou menor tendência de uma dada espécie para aceitar electrões. Esta série é designada *série electroquímica*. Na tabela I encontram-se os potenciais de redução padrão a 25 °C. As condições padrão são a concentração 1 M das espécies em solução e a pressão de 1 atm para as espécies gasosas. Quanto mais positivo o valor de E° maior a tendência da espécie para sofrer redução, e logo maior o poder oxidante. Quanto mais negativo, maior a tendência para sofrer oxidação.

Consultando a tabela, verifica-se que o potencial de redução padrão do par Cu^{2+}/Cu é superior ao do par Zn^{2+}/Zn , pelo que o Cu^{2+} sofre redução em contacto com o zinco metálico. Testando diferentes pares de metais/solução podemos estabelecer um série electroquímica dos metais.

Nesta experiência vamos observar alguma reacções de oxidação-redução entre metais e iões metálicos. A análise qualitativa das observações permite avaliar da capacidade relativa dos metais como redutores e dos iões metálicos como oxidantes,

indicando também quais as combinações metal-ião metálico que produzem reacções espontâneas.

Na 2ª parte do trabalho utiliza-se uma das reacções para construir uma pilha electroquímica.

Tabela I. Potenciais de redução padrão a 25 °C

Semi-reacção	ℰ°(V)
$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3,05
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2,93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2,90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2,89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2,87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2,37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1,85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0,40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0,31
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	+0,25
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	+0,14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0,13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0,00
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0,13
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0,22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0,40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0,53
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0,59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0,77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0,85
$2\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0,92
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1,07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1,36
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1,50
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1,61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1,82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2,07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2,87

* Para todas as semi-reacções a concentração das espécies dissolvidas é 1 M e a pressão dos gases é 1 atm.

Procedimento experimental

1ª Parte

1. Prepare pequenas placas de zinco, cobre e chumbo, limpando-as com uma lixa.
2. Prepare 100 ml das seguintes soluções:
 - i) nitrato de chumbo 0.1 M, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 - ii) nitrato de cobre 0.1 M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 - iii) nitrato de zinco 0.1 M, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
 - iv) nitrato de prata 0.1 M, AgNO_3
3. Coloque uma pequena porção da solução i) em três gobelets, e mergulhe em cada um deles uma placa de zinco, de chumbo e de cobre.
4. Observe se há ou não reacção em cada caso, referindo o aspecto do metal e da solução.
5. Repita a operação para as restantes soluções, tendo o cuidado de limpar e lixar as placas metálicas antes de as mergulhar nas soluções.

2ª Parte

1. Prepare 100 ml das seguintes soluções: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M.
2. Coloque a solução de nitrato de cobre 0.5 M num gobelet de 100 ml, e mergulhe na solução uma lâmina de cobre previamente limpa. Ligue o electrodo de cobre ao terminal positivo de um voltímetro.
3. Coloque a solução de nitrato de zinco 0.5 M num copo semelhante e introduza a barra de zinco. Ligue este electrodo ao terminal negativo do voltímetro.

4. Estabeleça o contacto entre as duas soluções, com uma ponte salina, e faça a leitura de voltagem, registando-a.
5. Terminado o trabalho lavar e arrumar todo o material de laboratório e guardar as soluções em frasco de vidro para posterior utilização

Bibliografia

Olmsted e Williams, *Chemistry The Molecular Science, Laboratory Manual*, Mosby, St. Louis, 1994

R.Chang, *Química*, McGraw-Hill de Portugal, 5ª ed., Lisboa, 1995

Registo de resultados

Preencha a seguinte tabela, indicando se ocorre ou não reacção espontanea entre o metal e a solução iónica:

Metal \longrightarrow Solução iónica \downarrow	Cobre (Cu)	Chumbo (Pb)	Zinco (Zn)
Nitrato de zinco, $Zn(NO_3)_2$			
Nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$			
Nitrato de cobre, $Cu(NO_3)_2$			
Nitrato de prata, $AgNO_3$			

Outras observações:

Esquema da pilha (descrição):

Força electromotriz da pilha:

Questões pós-laboratoriais

Escrever as equações iónicas que descrevem as reacções redox observadas:

Explicar, com base nos potenciais de redução padrão, porque é que o chumbo reage com uma solução contendo iões de Cu^{2+} e o inverso não, isto é, o cobre não reage com uma solução contendo iões Pb^{2+} .

Explique o funcionamento da pilha e compare o valor de *fem* obtido com o valor teórico (calcular este valor).

