



UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO



LICENCIATURA EM ENSINO DE FÍSICA E QUÍMICA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

TRABALHOS PRÁTICOS DE QUÍMICA-FÍSICA

Pedro Bandeira Tavares

Agradecimentos

Na escrita e revisão destes trabalhos práticos colaboraram

Prof. Dr. José Isidro Féria Seita

Prof^a Dr^a Verónica Zea Bermudez

Prof. Dr. Fernando Lencart e Silva

Eng^o José Sousa

Eng^a Ana Cristina Pardal

A todos o meu agradecimento pela colaboração prestada.

Pedro Tavares



1 - INTRODUÇÃO ÀS AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA-FÍSICA

A Química-Física lida com princípios físicos subjacentes às propriedades das substâncias químicas. Para aprender Química-Física é necessário tomar conhecimento das técnicas experimentais baseadas em princípios teóricos. Por esta razão, um curso de Química-Física deve ser acompanhado por um programa de trabalho experimental que desenvolva nos alunos atitudes de pesquisa, fornecendo experiência no campo das medições.

O aluno deverá ter sempre presente a importância de compreender porque é que uma experiência é executada de determinada forma. Este treino é essencial no futuro planeamento de experiências mais avançadas. Para além disso, é aconselhável desenvolver a capacidade de aplicação de teorias diferentes para o mesmo trabalho.



1.1 - PREPARAÇÃO PARA UMA EXPERIÊNCIA

Os trabalhos experimentais vão ser efectuados por um grupo de dois alunos, quer por uma questão de espaço, quer para permitir a discussão.

Antes de os alunos se apresentarem no laboratório para efectuar uma determinada experiência é essencial que haja um estudo prévio, com ênfase no método, aparelhagem e procedimento. Não será permitida a realização do trabalho aos alunos que se apresentarem com uma deficiente preparação teórica. Quaisquer questões relacionadas com aspectos teóricos deverão ser esclarecidas com o assistente antes do início da aula. Os problemas relacionados com os aspectos práticos serão discutidos no início da aula.

O equipamento necessário para as experiências é normalmente caro e muitas vezes não pode ser imediatamente substituído. Cada grupo deve aceitar a responsabilidade do equipamento colocado à sua disposição, devendo verificá-lo cuidadosamente antes de iniciar a experiência.



1.2 - SEGURANÇA

Muitos aspectos de segurança no laboratório poderiam ser apontados. Os principais são:

- o aluno não está autorizado a efectuar experiências fora do programado. Qualquer mudança deverá ser imediatamente comunicada ao assistente;
- o aluno deverá estar consciente dos procedimentos em que deverá ter especial atenção, revendo sempre os procedimentos de segurança do equipamento;
- o aluno deverá conhecer a localização e o modo de emprego do equipamento de emergência;
- o aluno deverá comunicar imediatamente qualquer observação que tenha efectuado sobre segurança;
- o aluno não deverá pipetar com a boca. Deve usar pompete adequada.

- o aluno não deverá trabalhar sozinho no laboratório.

1.3 - REGISTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

Um livro de laboratório é uma ligação essencial entre o laboratório e o mundo exterior. O seu uso, na aula prática de Química-Física é obrigatório. Nele deverá ser registado tudo o que seja relevante:

- dados
- cálculos
- notas
- comentários
- referências bibliográficas
- gráficos e tabelas
- conclusões do trabalho

Cada grupo de dois alunos, munidos de um caderno de laboratório, deverá, durante o trabalho experimental ou no fim do mesmo, apontar as observações experimentais e responder ao restante questionário proposto. No final da aula o docente rubricará as páginas utilizadas no caderno laboratorial, validando os resultados experimentais obtidos, não sendo autorizado a sua substituição ou alteração. Em casa, o grupo completará o trabalho, calculando as grandezas pedidas e escrevendo as conclusões do trabalho. No fim dos cinco primeiros trabalhos, os alunos entregarão o caderno ao docente para correção e avaliação, o mesmo acontecendo após a conclusão de todos os restantes trabalhos. O trabalho só será considerado válido se dele decorrer a elaboração de um pequeno relatório experimental que será classificado de acordo com critérios que serão alvo de discussão com os alunos.

As páginas deste livro devem ser numeradas. É conveniente o uso de folhas quadriculadas (facilitam a construção de gráficos e tabelas) e o caderno deve ser de um tipo que permita estar aberto em cima da mesa de trabalho. Não use folhas soltas para registar dados aparentemente simples como pesos ou temperaturas com a ideia de posteriormente os copiar para o livro. Não remova páginas deste livro nem apague o que está registado.

O registo de uma experiência deverá iniciar-se com uma breve descrição da mesma.

Para cada substância química registre o nome, a fórmula, a fonte, a pureza e a concentração.

A principal regra na utilização do livro de registo é "NÃO SE FIE NA MEMÓRIA!"

O caderno de laboratório deve estar bem organizado, legível, permitindo seguir, a alguém não familiar com a experiência, toda a sequência de trabalhos, obtendo uma ideia clara do que foi feito e que resultados foram obtidos. Nesse sentido o trabalho deverá culminar numa pequena conclusão que em 5-10 linhas expõe **o que foi feito, como foi feito** e que **principais resultados** (numéricos) se obtiveram.



1.4 - APRESENTAÇÃO DE GRÁFICOS

Por um gráfico entende-se a representação de valores numéricos ou funções pela posição de pontos e linhas numa superfície bidimensional.

Um gráfico revela a tendência dos dados ou funções tais como linearidade, não linearidade, máximos, mínimos, pontos de inflexão, etc.

Os gráficos a apresentar deverão ser elaborados em papel adequado (milimétrico, semilogarítmico ou logarítmico) ou em computador.



1.5 - TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

O objectivo usual das experiências em Química-Física é a obtenção de um ou mais resultados numéricos. Entre o registo e o relatório dos resultados numéricos há processos aritméticos, por exemplo médias, fórmulas, correlações, etc. Uma vez obtido um resultado para uma grandeza coloca-se a questão: "Que confiança poderei ter neste resultado?". Sem responder a esta pergunta o resultado experimental será praticamente nulo.

Relacionada com esta, outra pergunta já deverá ter sido respondida no início do trabalho: "Que precisão deverá ter o resultado?". Dependendo da resposta a esta pergunta deverá ser seleccionado o equipamento adequado, sem nunca esquecer que para medições mais rigorosas o equipamento é muito mais dispendioso.

A resposta à primeira pergunta poderá ser dada com base nos conhecimentos de:

- erros sistemáticos
- erros aleatórios
- erros ocasionais

1.5.1 - Erros sistemáticos

Este tipo de erros não pode ser eliminado ou reduzido aumentando o número de medições, sendo inerente ao método, à instrumentação ou à interpretação dos dados. Exemplos de erros sistemáticos são a calibração de um instrumento (erro no acerto do zero), gradação inadequada, desalinhamento da escala, secagem incompleta de reagentes, arbitrariedade na rejeição de valores, etc. Tais erros são comuns no aluno que busca desesperadamente "bons resultados experimentais" para obter boa nota no trabalho.

Estes erros são possíveis de diminuir, mas difíceis de quantificar.

1.5.2 - Erros aleatórios

Constituem um tipo de erros que o observador não pode controlar, mas que, aumentando o número de medições, pode quantificar e reduzir. Um exemplo consiste na leitura de uma escala graduada sujeita a variações ambientais, temperatura, pressão, ruído eléctrico, vibrações mecânicas, etc.

Face a este tipo de erros, o observador efectua várias medições de uma dada grandeza física, calculando a média como um valor mais realista que uma simples medição.

Nota: o aluno deverá consultar um livro de estatística para obter expressões para a média, mediana, moda, desvio padrão e variância bem como o seu uso e significado.

1.5.3 - Erros ocasionais

São exemplos deste tipo de erros as leituras mal efectuadas, confusão de números, erros no cálculo de um valor, etc. A duplicação de leituras não é efectuada, como muitos julgam, para diminuir os erros aleatórios (para tal seriam necessárias pelo menos quatro leituras), mas para prevenir eventuais erros ocasionais.

1.5.4 - Rejeição de dados discordantes: teste Q

Quando se efectuam várias medições ocorre, ocasionalmente, que um valor difere dos outros consideravelmente. Será que este valor deve ser rejeitado antes de efectuar a média?

O primeiro passo deve ser sempre a verificação de um erro determinante (pipeta errada, reagente errado, valor mal registado, etc). Se nenhum destes casos for detectado, o valor deve ser incluído a menos que sejam apresentados argumentos estatísticos que demonstrem que a ocorrência daquele valor seja altamente improvável.

Quando um valor, de uma série de 3 a 10 medições, se desviar da média mais do que parece razoável, pode-se calcular a quantidade Q definida por:

$$Q = \frac{|(\text{valor suspeito}) - (\text{valor mais próximo do suspeito})|}{(\text{maior valor}) - (\text{menor valor})}$$

O valor obtido nesta equação deve ser comparado com o valor de Q_c (crítico) da tabela seguinte (N = número de medições independentes):

N	3	4	5	6	7	8	9	10
Q _C (90%)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

Se Q for igual ou maior que Q_C o valor suspeito pode ser rejeitado com uma confiança de 90% (isto é pelo menos 90% das vezes estaremos a proceder correctamente). Se Q for menor que Q_C a medição deve ser mantida.

Exemplo: foram efectuadas 5 determinações de uma grandeza, obtendo-se os resultados de 0.32 ; 0.38 ; 0.21 ; 0.35 ; 0.34. Será que o valor de 0.21 poderá ser rejeitado?

$$Q = (0.32 - 0.21) / (0.38 - 0.21) = 0.65 > Q_C (N=5) = 0.64$$

pelo que o valor de 0.21 poderá ser rejeitado.

De notar que apenas um valor poderá ser rejeitado. Se houver mais do que um valor discordante isso significa que os dados têm uma grande variância.

1.5.5 - Intervalos de confiança

É conveniente usar uma tabela de distribuição t de *Student* para determinar os limites de confiança da média.

Valores críticos de t (Nota: v representa o número de graus de liberdade)

n ↓ P [®]	0.50	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99	0.999
1	1.00	3.08	6.31	12.7	31.8	63.7	637.0
2	0.816	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92	31.6
3	0.765	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84	12.9
4	0.741	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60	8.61
5	0.727	1.48	2.01	2.57	3.36	4.03	6.86
6	0.718	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71	5.96
7	0.711	1.42	1.89	2.36	3.00	3.50	5.40
8	0.706	1.40	1.86	2.31	2.90	3.36	5.04
9	0.703	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25	4.78
10	0.700	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17	4.59
15	0.691	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95	4.07
20	0.687	1.32	1.72	2.09	2.53	2.85	3.85
30	0.683	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75	3.65
∞	0.674	1.28	1.64	1.96	2.33	2.58	3.29

A aplicação desta tabela ao cálculo da incerteza de uma média de valores, Δ, é feita do seguinte modo:

- calcula-se a raiz quadrada da variância (estimativa do desvio padrão) por

$$S = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

- o valor de Δ pode ser calculado por

$$\Delta = t_c \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Exemplo: na determinação da rotação óptica por intermédio de um polarímetro, obteve-se $N=10$, $\alpha=20.049^\circ$ e $S=0.020^\circ$

Da tabela de valores de t_c obtém-se $t_c(v=9, 95\%)=2.26$

$$\Delta = 2.26 \times 0.020 / \sqrt{10} = 0.014^\circ$$

$$\alpha = 20.049^\circ \pm 0.014^\circ$$

Deve-se salientar que o tratamento estatístico pode não significar absolutamente nada face a erros sistemáticos, servindo apenas para indicar a precisão do método de medição.

