



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia

Unidade Departamental de Engenharias

Operacionalização das Aprendizagens Essenciais em Química

1. Preparação e padronização de uma solução de NaOH

1.1. Introdução

Qualquer laboratório deve manter sempre armazenadas algumas das soluções mais utilizadas. Para preparar uma solução começa-se por calcular a quantidade de substância necessária, medindo a sua massa ou volume, consoante se trate de um sólido ou um líquido. De seguida, procede-se à sua dissolução, adicionando o soluto ao solvente, e agitando a solução até homogeneização. As soluções são geralmente preparadas em balões de diluição. Por vezes é necessário aquecer a solução. Quando isso acontece, o aquecimento é feito num gobelet e nunca no balão de diluição. Após arrefecimento a solução é então transferida para o balão. Após estas operações completa-se a adição de volume de solvente até à marca de referência do balão de diluição.

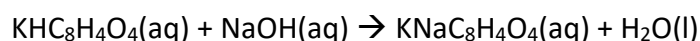
Algumas soluções podem ser preparadas pesando rigorosamente o composto correspondente, e dissolvendo-o no solvente, ficando imediatamente conhecida a sua concentração. Estas soluções são designadas soluções padrão. Um reagente adequado à preparação de uma solução padrão deve ser:

- i) Fácil de purificar e secar.
- ii) Inalterável ao ar durante a pesagem (não higroscópico, não oxidável e não afetado pelo CO₂ atmosférico).
- iii) Prontamente solúvel.
- iv) Possuir uma massa molar elevada (de modo a minimizar erros de pesagem).

São exemplos destas substâncias o carbonato de sódio, Na₂CO₃, o hidrogenoftalato de potássio, KH(C₈H₄O₄), o oxalato de sódio, Na₂C₂O₄, o cloreto de potássio, KCl, o cloreto de sódio, NaCl e o óxido de arsénio (III), As₂O₃.

Quando os reagentes de partida não obedecem a estas condições, as soluções uma vez preparadas devem ser aferidas ou padronizadas, isto é, deve-se determinar a sua concentração rigorosa. O NaOH, por exemplo, em contacto com o dióxido de carbono atmosférico reage, formando-se o carbonato de sódio, o que altera a concentração de NaOH em solução. Estas soluções devem ser aferidas com padrões primários. Estes devem ser escolhidos de modo a reagirem de imediato e estequiometricamente com a solução a aferir.

Uma solução de NaOH pode ser aferida por titulação de uma solução contendo um ácido que constitui o padrão primário. O ácido geralmente utilizado é o hidrogenoftalato de potássio, KHP de forma abreviada. A reação pode escrever-se:



A titulação realiza-se adicionando cuidadosamente a solução titulante, contida numa bureta, neste caso a solução de NaOH, a uma solução titulada, contida num Erlenmeyer, neste caso a solução de KHP. Durante a titulação, o pH da solução titulada vai variando, devido à reação dos iões H^+ com os iões OH^- . A titulação prossegue até ao termo do ensaio, isto é, o ponto de equivalência, em que o ácido reagiu completamente com a base, neutralizando-a. Este ponto é geralmente detetado pela variação brusca da cor de um indicador ácido-base que é previamente adicionado à solução. Este indicador é uma substância, ácido ou base fracos, que apresenta cores distintas em meio ácido e em meio básico.

1.2. Preparação e aferição de uma solução de NaOH 0.1 M.

- 1.2.1. Calcular a massa de NaOH necessária à preparação de 250 mL de uma solução de NaOH 0.1 M.
- 1.2.2. Pesar cerca de 1 g de NaOH num gobelet.
- 1.2.3. Dissolver completamente o NaOH em água destilada.
- 1.2.4. Transferir a solução para um balão volumétrico de 250 mL, e adicionar água destilada até à marca, tendo o cuidado de homogeneizar a solução.
- 1.2.5. Pesar rigorosamente, na balança analítica, cerca de 0.3 g de KHP p.a.
- 1.2.6. Dissolver o KHP num erlenmeyer com aproximadamente 75 mL de água destilada, e juntar 3 gotas de indicador (fenolftaleína).