De entre os seguintes metais, Mg, Cu e Ag, qual espera que tenha reacção espontânea com uma solução diluída de ácido clorídrico? Explicar.

Trabalho prático nº 3

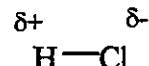
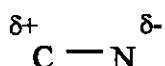
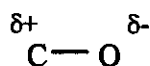
Estudo experimental da solubilidade de alguns compostos orgânicos

Solventes e solubilidade

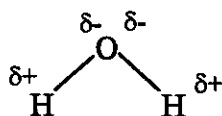
Um das áreas da química com interesse em diversos domínios é o estudo dos solventes e solubilidade, particularmente o conhecimento dos vários tipos de interações intermoleculares que ocorrem quando se misturam substâncias. Neste trabalho vamos verificar experimentalmente, e discutir teoricamente, a solubilidade de alguns compostos orgânicos em vários solventes. Este aspecto encontra aplicações em tecnologia de limpeza, conservação, etc., com interesse na área das artes gráficas.

Moléculas e forças intermoleculares

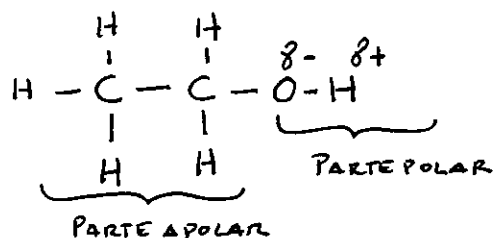
As moléculas são formadas pela ligação covalente de um determinado número de átomos. Quando dois átomos com diferente electronegatividade formam uma ligação covalente a nuvem electrónica é atraída para o átomo mais electronegativo, que fica com uma pequena carga negativa. Em oposição, o outro átomo fica com uma carga ligeiramente positiva. A ligação química fica *polarizada*, isto é, forma-se um *dipolo*. Como exemplos temos:



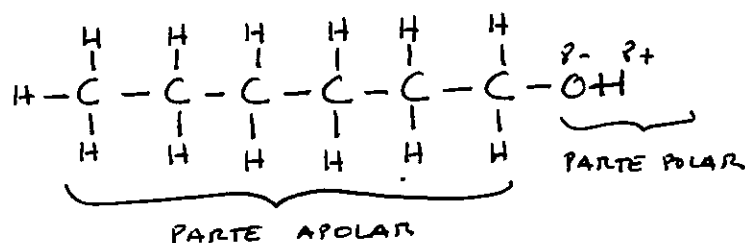
As moléculas que contêm dipolos são designadas *moléculas polares*. As que não contêm dipolos são designadas *apolares*. Algumas moléculas são bastante polares, como a água:



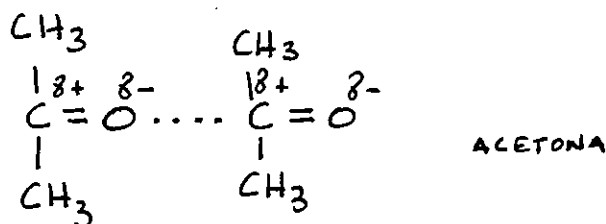
Outras possuem uma parte polar e uma parte apolar, como por exemplo o etanol:



Quando a parte apolar é predominante diz-se que a molécula é pouco polar, como no caso do hexanol:

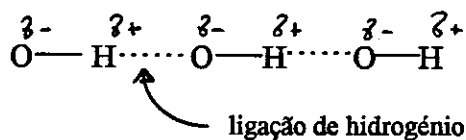


Quando as moléculas são polares estabelecem-se forças atractivas entre a parte negativa do dipolo de uma molécula e a parte positiva do dipolo de outra molécula:

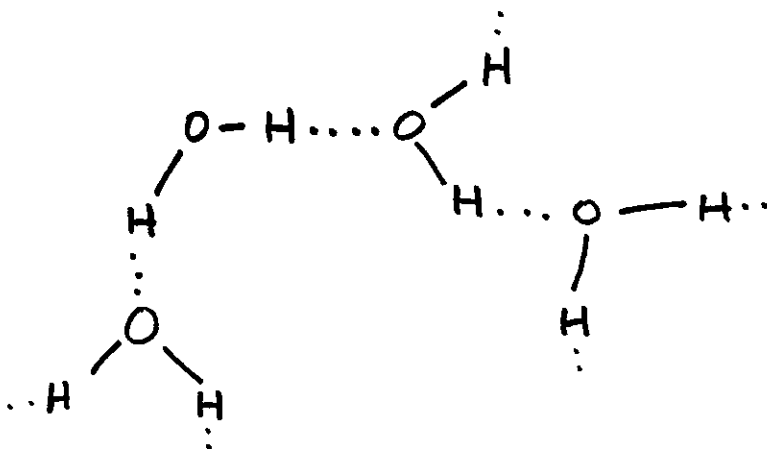


Estas forças são designadas *ligações dipolo-dipolo*.