1.5.3 - Propagação de erros

Foi efectuada uma experiência: foram feitas leituras directas (pesos, volumes, temperaturas, etc) e foram estimadas incertezas em todas elas, quer por dados estatísticos, quer por experiência anterior. Com o recurso a equações é calculado um resultado final F. Qual a incerteza neste resultado?

Considerem-se x, y, z, \dots as grandezas directamente medidas e independentes. As suas incertezas, na forma de intervalos de confiança de 95%, são designadas respectivamente por $\Delta(x), \Delta(y), \Delta(z), \dots$

Sendo $F = f(x, y, z, \dots)$ e considerando que os erros nas variáveis independentes se distribuem aleatoriamente é conveniente usar a seguinte equação para estimar a incerteza da variável dependente em termos do intervalo de confiança:

$$\Delta^2(F) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \Delta^2(x) + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \Delta^2(y) + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 \Delta^2(z)$$

Alguns exemplos em equações habituais:

1. $F = ax \pm by \pm cz$

$$\Delta^2(F) = a^2\Delta^2(x) + b^2\Delta^2(y) + c^2\Delta^2(z)$$

2. $F = axyz$ (ou axy/z ou ax/yz ou a/xyz)

$$\frac{\Delta^2(F)}{F^2} = \frac{\Delta^2(x)}{x^2} + \frac{\Delta^2(y)}{y^2} + \frac{\Delta^2(z)}{z^2}$$

3. $F = ax^n$

$$\frac{\Delta^2(F)}{F^2} = n^2 \cdot \frac{\Delta^2(x)}{x^2}$$

EXEMPLO:

Para a equação $F = \frac{V}{L \cdot m} a$

e respectiva tabela de valores e incertezas

	V(cm³)	L (dm)	m (g)	a (°)
valor	25.00	2.000	1.7160	20.950
incerteza Δ	0.02	0.002	0.0003	0.016

$$F = 25.00 / (2.000 \times 1.7160) \times 20.950 = 152.61 \text{ } ^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}^{-1}$$

$$\frac{\Delta^2(F)}{F^2} = \frac{\Delta^2(V)}{V^2} + \frac{\Delta^2(L)}{L^2} + \frac{\Delta^2(m)}{m^2} + \frac{\Delta^2(a)}{a^2}$$

$$\frac{\Delta^2(F)}{152.61^2} = \frac{0.02^2}{25.00^2} + \frac{0.002^2}{2.000^2} + \frac{0.0003^2}{1.7160^2} + \frac{0.016^2}{20.950^2}$$

$$\Delta^2(F) = 0.0524 \Rightarrow \Delta(F) = 0.23 \text{ } ^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}^{-1}$$

$$F = 152.61 \pm 0.23 \text{ } ^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}^{-1}$$



1.6 - UMA PEQUENA HISTÓRIA

Um professor recebeu uma amostra de um produto orgânico cristalino necessário para uma determinada experiência. Este composto era opticamente activo (dextrógiro). Sentindo necessidade de garantir que o produto não estava contaminado com isómeros ópticos (levógiros), o que diminuiria o poder rotatório, decidiu chamar um aluno e pediu-lhe que determinasse o poder rotatório específico a 25°C, e com luz D de sódio, com o polarímetro mais preciso que havia no laboratório.

No dia seguinte regressou o aluno com os resultados no seu livro de registos. Neste anotara que tinha ajustado o banho termostático (entre 24.8 e 25.3 °C), seguidamente pesara 1.5220 g da amostra (que tinha ficado num exsiccador durante a noite) e dissolvera-a em água destilada, tendo acertado cuidadosamente o volume da solução a 25.00 mL num balão volumétrico (teve até o cuidado de efectuar o acerto do traço do balão à temperatura de 20°C).

Seguidamente encheu com cuidado o tubo do polarímetro (20.00 cm), obtendo os seguintes valores para a rotação óptica (teve o cuidado de obter a extinção com aproximação por ambos os lados):

a (°)	desvio
+20.04	-0.004
+20.07	+0.026
+20.05	+0.006
(+20.09)	rejeitado
+20.04	-0.004
+20.02	-0.024
+20.04	-0.004
+20.03	-0.014
+20.06	+0.016
+20.05	+0.006

$$\alpha = +20.044^\circ \quad \sum \text{desvios}^2 = 0.001824$$

$$S = \sqrt{\frac{0.001824}{9-1}} = 0.015^\circ$$

O valor de t de *student* a 95% e oito graus de liberdade é de 2.31

$$\Delta = 2.31 \times 0.015 / \sqrt{9} = 0.012^\circ$$

Este valor significa que se o aluno repetisse a experiência muitas vezes, o valor médio de α não diferia de 20.044° mais do que 0.012° em 95% das vezes.

Usando a fórmula para o poder rotatório específico:

$$[\alpha] = \frac{V}{L \cdot m} \alpha$$

em que V é o volume de solução (cm^3), L o comprimento do tubo do polarímetro (dm), m é a massa do soluto (g).

$$[\alpha]_D^{25} = 25.00 / (2.000 \times 1.5220) \times (+20.044) = +164.62 \text{ }^\circ\text{dm}^{-1} (\text{g cm}^{-3})^{-1}$$

Pela teoria de propagação dos erros o aluno determinou que a incerteza no valor de $[\alpha]_D^{25}$ era de $\pm 0.22 \text{ }^\circ\text{dm}^{-1} (\text{g cm}^{-3})^{-1}$

Quando o professor viu o resultado apresentado pelo aluno de $+164.62 \pm 0.22$ deu um salto da cadeira! Este valor excedia o mencionado na literatura (+152.70) em 11.92 ou seja 50 vezes o erro experimental. Este valor ridículo apenas poderia significar que um grave erro experimental tinha ocorrido (a menos que o valor da literatura estivesse errado, o que era pouco de acreditar).

Após ter verificado os cálculos (que estavam correctos) o professor perguntou porque motivo tinha sido desprezado o valor de +20.09. "Porque me pareceu distanciado dos

outros" - respondeu o aluno. Verificaram, então, que recorrendo ao teste Q aquele valor não podia ser rejeitado (verifique).

Deslocaram-se ao laboratório e o professor verificou que na balança analítica os números estavam um pouco apagados principalmente o 6. Será que o aluno ao pesar 1.5220 g não terá cometido um erro e que na realidade não seriam 1.6220 g? O aluno não soube responder.

O professor pediu, então, ao aluno que descrevesse todo o procedimento experimental. A dada altura disse -"Alto, então não se liga também a bomba de circulação?" - "Qual bomba de circulação?"- perguntou o aluno. Concluíram que apesar do banho termostático estar a 25°C a solução dentro do polarímetro não estava. "E o aparelho foi acertado no zero com água destilada?"- voltou a perguntar o professor. -"Para quê?"- admirou-se o aluno.

Conclusão: depois de tantas dúvidas sobre o resultado experimental tão "cuidadosamente" obtido pelo aluno seria necessário voltar a repetir toda a experiência ☹, mas procedendo correctamente.

Exercício

- Elabore uma lista dos erros cometidos pelo aluno classificando-os.



BIBLIOGRAFIA

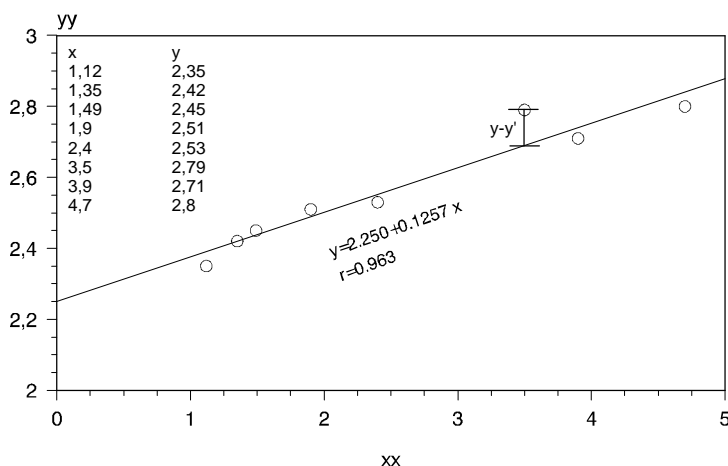
SHOEMAKER, D.P., et al, (1989) in *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Chemistry Series, 5ª edição.

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

1.7 - AJUSTE DE UM CONJUNTO DE PONTOS EXPERIMENTAIS POR UMA RECTA: O método dos mínimos quadrados.

Será necessário frequentemente calcular a equação da recta que estatisticamente melhor representa um determinado conjunto x_i, y_i de valores experimentais. Nessa recta, genericamente designada pela equação $y = a + bx$, os coeficientes a (ordenada na origem) e b (declive) são determinados segundo um processo matemático denominado *método dos mínimos quadrados*.

A origem do nome deve-se ao facto da função objectivo consistir na *minimização do somatório do quadrado dos resíduos entre os valores experimentais e os calculados pela equação de ajuste*. Esta definição é melhor compreendida graficamente:



A tradução matemática da função objectivo pode ser:

$$S(a, b) = \min \left[\sum_{i=1}^n (a + bx_i - y_i)^2 \right]$$

O mínimo de uma função é normalmente obtido derivando e igualando a zero. Como S é uma função de a e b devem-se aplicar derivadas parciais:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 0$$

Obtém-se um sistema de duas equações a duas incógnitas (a e b) que pode ser resolvido. A solução é:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

Pode ainda ser calculada uma outra grandeza, denominada *coeficiente de correlação*, que fornece uma indicação sobre a validade do ajuste efectuado. O seu valor absoluto deverá estar próximo de 1.

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}}$$



Os cálculos manuais dos valores de a, b e r são demorados e trabalhosos. Felizmente muitas máquinas de calcular e programas de computador (EXCEL e Microcal Origin) estão preparados para o seu cálculo.

Exercício: Aplique as equações na situação do gráfico anterior, tentando obter os resultados apresentados.

1.8 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA DENSIDADE DE UM LÍQUIDO

Ao longo das aulas práticas de química-física, por várias vezes, será necessário determinar experimentalmente a densidade de um líquido. Para tal é conveniente o recurso a um picnómetro de líquidos. Este deverá ser escrupulosamente limpo, passado por acetona e seco, após o que é pesado (p_0). A seguir é completamente cheio de água destilada e colocado num banho termostático à temperatura pretendida durante 10-15 minutos. É limpo por fora cuidadosamente e pesado na mesma balança (p_1). Por fim é cheio com o líquido em estudo e colocado no banho termostático, sendo pesado no final (p_2).

A densidade do líquido será dada pela equação (demonstre):

$$\rho_{liq} = \frac{p_2 - p_0}{p_1 - p_0} \cdot \rho_{H_2O}$$

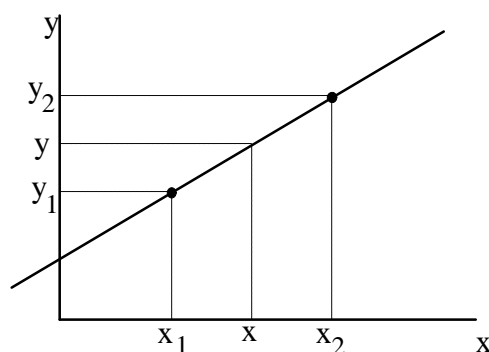
A densidade da água, ρ_{H_2O} , à temperatura desejada poderá ser vista numa tabela (ver na última página), ou no Handbook of Chemistry and Physics.