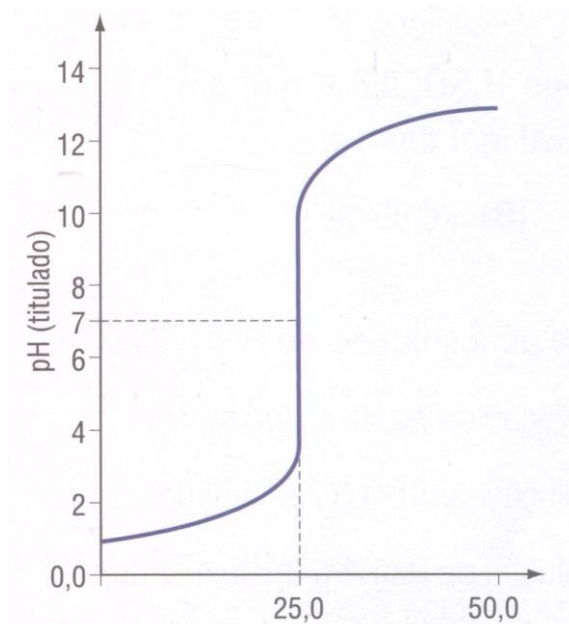
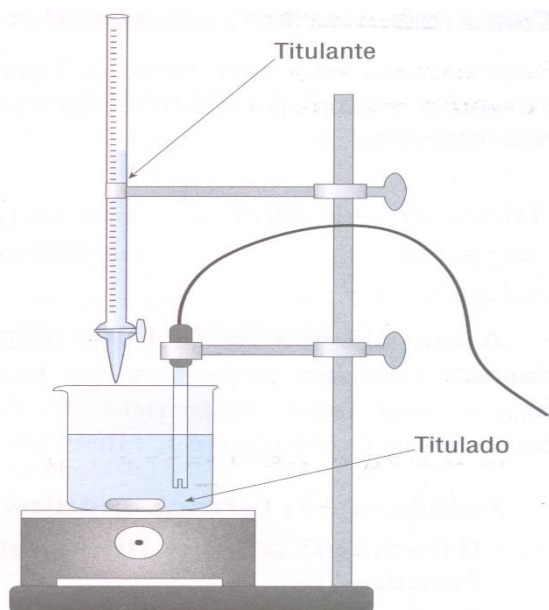
- 1.2.7. Preparar a bureta para medir volumes de NaOH.
- 1.2.8. Titular a solução de KHP até viragem do indicador.
- 1.2.9. Repetir a operação de aferição.
- 1.2.10. Efetuar os cálculos e determinar a concentração exata da solução de NaOH preparada.
- 1.2.11. Guardar o resto da solução num frasco de polietileno para posterior utilização (colocar rótulo adequado)