Outro tipo de interacção bastante importante são as ligações de hidrogénio, que envolvem o dipolo $\delta^- \delta^+$ O—H:



As ligações de hidrogénio são um caso particular das ligações dipolo-dipolo, mas são ligações mais fortes. Este tipo de ligação é o que existe por exemplo entre as moléculas de água no estado sólido ou líquido:

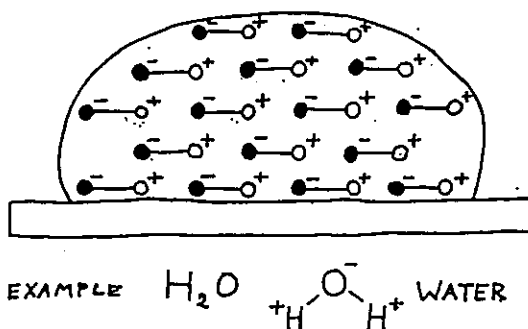


Os compostos que têm ligações de hidrogénio apresentam pontos de fusão e de ebulição mais elevados do que seria de esperar quando comparados com outros compostos de dimensões e estrutura semelhante.

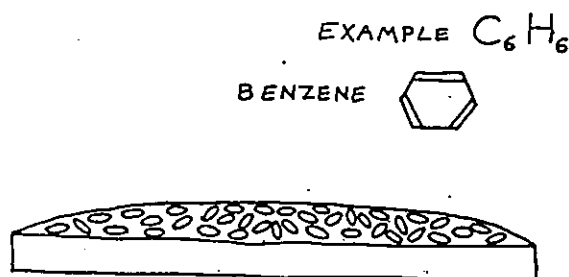
Existe ainda um tipo de ligações intermoleculares, designadas por *forças de dispersão de London*, que resultam do deslocamento momentâneo da nuvem electrónica (dipolos instantâneos) e que permite que ocorram atracções entre moléculas apolares, como no caso do metano e outros hidrocarbonetos. O hexano, por exemplo é um líquido à temperatura ambiente devido às forças de dispersão de London.

Líquidos

Um líquido composto por moléculas polares é designado *líquido polar*. As forças atractivas entre as moléculas são grandes e este tende a formar gotas sobre uma superfície (tensão superficial elevada). Como exemplo temos a água:

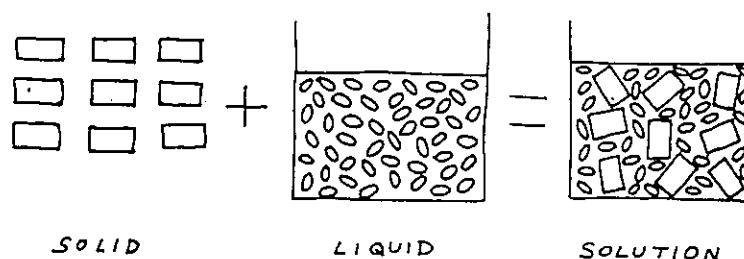


Um líquido composto por moléculas apolares é um líquido apolar. Um líquido deste tipo tende a 'espalhar-se' sobre uma superfície:



Solubilidade

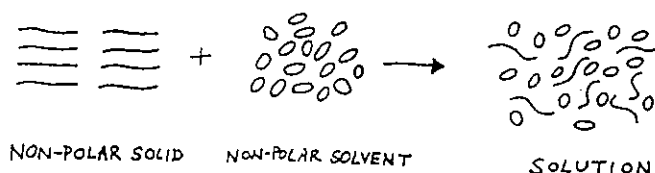
Quando um sólido é dissolvido num líquido, todos os átomos ou moléculas constituintes são separados pelo líquido. As forças de atracção entre as moléculas do líquido e as do sólido (*interacção soluto-solvente*) são mais fortes que as ligações existentes entre as moléculas ou átomos do sólido, e forma-se uma *solução*:



Se evaporar-mos o líquido da solução, o sólido forma-se de novo, o que indica que se trata de um processo físico.