1.9 INTERPOLAÇÕES

São normalmente referidas várias formas de efectuar interpolações, principalmente no caso de interpolações lineares. Todas estas, porém, se baseiam na bem conhecida equação da recta definida por dois pontos:

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1)$$

A interpretação gráfica aplicada às interpolações é extremamente simples:



TRABALHO PRÁTICO Nº 1

DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR DE UM LÍQUIDO VOLÁTIL PELO MÉTODO DA DENSIDADE DE VAPOR

1. INTRODUÇÃO

Para um gás perfeito, é válida a relação:

$$P V = n R T \quad (1)$$

e como

$$n = m / M \quad (2)$$

em que m é a massa do gás e M o seu peso molecular, resulta a equação:

$$M = m R T / P V \quad (3)$$

expressão que nos permite, através de uma experiência muito simples, determinar o peso molecular de um líquido que se volatiliza dentro de um recipiente de volume conhecido, e a uma dada temperatura e pressão.

Para líquidos mais voláteis que a água é conveniente usar um banho de água destilada em ebulição, permitindo assim uma temperatura estável. A pressão a usar na experiência é a pressão atmosférica do local.

2. MATERIAL

1 pipeta graduada de 5 cm³

1 Erlenmeyer de 125 cm³ com boca esmerilada e respectiva rolha de vidro

1 copo de 1 000 cm³

1 carrinho de linhas de coser


3 folhas de papel de alumínio (aprox. 7 x 7 cm)

1 termómetro 0-200 °C ± 1 °C

balança de laboratório sensível ao miligrama

1 suporte com 2 garras


1 placa de aquecimento

líquidos voláteis para estudo (por exemplo metanol, acetona ou clorofórmio) ou amostra desconhecida (cuidado com a proximidade de chamas) .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 - Limpe e seque muito bem o Erlenmeyer; pese-o numa balança sensível ao miligrama.

2 - Determine o seu volume: encha-o completamente com água (registre a temperatura desta) e volte a pesar. Recorrendo a uma tabela de densidades da água calcule o seu volume. Repita o ensaio 6 vezes. Calcule a média dos volumes obtidos e o intervalo de confiança a 95%.

- 3 - Entretanto, coloque cerca de 800 cm³ de água destilada no copo, ponha este em cima da placa de aquecimento e, com o auxílio de uma garra própria, ajuste o termómetro por forma a facilitar a leitura.
- 4 - Volte a secar bem o Erlenmeyer; neste coloque 4 cm³ do líquido em estudo, cubra com a folha de alumínio e nesta faça um pequeno furo (quase invisível) - porquê?; ate com a linha. Segure o conjunto com a segunda garra.
- 5 - Quando a água do banho estiver em ebulição , imerja o Erlenmeyer até ao colo. Verifique a saída de um gás pelo orifício do papel de alumínio que termina quando todo o líquido vaporizar. Nesse momento registre a temperatura de ebulição da água e a pressão barométrica.
- 6 - Remova o Erlenmeyer e coloque-o a arrefecer em banho de gelo. Ao fim de 3 minutos verifique a existência de condensado no fundo do Erlenmeyer.
- 7 - Remova a linha e o papel de alumínio e tape o Erlenmeyer com a rolha. Seque-o bem (por fora) e pese-o.
- 8 - Através da equação (3), determine o peso molecular da substância em estudo.
- 9 - Repita o ensaio com a mesma substância, pelo menos três vezes.
- 10 - Calcule a incerteza no valor do peso molecular determinado a partir da incerteza nos valores de m , T , P , e V (consulte o assistente em caso de dúvida).

4. QUESTIONÁRIO

Perguntas para responder no caderno antes de realizar o trabalho:

- 1 - Porque motivo se devem efectuar pelo menos três ensaios? Qual a vantagem que poderá haver em efectuar mais ensaios?
- 2 - O que são propriedades reduzidas? Enuncie o *princípio dos estados correspondentes* e explique a sua utilidade.
- 3 - Qual o significado físico dos coeficientes de *van der Waals*.

Perguntas para responder após a realização do trabalho:

- 4 - Para uma experiência à escolha aplique os resultados obtidos na equação de *van der Waals* e calcule o peso molecular. Os coeficientes de *van der Waals* podem ser obtidos directamente numa tabela (última página destes trabalhos) ou a partir das propriedades críticas (consulte o assistente). Comente os resultados, comparando os resultados obtidos pelas duas equações e indicando o motivo das diferenças verificadas.
- 5 - Deduza a relação entre a pressão, p , e a densidade, ρ , de um gás perfeito de massa molar M . Confirme graficamente, com os seguintes dados, que o éter dimetilico a 25°C tem um comportamento de gás perfeito a pressões baixas e determine a sua massa molar, M . (sugestão: represente graficamente ρ vs p ; o declive desta representação gráfica relaciona-se com M – conforme a dedução feita anteriormente).

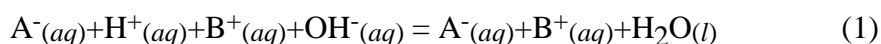
p (torr)	91.74	188.98	277.3	452.8	639.3	760.0
ρ (g dm ⁻³)	0.225	0.456	0.664	1.062	1.468	1.734

5. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P. W.,(1999) *Físico-Química*, Vol.1, LTC, 6ª ed., pág.11-36

TRABALHO PRÁTICO Nº 2**DETERMINAÇÃO DO CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO****1. INTRODUÇÃO:**

Em meio aquoso, os ácidos e as bases fortes estão totalmente dissociados. Nestes casos, a entalpia de reacção entre um ácido e uma base (calor de neutralização) é numericamente igual ao de formação da água, a partir dos seus iões:



Nesta equação, os reagentes efectivos são os iões H^{+} e OH^{-} e o produto efectivo da reacção é a água. Assim, podemos escrever apenas:



em que ΔH°_{298} representa o calor de neutralização à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atm.

Se numa reacção ácido-base, um dos reagentes (ou ambos) não estiver completamente dissociado - ácido ou base fraca - o calor de reacção medido é menor. A diferença representa o calor de dissociação do ou dos electrólitos fracos presentes.

Nesta experiência vamos usar um calorímetro (o que nos permite isolar termicamente o sistema a estudar) constituído por um vaso de *Dewar* rolhado (neste caso uma garrafa termos), provido de um termómetro.

Considerem-se duas soluções, uma de uma base (dentro do calorímetro e à temperatura T_1), outra de um ácido (à temperatura T_2) que se verte para dentro do calorímetro (à temperatura T_1). A solução resultante ficará a uma temperatura T_3 , devido ao calor libertado na reacção ácido-base. Como parte do calor de reacção é absorvido pelo calorímetro, é necessário conhecer a sua capacidade calorífica C_{cal} .

Como os calores de diluição são muito menores que os de neutralização, e porque vamos usar soluções pouco concentradas, podemos tomar como valor da capacidade calorífica das soluções o da água. Podemos assim determinar a capacidade calorífica do calorímetro, com base na própria definição de capacidade calorífica.

Se no calorímetro estiver uma massa m_1 de água, à temperatura T_1 , e sobre esta colocarmos uma massa m_2 de água, à temperatura T_2 , a determinação da temperatura final de equilíbrio, T_3 , e um balanço entálpico permitem determinar a capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal} :

$$\int_{T_1}^{T_3} m_1 c_p dT + \int_{T_2}^{T_3} m_2 c_p dT + \int_{T_1}^{T_3} C_{cal} dT = 0 \quad (3)$$

em que c_p é a capacidade calorífica da água a pressão constante ($4184 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Uma vez que as variações de temperatura são pequenas, as capacidades caloríficas são aproximadamente constantes, resultando na equação integrada:

$$m_1 c_p (T_3 - T_1) + m_2 c_p (T_3 - T_2) + C_{cal} (T_3 - T_1) = 0 \quad (4)$$

Supõe-se também que C_{cal} não varia nos intervalos de temperatura usados.

Material necessário:

- . 1 frasco de Dewar com cerca de 600 mL
- . 1 termómetro de 0 a 50°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) (de preferência digital)
- . 2 copos de 600 mL
- . 1 copo de 200 mL
- . 1 pipeta de Pasteur
- . gelo de água desionizada
- . balança de laboratório sensível ao centígrama
- . frasco de recolha de água destilada

Reagentes:

- NaOH 0,2 M
- HCl 1,2 M
- CH₃COOH 1,2 M

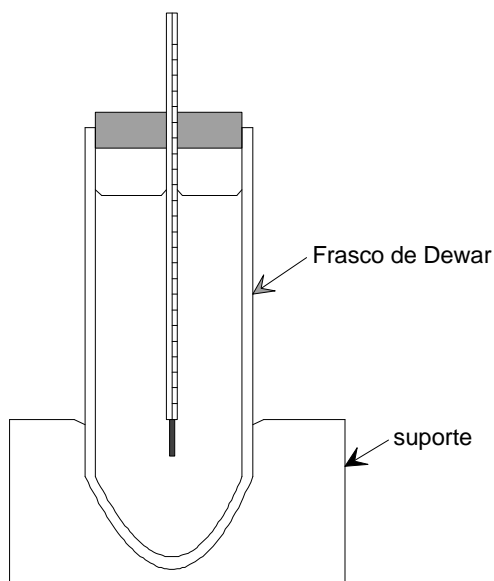


Fig. 1 - Frasco de *Dewar* para determinação de calores de reacção.

Nota: na prática, as variações de temperatura não são fáceis de determinar com precisão sendo necessário acompanhar a evolução dos seus valores a intervalos de tempo regulares. Após algum tempo, estabelece-se o equilíbrio térmico no sistema, não se verificando alterações da temperatura ao longo do tempo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- 1 - Num copo de 500 mL coloque gelo e complete-o com água desionizada. Deixe arrefecer.
- 2 - Lave o frasco de *Dewar* e monte o calorímetro como indicado na figura 1. Pese 400,00 g de água destilada (à temperatura ambiente) e coloque-a dentro do calorímetro. Agite devagar e, de 20 em 20 segundos, efectue uma leitura no termómetro nele instalado, registando os valores, até estabilizar.
- 3- Agite a mistura de água e gelo referida em 1, lave um copo de 200 mL com essa água e pese 100,00 g (sem gelo). Com o mesmo termómetro usado em 2, meça a temperatura da água fria e logo a seguir verta-a para o calorímetro.
- 4- Agite devagar e anote a temperatura a cada 20 s até estabilizar durante três leituras consecutivas.
- 5- Vaze o calorímetro (para o frasco de recolha de água destilada) e repita as operações. Através da equação (2) calcule a capacidade calorífica do calorímetro. Se obtiver resultados discordantes (diferença de C_{cal} superior a 20%) realize um terceiro ensaio (consulte o assistente).

Determinação do calor de neutralização:

- 1- Escorra bem o calorímetro;
- 2- Lance neste 500,00 g da solução de hidróxido de sódio 0,2 M;
- 3- Agite com cuidado e vá lendo os valores da temperatura a cada minuto até obter um valor constante.
- 4- Entretanto pese 100,00 g da solução de HCl 1,2 M, e com o mesmo termómetro (lavado) determine a sua temperatura. Logo a seguir lance-a rapidamente (mas com cuidado!) no interior do calorímetro.
- 5- Tape-o, comece imediatamente a agitação e uma série de leituras do valor da temperatura a intervalos de 20 s até estabilizar.