2. Titulação potenciométrica de um ácido forte com uma base forte.

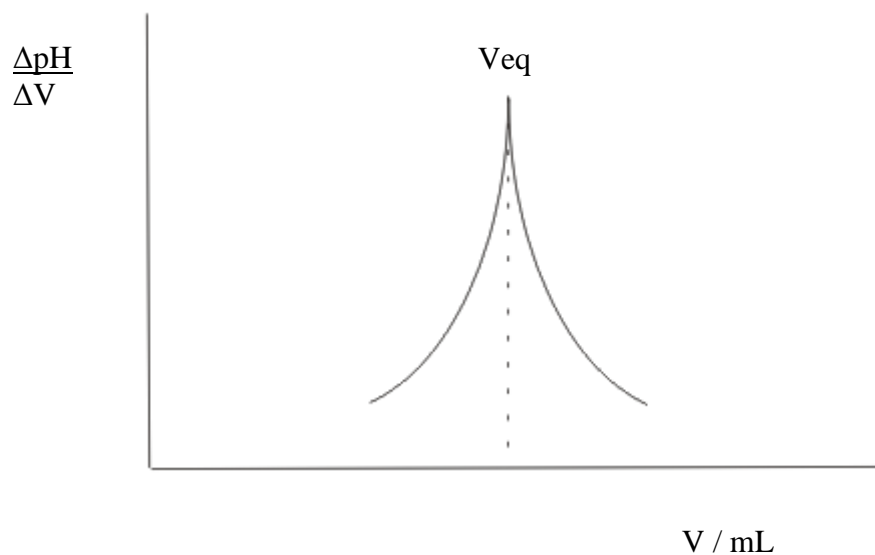
2.1. Introdução

Para realizar uma titulação adiciona-se a solução titulante contida numa bureta a uma solução titulada contida num copo ou erlenmeyer. O volume da solução titulada tem de ser rigorosamente medido e o titulante vai sendo adicionado a pouco e pouco até se atingir o ponto de equivalência. O ponto de equivalência corresponde à situação em que todo o titulado reagiu completamente com o titulante segundo uma reação completa e estequiométrica. Na prática é difícil detetar exatamente este ponto e por isso é detetado o ponto final através de uma variação brusca de uma propriedade física ou química do titulado. O erro na titulação corresponde à menor diferença possível entre o ponto de equivalência e o ponto final.

Numa titulação potenciométrica utiliza-se um medidor de pH com os elétrodos de vidro e saturado de calomelanos (ou eléctrodo combinado de vidro). Traça-se a curva de titulação e usa-se um método matemático (método da 1ª derivada) ou gráfico para a sua localização. Adiciona-se a solução titulante contida numa bureta a uma solução titulada contida num copo onde previamente se introduziu o eléctrodo de vidro e o de referência e um agitador magnético. O volume da solução titulada tem de ser rigorosamente medido e o titulante vai sendo adicionado a pouco e pouco até se atingir o ponto de equivalência.



Depois de traçarmos a curva de titulação potenciométrica o ponto de equivalência pode determinar-se pelo método da 1ª derivada. Calculam-se valores de ΔpH e ΔV , e traça-se o gráfico $\Delta\text{pH}/\Delta V$ vs V médio do intervalo considerado. Máximo indica o volume de titulante correspondente ao ponto de equivalência



Como se conhece com exatidão a concentração do titulante, a partir do volume de equivalência podemos calcular a concentração da solução titulada.

2.2. Titulação potenciométrica do HCl com uma base forte

2.2.1. Proceder à calibração do medidor de pH usando os tampões pH 7,02 e 4,00.

2.2.2. Pipetar para um copo de 250 mL, 20 mL da solução aproximadamente 0,1 M em HCl. Adicionar 30mL de água destilada e introduzir no copo uma barra magnética.

2.2.3. Preparar uma bureta com a solução de 0,1 M em NaOH.

2.2.4. Introduzir o eléctrodo combinado de vidro no copo, ligar a agitação, homogeneizar convenientemente a solução e ler o valor de pH.

2.2.5. Titular fazendo adições de 1,0 mL exceto na vizinhança do ponto de equivalência, em que cada adição deve ser de 0,2 mL. Homogeneizar convenientemente a solução depois de cada adição, e medir o pH.

2.2.6. Terminar a titulação quando tiver adicionado um volume um pouco do dobro de volume gasto para atingir o ponto de equivalência.

2.2.7. Com os resultados experimentais obtidos na titulação potenciométrica elaborar um gráfico de pH em função do volume de titulante (curva de titulação).

2.2.8. Determinar o volume correspondente ao ponto de equivalência usando o método da 1ª derivada. Para isso trace para a curva de titulação a respetiva curva derivada, $\Delta\text{pH}/\Delta v$ em função do valor médio do volume correspondente ao intervalo considerado e identifique o volume correspondente ao seu máximo.

2.2.9. Determinar a concentração da solução de HCl.

3. Titulação Condutimétrica de um ácido forte com uma base forte

3.1. Introdução

O transporte da corrente elétrica em eletrólitos é assegurado pelo movimento de iões. A resistência de uma coluna de solução de secção transversal uniforme com área A (cm^2) entre dois eléctrodos distanciados de ℓ (cm) é dada pela lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad (\Omega)$$

em que ρ é a resistividade ($\Omega \text{ cm}$), sendo numericamente igual ao inverso da condutividade específica (k). Substituindo na equação anterior e rearranjando obtém-se:

$$k = \left(\frac{\ell}{A}\right) \frac{1}{R} \quad (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$$

À grandeza (ℓ/A) chama-se constante da célula (Q). Em virtude da dificuldade de determinar a constante da célula de modo direto, recorre-se normalmente à medição da resistência de uma solução de condutividade, k , conhecida. A tabela seguinte indica as composições e as condutividades específicas de algumas soluções normalmente usadas com esse objetivo.