Os cristais metálicos e covalentes (como o diamante) são insolúveis em qualquer tipo de solvente. Contudo, a maioria dos cristais iónicos e sólidos moleculares contendo moléculas polares são solúveis em solventes bastante polares, como a água, que é o solvente mais polar.

É também possível dissolver moléculas apolares em solventes apolares:



Neste caso, as forças de ligação são mais fracas no sólido e no líquido, prevalecendo a tendência para a *desordem* (solução).

É sempre difícil dissolver moléculas de grande dimensão, independentemente do tipo de solvente. Por vezes o processo é muito lento, ou mesmo impossível de concretizar. A celulose é um exemplo, sendo praticamente insolúvel em todos os tipos de solventes.

Como regra geral, podemos resumir as considerações anteriores na seguinte afirmação: «*polar dissolve polar, apolar dissolve apolar*», isto é, um sólido é dissolvido por um solvente que tenha polaridade semelhante.

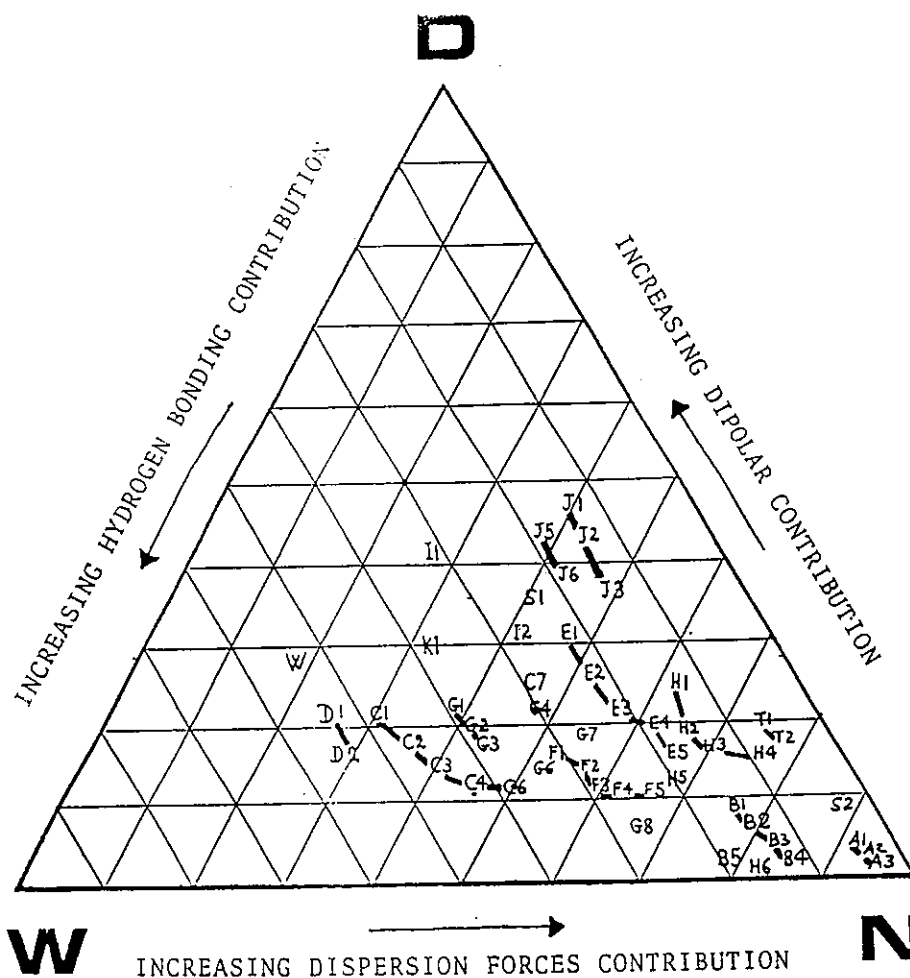
Em casos de polaridade intermédia, só é possível saber se um sólido é ou não solúvel num determinado líquido por testes sucessivos com vários solventes. Os solventes podem ser classificados de acordo com a % de contribuição dos três tipos de forças intermoleculares existentes entre as moléculas:

ligações dipolo-dipolo: D

ligações de hidrogénio: W

forças de dispersão: N

Isto pode ser representado num diagrama triangular, designado *diagrama de solventes*, como o da figura seguinte:



Os solventes representados neste diagrama são: A-hidrocarbonetos alifáticos; B- hidrocarbonetos aromáticos; T- hidrocarbonetos cíclicos; C- alcoois; D-glicóis; W- água; E-cetonas; F-ésteres; G-éteres; H-Solventes clorados; I/J-compostos contendo azoto; K-aminas; S-Compostos contendo enxofre.