6- Vaze o calorímetro e repita as operações. Determine o calor de neutralização para os dois ensaios. Se os valores forem discordantes (diferença de ΔH superior a 5%) efectue um terceiro ensaio (consulte o assistente).

7- Depois de lavar muito bem o calorímetro, repita as operações usando, desta vez, a solução de ácido acético em vez da de ácido clorídrico. Determine o calor de reacção ácido-base (para os dois ensaios) e repita o procedimento se necessário (consulte o assistente).

8- Determine qual o reagente limitante* e calcule os calores de reacção por mole. Compare os valores obtidos com o tabelado e comente possíveis causas de desvio.

* Os reagentes utilizados (NaOH, HCl e CH_3COOH) apenas podem ser preparados com molaridade aproximada. Para obter evitar erros sistemáticos, estas soluções deverão ser tituladas. A solução de NaOH pode ser padronizada com ftalato de potássio e hidrogénio (fig. 2).

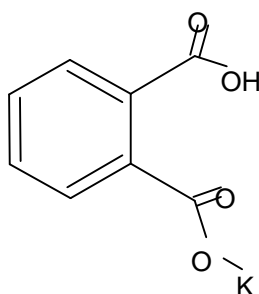


Fig. 2 – Fórmula de estrutura do ftalato de potássio e hidrogénio.

Material:

- ftalato de potássio e hidrogénio
- fenolftaleína
- 1 bureta
- 1 pipeta de 10 mL
- 1 pipeta de 5 mL
- 1 erlenmeyer
- 1 balão de 100 mL
- 1 copo de 50 mL

Devem ser preparados 100 mL de solução de ftalato de potássio e hidrogénio, aproximadamente 0,2 M, mas de molaridade rigorosamente conhecida (apresente os cálculos ao assistente). Meça 10,00 mL (pipeta volumétrica) da solução para um erlenmeyer, adicione 10 mL (proveta) de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína. Titule com a solução de NaOH até mudança de cor (com uma só gota). Registe as cores observadas e o volume gasto com a precisão adequada. Repita o procedimento até obter resultados concordantes. Calcule o título da solução de NaOH. Com a solução de NaOH, titule as soluções de HCl (use apenas 5,00 mL deste ácido) e CH_3COOH (use apenas 5,00 mL deste ácido). Apresente os resultados ao assistente.

Antes de iniciar o trabalho experimental, responda às seguintes questões:

1. ΔH é uma função de estado. O que são funções de estado? Dê exemplos de outras.
2. Porque motivo ΔH°_{298} (equação 2) é negativo?

3. Escreva a equação de formação de $\text{H}_2\text{O}(l)$ a partir de $\text{H}_2(g)$ e $\text{O}_2(g)$ e consulte o livro recomendado para obter a respectiva entalpia de formação. Porque motivo difere de $-55,9 \text{ kJmol}^{-1}$?

4. Defina capacidade calorífica a pressão constante, c_p , e a volume constante, c_v ?

5. Reescreva o balanço entálpico da equação (4) se c_p for função da temperatura, por exemplo de acordo com a expressão

$$c_p = A T^2 + B T + C \quad \text{em que } A, B \text{ e } C \text{ são constantes empíricas.}$$

6. Reescreva o balanço entálpico da equação (4) no caso de ocorrer a reacção da equação (2).

7. Qual o peso molecular do ftalato de potássio e hidrogénio.

8. Quanto terá de pesar de ftalato de potássio e hidrogénio para preparar 100 mL de solução a 0,200 M?

Complete o trabalho respondendo à seguinte questão:

Um habitante da Lapónia pretende cozinhar peixe. Pegou num tacho de alumínio de 0,96 kg e encheu-o com 2,13 kg de gelo a -15°C . Qual a quantidade de calor necessária para levar a água à ebulição. Qual a potência necessária se pretender demorar 8 minutos para ferver a água.

Sugestão: consulte os livros recomendados para obter as expressões das capacidades caloríficas do gelo, da água líquida e do alumínio. Obtenha igualmente a entalpia de fusão da água.

3. BIBLIOGRAFIA:

BUENO, W.A. e Degève, Leo, *Manual de Laboratório de Química-Física*.

SHOEMAKER, D. P., *et al*, (1989) *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Chemistry Series, 5ª edição.

4. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P. W.,(1999) *Físico-Química*, Vol 1, LTC, 6ª ed., pág.52-64

TRABALHO PRÁTICO Nº 3**ESTUDO DE UM SISTEMA EUTÉTICO SIMPLES: Sn-Pb****1. INTRODUÇÃO:**

A uma pressão atmosférica constante, uma substância sólida pura funde a uma temperatura bem determinada, T_f , característica dessa substância. Essa temperatura de fusão mantém-se constante durante o intervalo de tempo necessário ao fornecimento de calor suficiente para fundir toda a massa de substância que se está a aquecer (fig. 1 a).

Quando se aquece uma mistura (fig. 1 b), há um valor de temperatura para o qual se inicia a fusão, a temperatura de início de fusão, de amolecimento, ou de degelo (T_d); a uma temperatura mais elevada toda a massa da mistura atinge o estado líquido; essa é a temperatura de fusão da mistura (T_f).

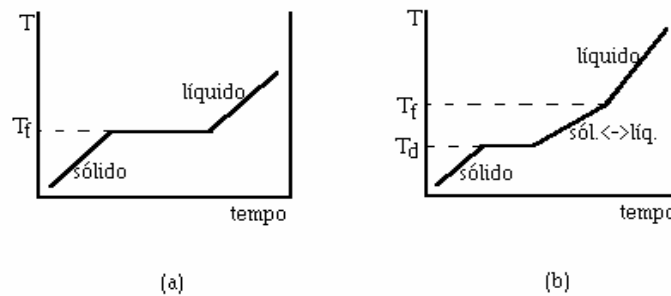


Figura 1

Denomina-se sistema binário uma mistura de duas substâncias puras em quaisquer proporções. Num sistema destes, qualquer mistura tem ponto de fusão menor, pelo menos, que o ponto de fusão mais alto das substâncias puras que o compõem. Variando as proporções das substâncias puras pode atingir-se uma dada mistura a que corresponda o valor mínimo de todos os pontos de fusão do sistema. Se, para esta mistura, o ponto de degelo e o ponto de fusão forem iguais, como se de uma substância pura se tratasse, ela é uma mistura *eutética* (do grego *eu* (bem) e *tekein* (fundir), que funde bem).

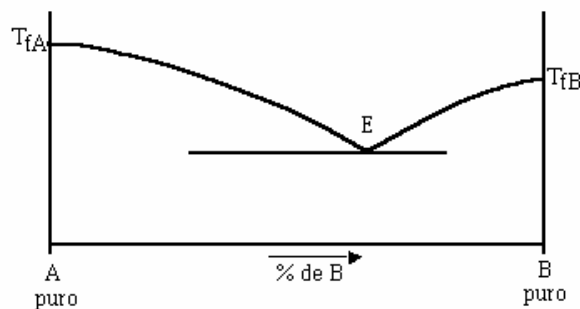


Figura 2

Se, para um sistema deste tipo, constituirmos uma série de misturas em proporções diferentes das substâncias puras A e B, e determinarmos as temperaturas de degelo e de fusão de cada uma delas, poderemos estabelecer um gráfico do tipo do da figura 2, denominado diagrama de equilíbrio de estado sólido-líquido de um sistema binário. Neste diagrama, T_{fA} é a temperatura de fusão da substância A pura, T_{fB} a temperatura de fusão da substância B pura e as coordenadas do ponto E dão-nos a temperatura de fusão da mistura eutética (T_{fE}) (a ordenada) e o teor de substância B nessa mistura (a abcissa).

Na figura 3 está representado o diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema Sn-Pb, apenas em termos qualitativos. Este é um sistema em que os componentes são só parcialmente solúveis no estado sólido mas totalmente solúveis no estado líquido.

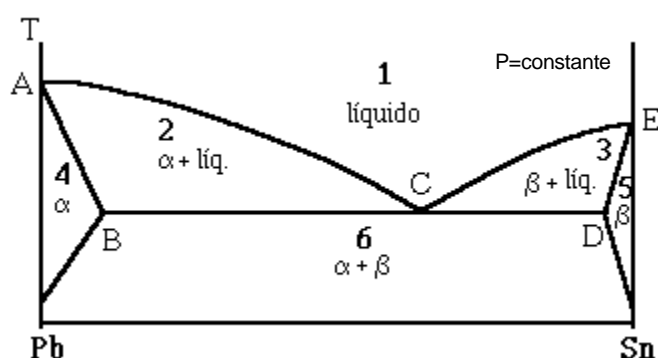


Figura 3

Como em qualquer outro diagrama de estado sólido-líquido deste tipo, à linha ACE chama-se linha *líquidus*, e é o lugar geométrico de todos os pontos de fusão do sistema. Qualquer mistura Sn-Pb a uma temperatura situada acima dessa linha está sempre no estado líquido.

À linha ABCDE chama-se linha *solidus*, e é o lugar geométrico de todos os pontos de degelo do sistema. Qualquer mistura a uma temperatura abaixo dessa linha está sempre no estado sólido.

É de notar que todas as misturas cujas composições se situam entre as abcissas de B e D têm o seu ponto de amolecimento ou de degelo igual.

Então, na área 1 encontraremos sempre líquido; nas áreas 2 e 3 encontraremos líquidos e sólidos cujas composições estão em equilíbrio; nas áreas 4 e 5, que não serão utilizadas neste trabalho, encontraremos sempre soluções sólidas; em 4, α que corresponde a uma solução de Sn em excesso de Pb, e em 5, β , solução de Pb em excesso de Sn; na área 6

existirão sempre misturas das duas soluções sólidas α e β com composições e em proporções que dependem dos teores dos componentes na liga e da temperatura a que ela se encontra.

Do que acima está, é fácil ver que os pontos A e E são, respectivamente, os pontos de fusão do Pb e do Sn e que ao ponto C, chamado ponto eutético do sistema, corresponde à mistura eutética (abscissa de C) que se comporta na fusão como uma substância pura, uma vez que os seus pontos de degelo e de fusão se situam à mesma temperatura (ordenada de C).

2. MATERIAL

- Tubos capilares abertos em ambas as extremidades
- Pinça
- Estilete metálico
- Bico de Bunsen
- Aparelho de determinação de pontos de fusão
- Secador de cabelo
- Etiquetas
- glicerol (1,2,3-propanotriol) ou glicerina
- Quatro amostras de ligas Sn-Pb (numeradas de 1 a 4)

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL


3.1 - São fornecidas quatro amostras de ligas Sn-Pb numeradas de 1 a 4, sendo a composição de uma delas a da mistura eutética e a das restantes três as seguintes, em percentagem (p/p):

Amostra	1	2	3	4
Sn(%)	60	75	45	85
Pb(%)	40	25	55	15

3.2 - Irá determinar, para cada uma delas, o ponto de fusão (T_f) (eventualmente também poderá determinar o ponto de amolecimento (ou de degelo) (T_d), mas a observação é difícil).

3.3 - Usando o aparelho adequado e as técnicas a seguir indicadas, e procurando na tabela própria do Handbook of Chemistry and Physics os pontos de fusão do estanho e do chumbo, procure estabelecer, em papel milimétrico, a linha *liquidus* e a parte da linha *solidus* que lhe seja possível do diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema Sn-Pb.