Tabela 1- Condutividades de soluções de KCl em unidades $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

[KCl]	0°C	10°C	18°C	20°C	25°C
1 M	0.06541	0.08319	0.09822	0.10207	0.11180
0.1 M	0.00715	0.00933	0.01119	0.01167	0.01288
0.01 M	0.000776	0.001020	0.001225	0.001278	0.001413

A condutividade molar Λ é a condutividade específica de uma solução hipotética que contém um mole de soluto por unidade de volume. Exprimindo a concentração em mole/L (M) e a condutividade específica em $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ será:

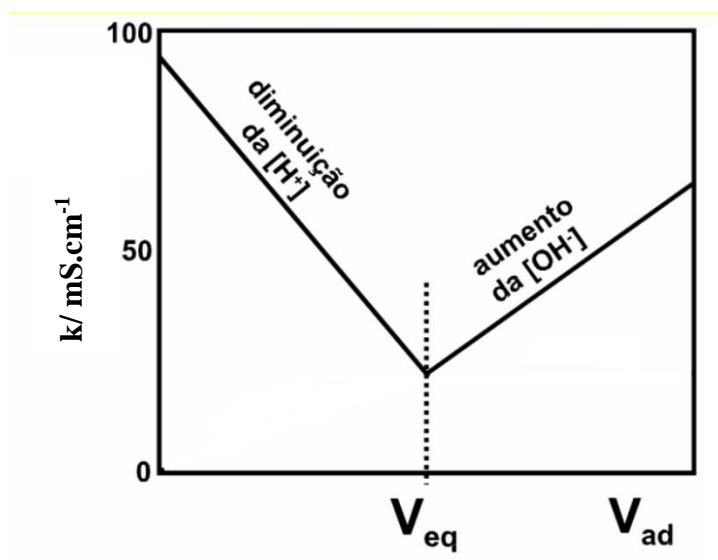
$$\Lambda = 1000 \frac{k}{C} \quad (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$$

A lei limite de Onsager relaciona a condutividade molar com a concentração para eletrólitos fortes uni-univalentes, e para concentrações não superiores a 10^{-3} M :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{C}$$

em que S é uma constante numérica que envolve termos dependentes da temperatura, viscosidade, constante dielétrica, carga dos iões, etc. Λ_0 é a condutividade molar a diluição infinita.

As medições de condutividade, da resistência ou da condutância (L , inverso da resistência) podem ser usadas para seguir o decurso de uma titulação (Titulações condutimétricas) desde que haja uma diferença significativa entre as condutividades dos reagentes e dos produtos da reação, que serve de base ao método de titulação. Devido às elevadas condutividades iónicas dos iões H^+ e OH^- , o método condutimétrico é muito adequado para titulações ácido base. No caso de titulações de um ácido forte com uma base forte obtêm-se gráficos em forma de V (representando k , L ou $1/R$ em função do volume de titulante), ou seja, a curva é constituída por dois segmentos lineares cujo ponto de intersecção corresponde ao ponto de equivalência.



3.2. Titulação condutimétrica do HCl com uma base forte

3.2.1. Usando a solução padrão de KCl 0,01 M e atendo às instruções indicadas no manual do condutivímetro registe o valor da temperatura desta solução e o valor da constante da célula.

3.2.2. Pipetar para um copo de 400 mL, 200 mL de uma solução aproximadamente 0,01 M em HCl. Introduza no copo uma barra magnética.

3.2.3. Preparar uma bureta com a solução de 0,1 M em NaOH. Titular fazendo adições de 2,0 mL. Homogeneizar convenientemente a solução depois de cada adição, e medir a condutividade. Terminar a titulação quando tiver adicionado cerca de 40 mL.

3.2.4. Com os valores obtidos na titulação elabore um gráfico de k ou $1/R$, em função do volume de titulante. Determine o volume correspondente ao ponto de equivalência a partir do ponto de intersecção dos dois ramos da curva.

3.2.5. Determinar a concentração exata da solução de HCl.