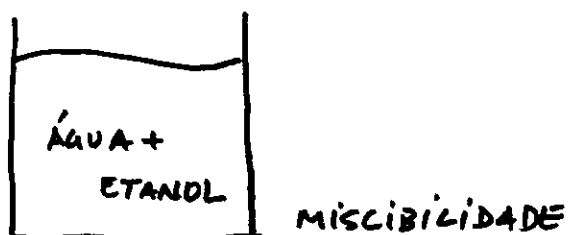
Geralmente os sólidos moleculares são solúveis numa pequena zona do diagrama, chamada *área de solubilidade do sólido*. Na tabela seguinte encontram-se alguns parâmetros de solubilidade para alguns polímeros e resinas, que ajudam a prever a solubilidade destes sólidos nos diversos solventes.

	N	D	W
Polimetilmetacrilato	51	27	22
Polietilacrilato	55	32	13
Cloreto de polivinil	54	26	20
Resina epoxídica	44	28	28
Poliestireno	63	22	15
Poliamida	56	5	39
Resina de hidocarbonetos	72	13	15
Nitrocelulose	38	38	24
Resina de ureia-formaldeído	48	20	32

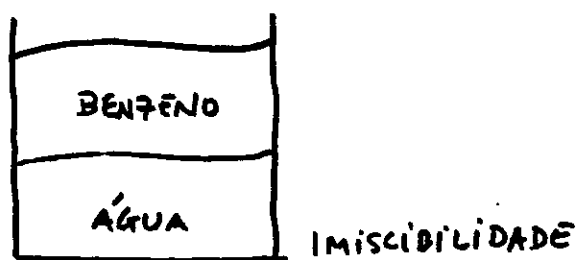
Miscibilidade de líquidos

As regras para a miscibilidade de líquidos são as mesmas que para a solubilidade. Líquidos de natureza semelhante são miscíveis, uma vez que sendo as interações semelhantes, prevalece a desordem.

Quando dois líquidos são misturados podem formar uma única *fase* (porção homogênea de um dado sistema). Neste caso os líquidos dizem-se *miscíveis*:



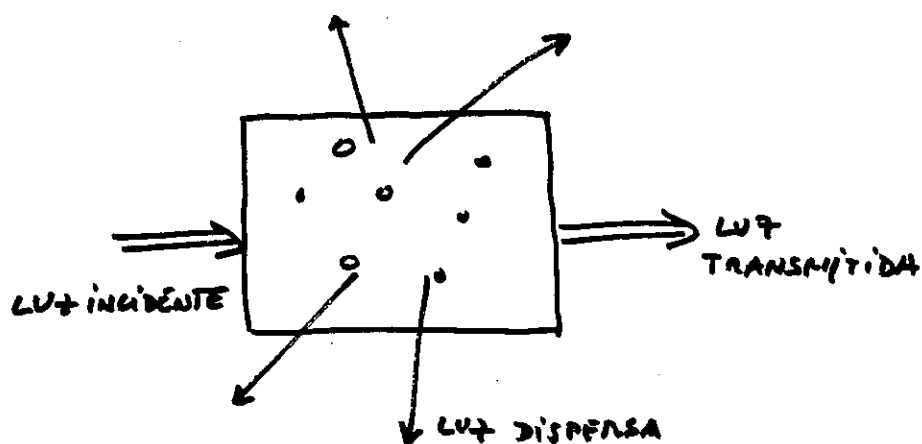
Noutros casos, os dois líquidos separam-se e formam duas fases, sendo a separação entre estas claramente visível:



Por exemplo, líquidos polares como o metanol ou etanol são completamente miscíveis com líquidos polares como a água, mas o butanol, sendo um álcool com uma parte apolar maior já não é miscível com água.

Em casos de polaridade intermédia o diagrama de solvente pode ajudar a prever a miscibilidade ou imiscibilidade de dois líquidos.