3.4 - Execução prática:

3.4.1 – Peça ao assistente uma explicação sobre o modo de funcionamento do aparelho de pontos de fusão. Ligue o aparelho, programe um patamar de base de 175°C e uma rampa de 2°C/min e aguarde . Quando o aparelho atingir o patamar irá ouvir um sinal sonoro.

3.4.2 – Introduza os capilares abertos no frasco contendo o glicerol (1,2,3-propanotriol) e encha-os até cerca de metade do seu comprimento.

3.4.3 - Usando a chama do bico de Bunsen a cerca de 1,5 cm da sua base e introduzindo nela o comprimento de tubo mínimo indispensável (entre 1 a 1,5 mm) da extremidade mais afastada do glicerol, feche cada um dos tubos, mantendo uma rotação do capilar. Esta operação estará realizada logo que, na extremidade do tubo que está a ser aquecida, se forme uma região alaranjada com um aspecto de pérola e nitidamente diferente da restante zona quente do tubo. Depois de fechado, deixe arrefecer o tubo ao ar durante cerca de 15 s.

3.4.4 - Tome um destes tubos e, usando a pinça, introduza-lhe um filamento de uma das ligas pela extremidade aberta. Tenha o cuidado de marcar o tubo ou de o dispor na bancada de modo a não o confundir com outro tubo contendo outra liga.

NOTA: Utiliza-se o glicerol com o fim de proteger o estanho da oxidação ao ar durante o aquecimento, o que dificultaria a observação do ponto de fusão.

3.4.5 - Segurando um tubo entre o polegar e o indicador, sacuda até que o glicerol e o filamento da liga que ele contém encostem ao fundo. Proceda do mesmo modo para todos os tubos.


3.4.6 - Durante o tempo de realização das operações 3.4.2 a 3.4.5, a temperatura indicada pelo termómetro do aparelho de determinação de pontos de fusão terá atingido os 175°C. Carregue no botão de início por forma ao aparelho iniciar a rampa de 2°C/min.

3.4.7 Num dos três furos do porta-tubos do aparelho introduza um tubo contendo uma das ligas tendo o cuidado de o empurrar até encostar ao fundo do receptáculo. Sugere-se-lhe que comece pela liga 1, deixando para último a liga 4.

3.4.8 - Olhando pela lupa e rodando esta, foque o sistema de modo a ver com nitidez o filamento da liga. Se a lupa embaciar terá de retirar a amostra e esperar até ver com nitidez. Habitualmente isto deve-se ao facto do tubo capilar não estar bem fechado e perder glicerol.

3.4.9 - Com a subida da temperatura, note a formação de zonas angulosas à superfície da liga (que são cristais da fase menos fusível dela) zonas essas que apresentam um brilho metálico menos nítido que as zonas curvas da mesma superfície. Note também movimentos de contracção do filamento, tendendo a forma dele a aproximar-se lentamente da forma esférica. A velocidade destas alterações não é uniforme e elas sucedem-se tanto mais rapidamente quanto mais perto se está do ponto de fusão. Ao atingir-se este, e quase instantaneamente, a amostra toma a forma esférica. Nesse momento leia e anote a temperatura e carregue no botão correspondente por forma ao aparelho arrefecer até ao patamar previamente definido.

3.4.10 - Retire o tubo porta-amostra, não se esquecendo que, do lado fechado, ele está à temperatura de fusão da amostra: **NÃO SE QUEIME!**

Deixe arrefecer a câmara de fusão  e, logo que esta atinja o patamar repita os procedimentos anteriores com as restantes amostras.

3.4.11 - Colocando sucessivamente cada um dos restantes tubos no porta tubos do aparelho, determine, realizando as mesmas operações, o ponto de fusão de cada uma das amostras. Nota: as amostras com uma elevada percentagem de Pb deverão fundir a temperaturas mais elevadas. Poderá, nestes casos, definir um patamar mais elevado, na ordem dos 240°C, ou efectuar um varrimento rápido com uma amostra de teste.

3.4.12 - Consulte o Handbook of Chemistry and Physics e obtenha os pontos de fusão para o estanho e para o chumbo puros. Com base nos dados obtidos, desenhe a parte do diagrama que é possível obter. Sugere-se-lhe que gradue o eixo das composições em unidades de percentagem (p/p) de Sn e que atente na forma geral das linhas *liquidus* e *solidus* do diagrama qualitativo que lhe é fornecido.

3.4.13 - Determine graficamente a composição ponderal (p/p) da mistura eutética do sistema Sn-Pb e, a partir desse valor, exprima-a em termos da **fracção molar** de estanho.

4. TRABALHO ESCRITO

Realize um pequeno trabalho (máximo de 3 páginas) em que aprofunde os seus conhecimentos sobre diagramas de fase, respondendo nomeadamente às seguintes questões (consulte as leituras recomendadas):

1 - Estabeleça as diferenças entre solução sólida intersticial e solução sólida substitucional. Em que condições predomina cada uma delas. Dê exemplos de sistemas reais.

2 - Noutros diagramas de fase, para além dos pontos eutéticos poderão existir pontos monotéticos e peritéticos. Esclareça o seu significado e dê exemplos de sistemas reais onde se verificam estes pontos.

5. BIBLIOGRAFIA

LENCART e SILVA, F., (1988) *Estanho*; UTAD, Vila Real - Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica

BARRY, B. T. K.; THWAITES, C. J.,(1983) *Tin and its Alloys and Compounds*, John Wiley & Sons

6. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W.,(1999) *Físico-Química*, Vol. 1, LTC 6ª ed., pág. 150-170

SMITH, W. F.,(1996), *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, McGraw-Hill, 3ª ed. pág. 435-480

TRABALHO PRÁTICO Nº 4

DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA $T-x$ PARA UM SISTEMA DE LÍQUIDOS IMISCÍVEIS: FENOL-ÁGUA

1. INTRODUÇÃO

Os líquidos são, em bastantes casos, miscíveis em todas as proporções, mas há certos pares para os quais a solubilidade de cada líquido no outro é limitada.

Usualmente a solubilidade mútua aumenta com a temperatura, havendo portanto aproximação das linhas de solubilidade e, eventualmente, estas podem encontrar-se a uma temperatura crítica, acima da qual há miscibilidade total. Noutros casos, os dois líquidos tornam-se mais miscíveis quando a temperatura baixa, podendo, nestes casos, haver uma temperatura crítica abaixo da qual os líquidos são miscíveis em todas as proporções.

O sistema fenol-água tem um comportamento do primeiro tipo: há um ponto limite superior que, ocorrendo a uma temperatura inferior à do ponto de ebulição de ambos os constituintes, é facilmente observável.

Neste trabalho pretende-se efectuar o traçado das linhas de solubilidade do sistema fenol-água e determinar o ponto crítico ou ponto limite. Para isso, preparam-se várias misturas em proporções variáveis e determina-se, para cada mistura, a temperatura mínima a que existe apenas uma fase.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material e Reagentes

- 1 agitador magnético, com aquecimento eléctrico regulável e suporte
- 1 termómetro com escala de 0 a 100°C \pm 0,1°C (preferencialmente digital, para uma leitura rápida)
- 2 agitadores magnéticos
- 1 copo de 500 cm³
- 1 tubo de ensaio, de diâmetro suficiente (pelo menos 2 cm)
- 1 bureta de 25 mL (com suporte e funil)
- 1 funil de sólidos
- Fenol
- Água destilada e desionizada

2.2 Execução

No tubo de ensaio, pesar 8,00 g de fenol ao qual se junta 5,00 mL de água destilada, medidos rigorosamente com uma bureta.

Nota: Deve ter cuidado em não tocar o fenol, dado que este produz queimaduras dolorosas na pele. Use luvas e óculos.

Coloque o agitador magnético dentro do tubo, segure este com uma garra e coloque-o no banho-maria ainda frio. Ligue a agitação e o aquecimento, por forma a que, por volta dos 50°C, o aumento de temperatura seja da ordem de 1°C/min.

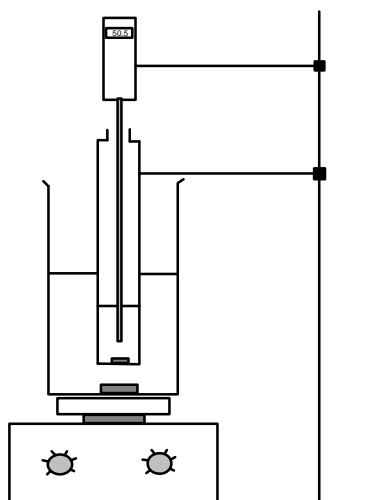


Fig. 1 – Esquema da montagem a realizar

Registe a temperatura no momento em que a amostra se tornar transparente, devido à formação de uma única fase.

Desligue o aquecimento e deixe arrefecer lentamente com agitação constante até que reapareça a opalescência. Registrar a nova temperatura, que não deve diferir da primeira em mais de 0,5°C. Se diferir repetir as operações.

Realize novo ensaio diluindo a solução no interior do tubo por adição de 1,00 mL de água destilada.

Repita as determinações para várias misturas preparadas por sucessivas diluições. Recomenda-se a realização de 5 diluições por adição de 1,00 mL de água destilada, 4 diluições de 2,00 mL, e, finalmente, tantas vezes 4,00 mL quantas o tubo comportar. Controle o tempo total de realização do trabalho.

3. CÁLCULOS

Calcule, para cada mistura, o volume total de água presente e a percentagem, em massa de fenol, na mistura. Considere que a densidade da água é de $1,0 \text{ g cm}^{-3}$.

Com os dados preencha o seguinte quadro:

Nº exp.	massa de fenol	Água adicionada	massa total de água (g)	% em massa de fenol	T_1	T_2	$T_{\text{médio}}$
1	8,00	5,00	5,0	61,5			
2							

Com os valores obtidos trace, em papel milimétrico e com escalas convenientes, o diagrama $T-x$ para o sistema estudado.

A partir do diagrama anterior, determine as coordenadas do ponto crítico.

4. QUESTIONÁRIO

- 1 - Qual a composição de cada fase numa mistura com 32%(p/p) de fenol a 63°C ?
- 2 - Nas condições da pergunta anterior, qual a quantidade relativa de cada fase?
- 3 - Qual a equação que, para uma mistura binária, permite converter fracção mássica em fracção molar? Converta a percentagem ponderal do ponto crítico em percentagem molar.

5. BIBLIOGRAFIA

DANIELS & ALTERI, (1949) *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, pág. 129

LIVINGSTON, (1957) *Physico-Chemical Experiments*, MacMillan Company, 3ª ed., pág. 139

6. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W., (1999) *Físico-Química*, Vol. 1, LTC 6ª ed., pág. 150-170

TRABALHO PRÁTICO Nº 5**1. ESTABELECIMENTO DO DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES****1.1 - INTRODUÇÃO**

O número de graus de liberdade de um sistema é dado pela regra das fases:

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

em que f representa o número de variáveis intensivas do sistema (que não dependem da quantidade de substância) que se podem fazer variar, no equilíbrio, sem fazer variar o número de fases (p) presentes, num sistema com c componentes.

Seja um sistema de dois componentes (A e B) e uma só fase. Assim $c=2$ componentes e $p=1$ fase, resultando $f=3$. Podemos variar independentemente a pressão P , a temperatura T e a composição x_B (fracção molar do componente B). Obtém-se assim um gráfico a três dimensões em que os eixos representam as variáveis intensivas P , T e x_B .