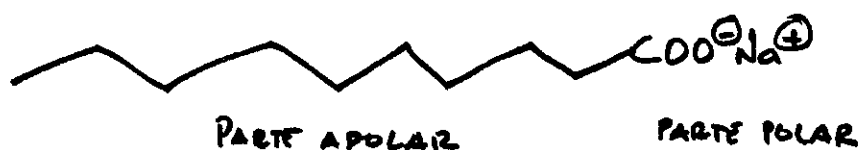
No caso da imiscibilidade, se as duas fases forem agitadas energeticamente, a separação de fases desaparece, mas os líquidos continuam 'separados'. Obtem-se então uma *suspensão* de um dos líquidos no outro. Mesmo que as pequenas gotas formadas não sejam visíveis, a sua presença pode ser detectada pela dispersão da luz visível incidente:



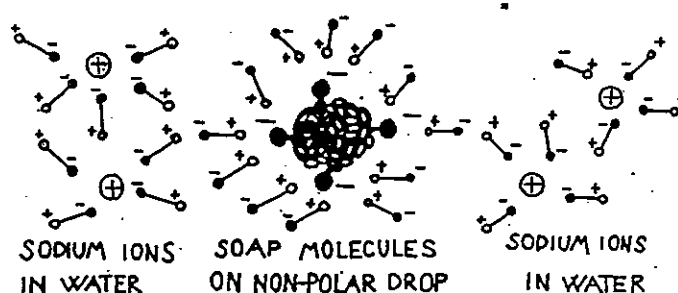
A transparência do líquido é reduzida, adquirindo um aspecto 'leitoso'. Este efeito é conhecido como *efeito de Tyndall*.

Emulsões

Líquidos imiscíveis pode ser estabilizados por *agentes tensoactivos*. As moléculas destes agentes são constituídas por grupos apolares longos ligados a um grupo polar. Um exemplo é o estearato de sódio: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$



Em contacto com a água este sal é ionizado e as moléculas de água *hidratam* a parte polar. Perante uma gota de uma substancia apolar (uma partícula de gordura, por exemplo), que forma uma suspensão com água, a parte apolar do agente 'rodeia' a gota, enquanto a parte polar interactiva com a água, estabilizando a suspensão e originando uma *emulsão*:



O nome usual do estearato de sódio é o *sabão*.

As emulsões distinguem-se das soluções verdadeiras pela sua aparência opaca (efeito de Tyndall), e são um exemplo de *estados coloidais da matéria*. Outros exemplos de emulsões são o leite e certas tintas de base aquosa.

A acção de limpeza de sabões e outros agentes tensoactivos, como os *detergentes*, é devida à formação de emulsões:



Registo de resultados e questões pós-laboratoriais

Neste trabalho vamos testar a solubilidade e miscibilidade de algumas substâncias de uso comum, como os hidrocarbonetos e alcoóis.

Solubilidade dos alcanos

Deitar num tubo de ensaio um pouco de hexano e cerca de igual volume de água. Agitar e deixar repousar.

Noutro tubo de ensaio limpo e seco deitar hexano e por cima igual volume de tolueno. Agitar e deixar repousar

Observar o que se passa em cada caso, e concluir acerca da solubilidade de hexano em água e noutros líquidos orgânicos. Interpretar.

Solubilidade dos alquenos

Deitar num tubo de ensaio um pouco de hexeno e cerca de igual volume de água. Agitar e deixar repousar.

Noutro tubo de ensaio deitar hexeno e igual volume de hexano. Agitar e deixar repousar.

Observar o que se passa em cada tubo e concluir acerca da solubilidade de alquenos em água e em hexano. Interpretar.

Solubilidade do etanol e do butanol em água

Deitar num tubo de ensaio 2 ou 3 ml de etanol e juntar lentamente água.

Noutro tubo de ensaio deitar 2 ou 3 ml de butanol e juntar lentamente água.

Observar o que se passa em cada tubo e explicar as diferenças de comportamento dos dois alcoois.

O etanol como solvente

Colocar em dois tubos de ensaio pequenos pedaços de uma resina e de iodo.
Adicionar etanol e agitar. Registrar o resultado.

O tolueno como solvente

Colocar num tubo de ensaio cerca de 1 ml de azeite e 3 ou 4 ml de tolueno.
Observar e registar o resultado. Concluir acerca do poder dissolvente do tolueno.

Bibliografia

G. Torraca, Solubility and Solvents for Conservation Problems, ICCROM, 3rd ed., Roma, 1984

Whitten, Galley and Davis, General Chemistry, Saunders College Publishing, Forth Worth, 1992

Trabalho prático nº 4

Estudo de algumas reacções dos compostos orgânicos

Reacções dos compostos orgânicos

Os compostos orgânicos constituem uma classe de substâncias com enorme importância na química actual. São a base de numerosas substâncias como por exemplo os polímeros naturais e sintéticos, com aplicações importantes nos mais diversos domínios. Neste trabalho vamos estudar algumas reacções destes compostos, nomeadamente algumas reacções de identificação de grupos funcionais.