Se estiverem presentes duas fases em equilíbrio, por exemplo líquido e vapor, haverá quatro variáveis, sendo duas delas dependentes: as fracções molares de B no vapor (x_{BV}) e no líquido (x_{BL}) estão em equilíbrio entre si. Para cada fase, dados os valores de P e T , os seus valores limite serão x_{BV} e x_{BL} .

Considerando que a pressão a que o sistema está sujeito é constante (por exemplo a pressão atmosférica), então podemos representar o diagrama de equilíbrio no plano (figura 1):

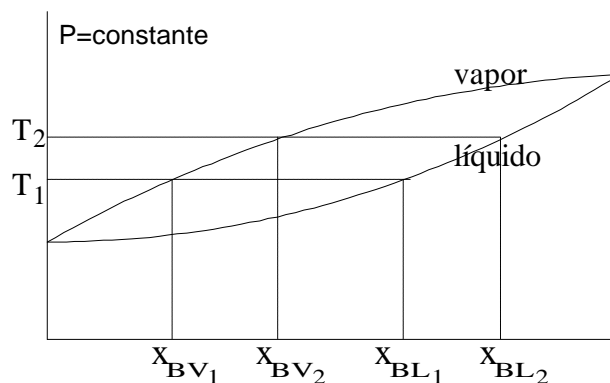


Fig. 1 - Diagrama de equilíbrio T, x para uma mistura binária ideal, a pressão constante

Outra alternativa consiste em considerar que a temperatura se mantém constante, resultando um diagrama com o aspecto da figura 3:

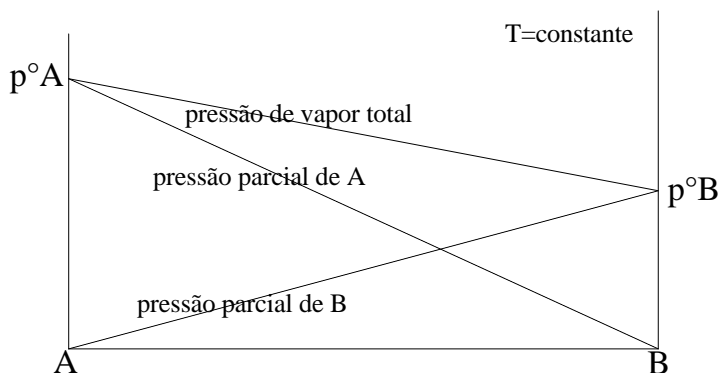


Fig. 2 - Diagrama de equilíbrio P, x para uma mistura binária ideal, a temperatura constante

Todos os diagramas representados pelas figuras 1 e 2 referem-se ao caso especial de misturas de dois componentes, formando **soluções ideais** em todas as proporções, ou seja obedecendo à **lei de Raoult**. Esta lei determina que, nas soluções ideais, a pressão de vapor de um dado componente da mistura, a uma temperatura determinada T , é proporcional à sua fracção molar no líquido:

$$P_B = x_B \cdot p^\circ_B \quad (2)$$

em que p°_B é a pressão de vapor de B puro à mesma temperatura.

Muito raramente um sistema binário obedece a esta lei!

Se, para uma dada temperatura, a pressão de vapor é mais elevada que a prevista, diz-se que o sistema tem um desvio positivo (fig. 3 a); no diagrama a pressão constante, a linha *líquidus* (lugar geométrico dos valores da temperatura em que qualquer mistura é sempre líquida) contém um mínimo (fig. 3 b).

Se, pelo contrário, a uma dada temperatura, a pressão de vapor da solução é mais baixa que a dada pela lei de Raoult (fig. 4 a), então diz-se que o sistema tem um desvio negativo; no diagrama a pressão constante a linha *líquidus* contém um máximo (fig. 4 b).

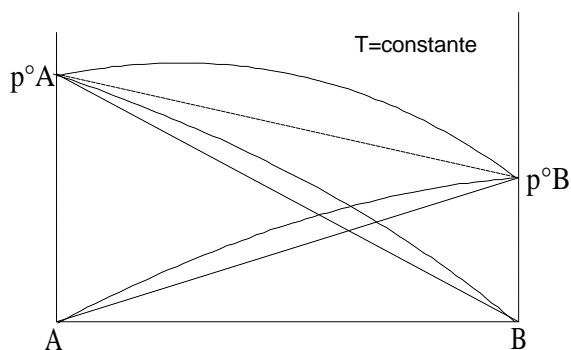


Figura 3 a)

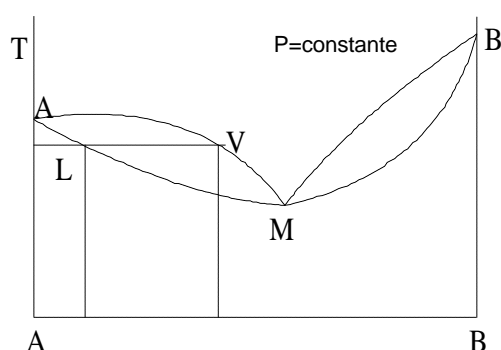


Figura 3 b)

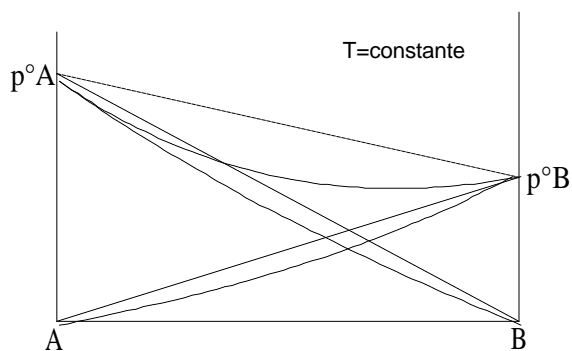


Figura 4 a)

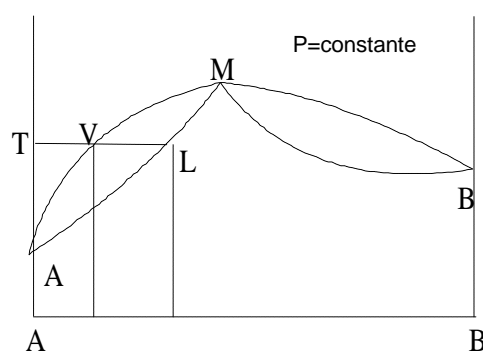


Figura 4 b)

1.2 - MATERIAL

- Aparelho de destilação de material de encaixe rápido com balão de 250 mL de duas tubuladuras
- 2 suportes verticais
- nozes e pinças
- 2 mesas elevadoras
- manta eléctrica de aquecimento
- termómetro de 0-100°C (0,1°C) (de preferência digital)
- 2 Erlenmeyer de 100 mL com rolha esmerilhada
- 3 frascos de 100 mL rotulados A, B e C
- proveta de 100 mL
- proveta de 250 mL
- 14 frascos porta-amostra com tampa roscada
- pipeta de Pasteur

- Propanona (Acetona)
- Triclorometano (Clorofórmio)

1.3 - NOTA SOBRE OS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A PRESSÃO CONSTANTE.

Estes diagramas são especialmente úteis no estudo da destilação, seja ela simples ou fraccionada.

O mecanismo da destilação simples de um sistema binário que obedeça à lei de Raoult pode ser compreendido com a ajuda da figura 1. Seja x_{BL1} a fracção molar do componente B na solução inicial; quando esta atinge o ponto de ebulição e se faz condensar a primeira porção de vapor formado, a gota de destilado obtida terá um teor em B dado pela

fracção molar do vapor x_{BV1} . Sendo este condensado mais rico em A do que o líquido que fica no balão, este será mais rico em B (x_{BL2}) que o líquido original; a próxima gota de condensado, x_{BV2} , será mais rica em B que a primeira. E, se se leva a destilação até ao fim, a última gota de destilado será, virtualmente, B puro.

Para separar os dois componentes A e B pelo processo da destilação simples, seria preciso uma série interminável de destilações sucessivas. Obtém-se o mesmo resultado numa só operação de destilação usando a *destilação fraccionada* ou a *destilação em coluna de pratos*, muito usadas nos processos industriais, nomeadamente na petroquímica.

Cada prato da coluna corresponde a um estado de equilíbrio líquido-vapor. Se, entre determinado par de pratos, realizarmos uma saída, obteremos o condensado correspondente ao equilíbrio existente nessa região da coluna.

Se houver um máximo ou um mínimo nas curvas os diagramas de equilíbrio a pressão constante (fig 3 b e 4 b), as composições do vapor e do resíduo não atingem A ou B puros mas sim a composição correspondente ao ponto de inflexão; uma mistura deste tipo destila sem mudar de composição (*i.e.*, por destilação não há separação dos componentes) e chama-se mistura azeotrópica ou AZEÓTROPO (que poderá ser de máximo ou de mínimo).

Este tipo de misturas tem muita importância em Tecnologia Química, sendo, por vezes úteis (caso da solução aquosa de HCl), outras vezes prejudicial (como no caso da mistura de 95% de etanol e 5% de água que nos impede de preparar etanol absoluto por destilação de soluções diluídas de etanol e água).

1.4 - DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.4.1 - Método

Podem estabelecer-se diagramas de equilíbrio líquido-vapor a pressão constante a partir de dados obtidos durante uma destilação simples, tomando amostras dos sucessivos condensados e dos resíduos que lhes correspondem, analisando-os posteriormente para lhes determinar os teores dos dois componentes.

Para cada amostra de destilado a temperatura a usar será a média das temperaturas em que se inicia e se finaliza a tomada da amostra. Para o resíduo será tomado o valor da temperatura no momento em que se interrompe a destilação para se tomar a amostra.

As amostras serão analisadas por medição do seu índice de refração, usando um *refractómetro de Abbe*.

Usa-se um vulgar aparelho de destilação em que se prevê um balão de duas bocas. As amostras serão recolhidas em pequenos frascos.

Nota: a destilação não deverá ser nem demasiado rápida, nem demasiado lenta, sendo aconselhável um ritmo de uma gota por segundo.

1.4.2 Técnica

- 1) Prepare 14 frascos para recolha das amostras; rotule-os 1V, 2V, ... e 1L, 2L, ... (V=vapor condensado ; L=resíduo líquido).
- 2) Lave o balão com um pouco de acetona e introduza-lhe três pedras de destilação.
- 3) Lance 100 mL (proveta) de acetona no balão e ligue o aquecimento (moderado). Determine o seu ponto de ebulição destilando uma pequena porção dela (p.e. = 56,3 °C a 760 mmHg). Desligue o aquecimento, baixe a manta, e deixe arrefecer cerca de 5°C. Use o frasco A para guardar a acetona destilada.
- 4) Adicione 10 mL de clorofórmio ao conteúdo do balão. Deixe entrar em ebulição e retire uma amostra do condensado, 1V, ao mesmo tempo que efectua a leitura do termómetro instalado. Caso haja alteração da temperatura entre o início e o fim da recolha, deverá usar a média dos valores inicial e final.
- 5) Desligue imediatamente o aquecimento, baixe a manta e verifique a temperatura; registre a **temperatura mais elevada** observada como sendo a temperatura de ebulição do resíduo líquido. Esta não deverá diferir em mais de 0,5°C da temperatura medida em 4).
- 6) Deixe a temperatura descer cerca de 5 °C (para não respirar os vapores do clorofórmio em ebulição), retire a rolha da abertura auxiliar e, com uma pipeta de Pasteur, retire uma amostra para o frasco 1L.
- 7) Adicione ao balão 10 mL de clorofórmio (ou 20 mL do frasco de Resíduos – defenda o ambiente poupando reagentes!!!). Volte a retomar a destilação para um Erlenmeyer. Deixe a temperatura estabilizar e recolha amostras do condensado e do resíduo para os frascos 2V e 2L, respectivamente, anotando a temperatura, tal como efectuou nos pontos 4) a 6).