Introdução

A química orgânica dedica-se ao estudo dos compostos orgânicos, isto é, compostos que contêm carbono. O termo 'orgânico' foi utilizado pelos químicos do século XVIII para descrever substâncias obtidas a partir de organismos vivos, animais ou plantas. Acreditava-se, nessa altura, que a natureza possuía uma 'força vital' e que só esta podia produzir compostos orgânicos. Actualmente sabemos obviamente que isto não é verdade. Podemos produzir no laboratório inúmeros compostos orgânicos, com as mais variadas aplicações. Podemos afirmar que existem actualmente mais de 8 milhões de compostos orgânicos sintetizados em laboratório, número significativamente superior aos cerca de 100 000 compostos inorgânicos conhecidos.

Na tabela I encontra-se um resumo das famílias de compostos orgânicos mais importantes, e respectivos grupos funcionais, bem como as reacções típicas desses compostos.

Tabela I: Famílias de compostos orgânicos e reacções típicas

Nome	Grupo funcional	Nome do grupo	Reacções típicas
Alquenos	$C=C$	Ligação dupla	-Reacções de adição com halogéneos -Hidrogenação para obter alcanos
Alquinos	$C\equiv C$	Ligação tripla	-Reacções de adição com halogéneos -Hidrogenação para obter alcanos a alquenos
Alcoois	$O-H$	Hidroxilo	-Esterificação com ácidos carboxílicos -Oxidação a aldeídos, cetonas e ácidos.
Aldeídos e cetonas	$C=O$	Carbonilo	-Redução para obter alcoois -Oxidação de aldeídos para obter ácidos.
Ácidos carboxílicos	$COOH$	Carboxilo	-Esterificação com alcoois
Ésteres	$COOR$	Éster	-Hidrólise para obter alcoois e ácidos
Aminas	NR_x	Amina	-Formação de sais de amónio com ácidos

Reactividade de hidrocarbonetos e alcoois

Neste trabalho vamos investigar a reactividade de alguns hidrocarbonetos, isto é compostos contendo apenas carbono e hidrogénio. Vamos utilizar para o efeito um hidrocarboneto saturado, o *ciclohexano*, um hidrocarboneto insaturado, o *ciclohexeno*, e um composto aromático, o *tolueno*. Com estes compostos vamos estudar a facilidade relativa de *oxidação*, por acção de um oxidante forte, o *permanganato de potássio*. As soluções de permanganato apresentam uma cor púrpura, correspondente ao ião MnO_4^- (aq), enquanto as formas reduzidas provocam colorações diferentes da solução: as soluções contendo MnO_4^{2-} são verdes, as que contêm MnO_2 são castanhas e as que contêm Mn^{2+} apresentam uma coloração rosa claro.

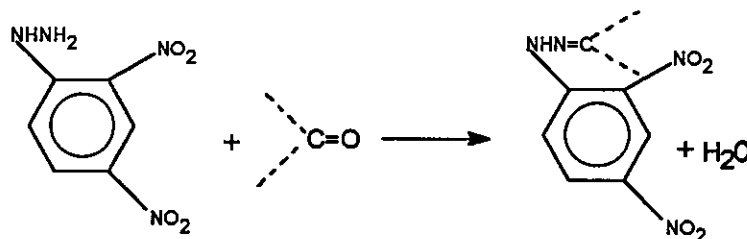
Esta reacção pode ser utilizada como teste de identificação de alquenos sendo designada por *teste de Baeyer*.

Vamos também comparar a capacidade destes compostos para experimentar *reacções de adição ou substituição* com o bromo, quando tratadas com uma solução contendo Br_2 . Mais uma vez, esta reacção é utilizada como teste de identificação, permitindo distinguir por exemplo um alqueno de um álcool.

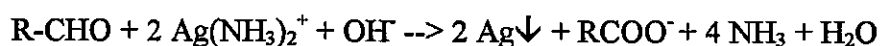
Relativamente aos alcoois vamos estudar algumas das suas reacções típicas, como por exemplo a reacção de *oxidação* do etanol, e uma reacção de *esterificação* com um ácido carboxílico.

Reacções de identificação do grupo carbonilo

A presença de compostos orgânicos contendo o grupo carbonilo, como os aldeídos e as cetonas, pode ser identificada recorrendo a algumas reacções típicas deste tipo de compostos. Neste trabalho vamos utilizar a reacção com a *dinitrofenilhidrazina*, que se pode escrever da seguinte forma:



Este teste é positivo tanto para aldeídos como para cetonas. Um teste apenas positivo para aldeídos é a reacção com o *reagente de Tollen,s*. A reacção é a seguinte:



A precipitação de prata metálica indica a presença de um aldeído na solução a testar.

Procedimento experimental e registo de resultados

Reacção de oxidação dos hidrocarbonetos

1. Para cada hidrocarboneto a ser testado, ciclohexano, ciclohexeno e tolueno, marque com uma etiqueta um tubo de ensaio convenientemente limpo e seco.
2. Adicione cerca de 10 gotas do respectivo composto a cada tubo de ensaio.
3. Prepare num gobelet cerca de 4 ml de uma solução alcalina de permanganato de potássio 0.005 M, adicionando 2 ml de uma solução de KMnO_4 0.01 M a 2ml de uma solução de NaOH 6 M. Adicione cerca de 1 ml desta solução a cada um dos tubos de ensaio, contendo os hidrocarbonetos.
4. Coloque uma rolha de cortiça em cada um dos tubos e agite suavemente de modo a obter um melhor contacto entre as duas fases. Após 1 minuto registe qualquer alteração que se tenha verificado.

Reacções de adição e substituição dos hidrocarbonetos

1. Coloque cerca de 10 gotas de cada um dos hidrocarbonetos em tubos de ensaio limpos e secos.
2. Adicione gota a gota cerca de 20 gotas de solução de bromo (Br_2 0.1 M em tetracloreto de carbono) a cada um dos tubos de ensaio

3. Agite os tubos e registre qualquer alteração de cor verificada.

Reacção de oxidação dos alcoois

1. Coloque cerca de 2 ml de solução de permanganato 0.01 M em três tubos de ensaio. Adicione a um 2 ml de H₂O, a outro 2 ml de H₂SO₄ 6 M e ao terceiro 2 ml de NaOH 6 M (assinale com etiquetas).

2. Junte a cada tubo 2 gotas de etanol. Agite e registre as alterações de cor verificadas nas soluções de permanganato.

3. Junte mais uma ou duas gotas de etanol e após 5 minutos registre qualquer alteração. Registre também as diferentes velocidades das reacções.

Reacção de esterificação

1. Misture numa cápsula de porcelana ácido acético, etanol e ácido sulfúrico concentrado.

2. Aqueça a mistura moderadamente sobre uma placa de aquecimento. Observe as alterações, nomeadamente o cheiro característico do éster formado.

Reacção de compostos contendo o grupo carbonilo com a dinitrofenilhidrazina

1. Coloque cerca de 5 ml de uma solução saturada de 2,4-dinitrofenilhidrazina em ácido, num tubo de ensaio.
2. Adicione 1 ou 2 gotas da substância a ensaiar. Rolhe e agite vigorosamente. Se não houver precipitado ao fim de 15 minutos, aqueça até à ebulição por 30 segundos e volte a agitar. Podem ainda adicionar-se algumas gotas de água para auxiliar a cristalização. O aparecimento de um precipitado amarelo indica a presença de um aldeído ou cetona.

Teste de Tollen's

1. Preparação do reagente de Tollen's: num tubo de ensaio limpo adicione gota a gota uma solução aquosa de NaOH a 10% a 1ml de solução aquosa de AgNO_3 a 5%. Agite o tubo e adicione uma solução de amónia diluída gota a gota, e com agitação, até o precipitado de hidróxido de prata se dissolver.
2. Adicione 2 gotas da substância a ensaiar ao reagente de Tollen's e agite o tubo. Deixe repousar durante 10 minutos. O aparecimento de um 'espelho' de prata nas paredes do tubo ou um precipitado metálico na mistura constitui um teste positivo para aldeídos.

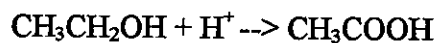
Questões pós-laboratoriais

Referir, explicando, qual ou quais dos hidrocarbonetos foram prontamente oxidados pela solução de permanganato:

Quais os que reagiram com a solução de Bromo? Apresente uma justificação.

○

Considerando que o etanol foi oxidado a ácido acético, escreva e acerte as equações químicas para cada reacção:



○

Escreva a equação química para a reacção de esterificação estudada:

Bibliografia

R. Chang. *Química*, ed. Mc Graw-Hill de Portugal, 5ª ed. Lisboa, 1995

Brewster et al., *Curso Prático de Química Orgânica*, ed Alhambra, Madrid, 1970

Morrison e Boyd, *Química Orgânica*, 7ª ed, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1981