8) Retome a destilação até que a temperatura seja superior em 5 °C ao ponto de ebulição da acetona que determinou em 3). Tome novas amostras de T, 3V e 3L seguindo o processo anterior.

9) Meça 35 mL de acetona e 65 mL de clorofórmio para o balão (ou 70 mL do frasco de Resíduos + 30 mL de clorofórmio). Retome a destilação até 6°C acima do ponto de ebulição da acetona determinado em 3). Tome novas amostras de T, 4V e 4L, seguindo o processo habitual.

Guarde o destilado do Erlenmeyer no frasco rotulado como B.

10) Retome a destilação e deixe-a decorrer até que o valor da temperatura de ebulição não varie significativamente (atenção: no balão deverão estar pelo menos 25 mL de líquido, caso contrário ocorrerá sobreaquecimento). Tome novas amostras de T, 5V e 5L pelo processo habitual.

NOTA: se o ponto de ebulição não se mantiver aproximadamente constante, tome nota desse facto.

11) Retire o resíduo do balão, junte-o ao destilado e coloque-o no frasco rotulado como C.

12) Passe duas vezes o balão por clorofórmio, escorrendo-o bem e deitando os resíduos para o frasco rotulado como “Resíduos CLOROFÓRMIO+ACETONA”.

13) Introduza no balão 60 mL de clorofórmio e determine o seu ponto de ebulição (61,7 °C a 760 mmHg), tal como efectuado em 3).

14) Deixe o balão arrefecer. Junte o destilado obtido em 13) ao conteúdo do balão. Complete com 10 mL de acetona do frasco A (ou com 20 mL do frasco de Resíduos).

15) Coloque esta mistura no balão e retome a destilação. Quando a temperatura de ebulição da mistura for superior em 2°C à temperatura de ebulição do clorofórmio determinada em 13), tire amostras de T, 6V e 6L.

16) Adicione ao balão o conteúdo do frasco rotulado como C. Retome a destilação e, quando o resíduo apresentar um ponto de ebulição constante, tome amostras de T, 7V e 7L (atenção ao volume do resíduo).

17) As concentrações das amostras recolhidas (1V...e 1L...) serão posteriormente determinadas por refractometria. Se essa análise não for feita imediatamente deve guardar os frascos porta-amostras no frigorífico.

1.5 - RELATÓRIO (sugestões)

Elabore **uma tabela** com os valores lidos da temperatura e do índice de refração das várias amostras. Complete-a calculando as respectivas concentrações através da equação (3) da secção 2.4 deste trabalho.

Com base nesses resultados elabore um diagrama de equilíbrio a pressão constante, para o sistema em estudo. Na figura 5 apresenta-se um esboço do diagrama que aparece na literatura (Foust). Repare que, neste caso, o diagrama está elaborado em função da fracção molar de acetona. Compare este diagrama com o que obteve, indicando as causas possíveis dos desvios.

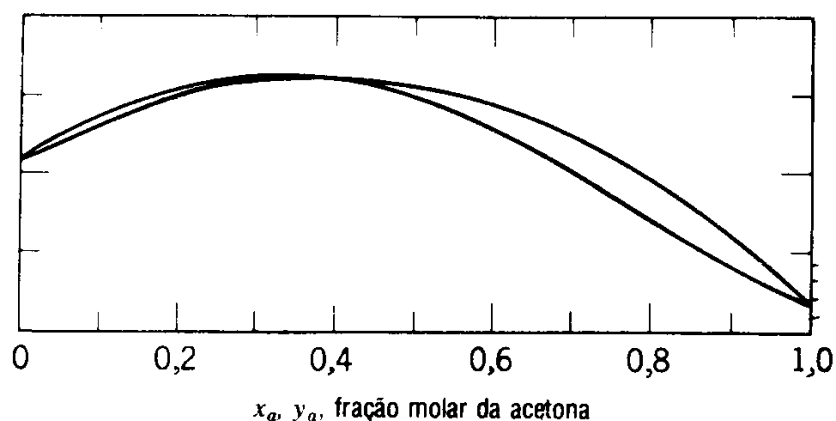


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema acetona – clorofórmio (Foust)

1.6 QUESTIONÁRIO

- 1 - Porque motivo os valores da temperatura de ebulição determinados para os componentes puros não correspondem ao tabelado. Lembre-se que estamos em Vila Real com a altitude de 400 m. Relacione este facto com a forma da curva de pressão de vapor de uma substância em função da temperatura.
- 2 - Escreva a equação de Clausius-Clapeyron e mostre como pode ser aplicada à previsão do ponto de ebulição de uma substância pura. Aplique ao caso da água, calculando a temperatura de ebulição para a pressão de 0,922 atm (pressão atmosférica habitual na Guarda), considerando que $\Delta H_{\text{vap}}(373 \text{ K}) = +40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 3- Explique o que sucede nos pontos 10) e 16) da parte experimental para que a temperatura de ebulição da mistura se mantenha constante.
- 4 – Numa destilação descontínua quais as diferenças de comportamento entre uma destilação simples dum mistura binária que forme um azeótropo de mínimo e uma mistura que forme um azeótropo de máximo? Interprete graficamente estes processos.
- 5 - Porque motivo o álcool etílico é vendido comercialmente a 95% de pureza?

2. DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES POR MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE REFRACÇÃO USANDO O REFRACTÓMETRO DE ABBE

2.1 - INTRODUÇÃO

A base do método usado é a lei que rege o desvio sofrido por um raio luminoso ao passar de um dado meio refringente para outro:

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \quad (1)$$

em que n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios atravessados pela luz e θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de refração, respectivamente.

O *refractómetro de Abbe* está construído de modo a que o raio de luz incidente, emergindo de um prisma de índice de refração n_1 , atinge a superfície de separação dos dois meios segundo uma direcção que corresponde ao ângulo limite, a partir do qual só há reflexão: esse ângulo é fixo e corresponde a θ_1 . Por outro lado, o aparelho é calibrado com a utilização de um corpo de cuja substância se conhece o índice de refração. Ao fazer esta calibração, e dada a posição do ângulo limite em que entra a luz no sistema estamos a colocar o aparelho em condições de nos dar o valor de:

$$n_2 = n_1 \text{ sen } \theta_1 / \text{ sen } \theta_2 \quad (2)$$

quando rodamos o sistema óptico de um ângulo θ_2 , o que vai colocar o raio emergente na direcção do eixo óptico da ocular.

A graduação da escala que permite determinar o valor do ângulo correspondente a essa rotação não está feita em graus de arco, mas já no valor do índice de refração. Isto é, a construção do aparelho e a calibração que dele fazemos permitem que o aparelho faça o cálculo indicado na equação (2).

2.2 - CALIBRAÇÃO DO REFRACTÓMETRO (apenas se tal for necessário. Consulte o assistente)

1 - Ligue o banho termostático e deixe que se estabeleça o equilíbrio térmico no refractómetro a 25°C.

2 - Foque a ocular de forma a não haver acomodação visual.

3 - Abra o prisma e coloque na sua face polida 2 gotas da solução de 1-bromonaftaleno fornecida com o aparelho.

4 - Coloque sobre essa face do prisma a face polida do bloco de vidro que acompanha o aparelho e que tem, na face oposta, gravado o índice de refração do conjunto.

5 - Rode o cilindro graduado de modo a que o retículo vertical coincida com o valor do índice de refração gravado no bloco de vidro. Nessa posição da escala, a linha de separação claro/escuro no visor superior deve passar exactamente pelo ponto de cruzamento das linhas oblíquas do retículo.

6 - Se tal não acontecer, desaperte a tampa de protecção do parafuso de calibração (situado no lado direito do aparelho, imediatamente acima do primeiro cilindro de regulação) e, com a chave de fendas fornecida com o aparelho, rode o parafuso de modo a obter a coincidência acima referida.

7 - Feito isso, volte a colocar a tampa de protecção. Retire o bloco de vidro, limpe-o bem com um lenço de papel, bem como a face do prisma. Arrume convenientemente o material usado.

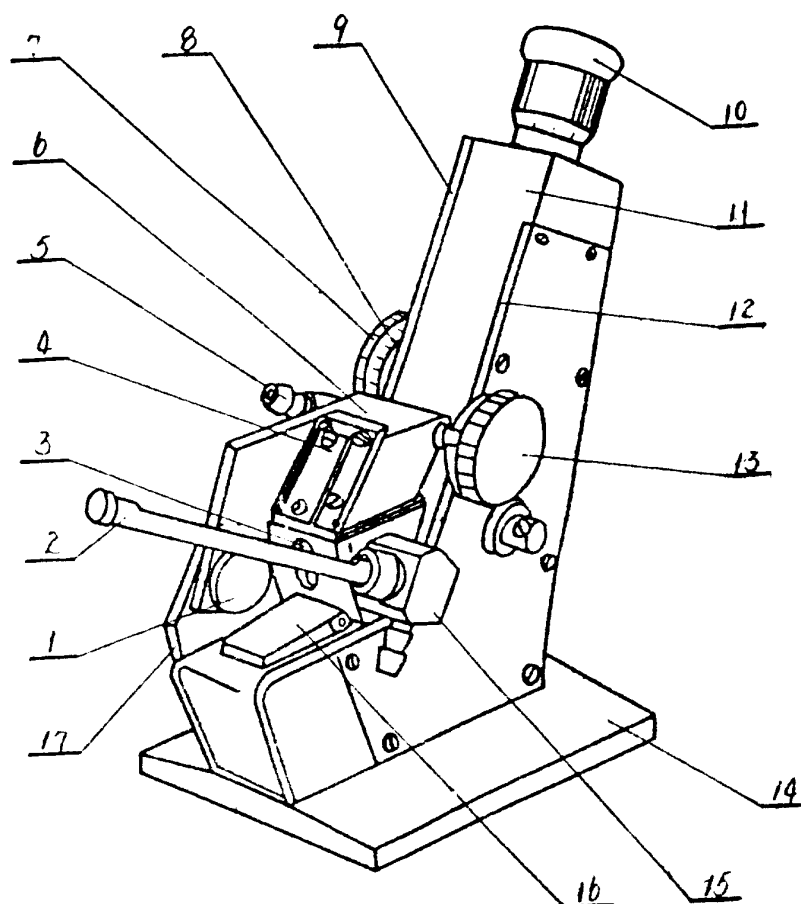


Figura 6 – Esquema do refractómetro

2.3 - DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO

Tratando-se de amostras de líquidos transparentes ou translúcidos, abra o prisma, coloque algumas gotas do líquido a ensaiar sobre a face polida do prisma, feche-o e fixe-o usando o cilindro à esquerda do aparelho.

A camada líquida deve ser uniforme e não conter bolhas de ar. Abra o guarda luz (4) e feche o espelho (16). Rode o botão (17) até se ver a linha de separação dos campos claro escuro e, com o botão (7), elimine as zonas coradas à volta daquela linha.

Usando novamente o botão (17), coloque essa linha fronteira exactamente no cruzamento das linhas do retículo. O índice de refração pode, então, ser lido na escala inferior.

2.4 - DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE MISTURAS ACETONA-CLOROFÓRMIO

Usando a técnica descrita e a equação de calibração, determine as concentrações das misturas de acetona-clorofórmio que obteve durante a realização da primeira parte do trabalho nas condições que lhe permitam determinar o diagrama de equilíbrio líquido-vapor pedido naquele trabalho.

A equação de calibração que correlaciona a fracção molar de clorofórmio com o índice de refração da mistura é a seguinte:

$$x_{\text{CHCl}_3} = 878,77 - 2324,902 n + 1236,566 n^2 \quad (3)$$

3 - BIBLIOGRAFIA

SHOEMAKER, D.P. et al, (1989) *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill

FOUST, et al, *Princípios das Operações Unitárias*, Guanabara Dois, 2ª ed.

4 - LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W.,(1999) *Físico-Química*, Vol. 1, LTC 6ª ed., pág. 11-36, 63-85, 108-127, 150-170.

TRABALHO PRÁTICO Nº 6

DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL E DO PARÁCOR DE ALGUNS LÍQUIDOS

I. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Os líquidos exibem múltiplas características que nos ajudam a entender a sua natureza fornecendo informações directas sobre as forças existentes entre as partículas que os constituem. Considere-se o vazamento de um pequeno volume de líquido sobre uma superfície sólida plana. Facilmente se observa que o líquido tende a depositar-se sob a forma de gotas. Esta propriedade resulta da desigualdade das forças intermoleculares que se estabelecem no seio e à superfície do líquido, verificando-se que, enquanto as moléculas do interior se encontram completamente rodeadas por outras moléculas, as situadas à superfície são apenas atraídas pelas moléculas que as cercam na superfície do líquido e no seu interior (ver Figura 1).

Uma molécula no interior do líquido está assim sujeita a forças intermoleculares cuja resultante é nula, pois o campo de forças é aproximadamente simétrico em todas as direcções. A resultante das forças que actuam numa molécula situada à superfície é dirigida para o interior, razão pela qual todas as superfícies líquidas na ausência de forças externas tendem a contrair-se para a área mínima. As gotas tendem assim a adoptar a forma esférica, uma vez que esta é a forma conducente a uma menor área superficial.

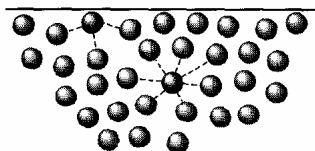


Figura 1 - Moléculas de um líquido no interior e à superfície deste

Tensão superficial

Em 1805 Thomas Young chegou à conclusão que as propriedades mecânicas da superfície de um líquido em contacto com o seu vapor se podem relacionar com as de uma membrana hipotética esticada à superfície. Verificou também que um aumento da área superficial exige a realização de trabalho para vencer as forças intermoleculares do líquido, dado que as moléculas são obrigadas a deslocar-se do interior para a superfície.

Deste modo a energia de Gibbs à superfície do líquido é maior do que no seu interior. O acréscimo de energia que as moléculas possuem por unidade de área designa-se por *energia superficial*, γ . Em termos dimensionais γ é uma tensão que actua paralelamente à superfície e se designa por **tensão superficial**. A tensão superficial de um líquido, γ_L , é pois a resistência que o líquido oferece ao aumento da sua área superficial.

Como seria de esperar, os líquidos possuindo forças intermoleculares relativamente elevadas, tais como os constituídos por moléculas polares, têm em geral tensões superficiais elevadas.

Tabela I - Tensão superficial de substâncias puras a 25 °C ($\text{Nm}^{-1} \times 10^4$)
 W. J. Moore, *Physical Chemistry*", 5th ed, Longman, London (1972)

isopentano	137.2	iodeto de etilo	299.0
éter etílico	171.0	benzeno	288.6
n-hexano	184.3	tetracloro de carbono	266.6
brometo de etilo	241.6	água	727.5

Tensão interfacial

Num sistema constituído por duas fases, α e β , as moléculas pertencentes à zona de contacto interactuam com moléculas de ambas as fases. A região tridimensional de contacto toma o nome de *interfase* ou *região interfacial*. O termo *interface* refere-se à superfície geométrica bidimensional aparente que separa as duas fases.

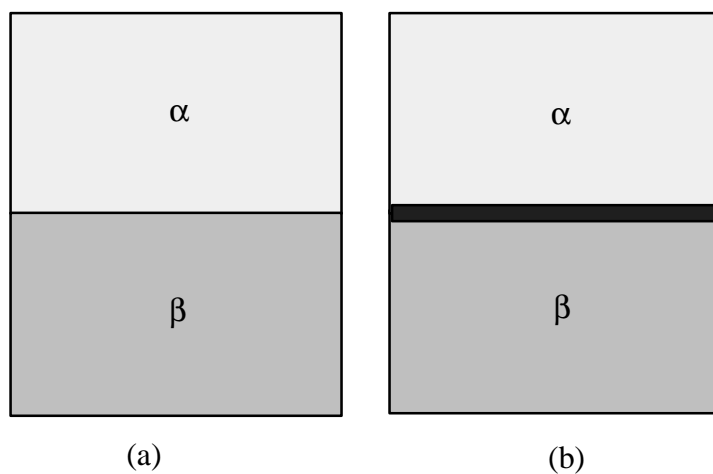


Figura 2 - Representação esquemática de um sistema bifásico
 (a) sem interfase (b) com interfase

À interface está associada uma tensão denominada **tensão interfacial**. O desequilíbrio de forças intermoleculares existente na interface líquido-gás e na interface sólido-gás é consideravelmente maior do que no caso de interfaces entre fases condensadas. Por conseguinte as tensões interfaciais para sistemas de dois líquidos ou de um sólido e um líquido são sempre menores que a maior das tensões superficiais.

A energia de adesão, $W_{\alpha\beta}$, entre duas fases α e β é expressa pela *equação de Dupré*:

$$W_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1)$$

γ_{α} - tensão superficial da fase α

γ_{β} - tensão superficial da fase β

$\gamma_{\alpha\beta}$ - tensão interfacial fase α -fase β

No caso particular de uma interface sólido-líquido (Figura 3) a expressão (1) toma a forma:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2)$$

γ_S - tensão superficial do sólido

γ_L - tensão superficial do líquido

γ_{SL} - tensão interfacial sólido-líquido

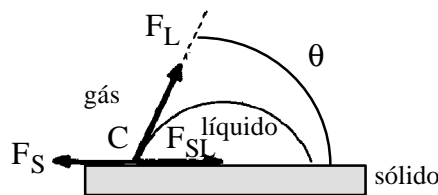


Figura 3 - Lamela de vidro na qual foi depositada uma gota de líquido de peso desprezável

Verifica-se que γ_L e γ_{SL} são muito difíceis de medir e que em geral $\gamma_S > \gamma_L$.

Como a condição de equilíbrio no ponto C é dada por

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (3)$$

e dado que $W_{LL} = 2\gamma_L$ obtém-se

$$W_{SL} = W_{LL} \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (4)$$

Dependendo do valor do ângulo θ , denominado *ângulo de contacto*, várias situações são possíveis (Figura 4):

$\theta = 0^\circ$	$W_{SL} = W_{LL}$	<i>o líquido molha completamente o sólido</i>
$0 < \theta < \pi/2$	$W_{LL}/2 < W_{SL} < W_{LL}$	<i>o líquido não molha totalmente o sólido</i>

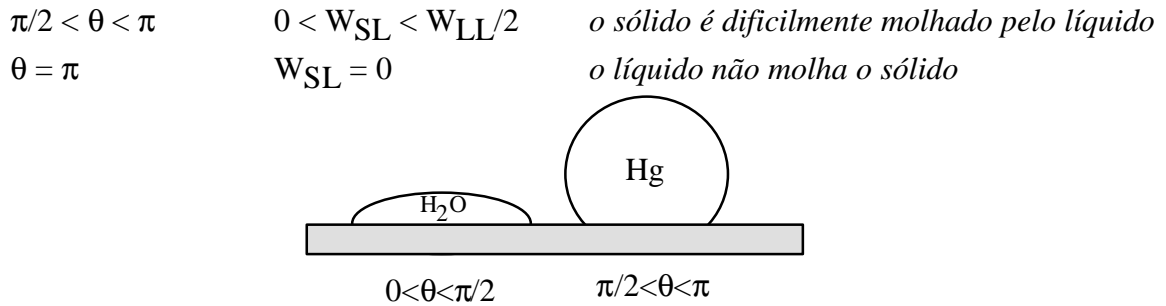


Figura 4 - Lamela de vidro na qual foram depositadas uma gota de água e uma gota de mercúrio

Equação de Laplace

As pequenas quantidades de um líquido depositam-se numa superfície plana sob a forma aproximada de calotes esféricas. Tal como foi referido, a existência da tensão superficial impede que o líquido se espalhe por toda a superfície plana num finíssimo filme, concentrando-se numa região limitada.

A hipótese de Young, segundo a qual o efeito da tensão superficial é equivalente ao de uma membrana esticada sobre a gota, corresponde à aplicação a todo o perímetro de assentamento da gota de uma força por unidade de comprimento igual à tensão superficial. Neste caso a tensão aplicada sobre a membrana que rodeia o líquido vai comprimir este contra a superfície plana, sendo a pressão exterior, P_{ext} , da gota menor do que a pressão no seu interior, P_{int} (Figura 5).

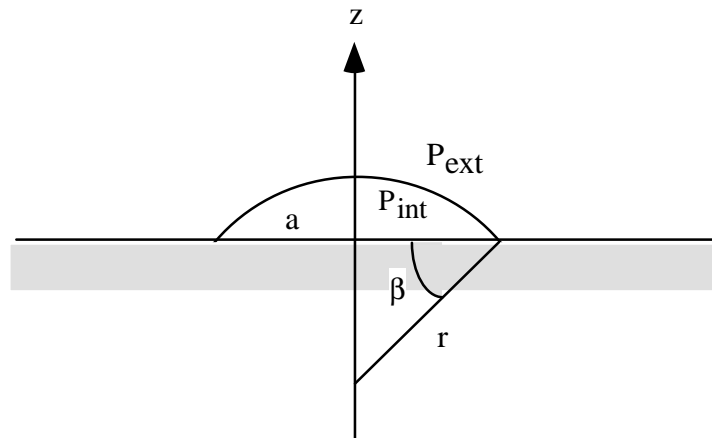


Figura 5 - Corte de uma gota depositada numa superfície plana

No equilíbrio a resultante, R_1 , das forças que se exercem devido à tensão superficial terá de ser igual à resultante, R_2 , devida à diferença de pressão $P_{int} - P_{ext}$.

$$R_1 = (2\pi a) \gamma \cos\beta = 2\pi \frac{a^2}{r} \gamma \quad (5)$$

$$R_2 = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) \pi a^2 \quad (6)$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

sendo r o raio da calote esférica. A equação (7), conhecida por *equação de Laplace*, explica o fenómeno da ascensão ou da depressão capilar, em que a diferença de pressão é compensada pela subida ou descida do líquido no capilar.

Ascensão capilar

Os líquidos polares exibem um fenómeno característico designado por **ascensão capilar** ou **capilaridade**. Corresponde à subida espontânea de um líquido pelo interior de um tubo estreito provocada pelo contacto entre a superfície do líquido e o sólido.

O efeito de capilaridade é produzido por dois tipos diferentes de forças intermoleculares: as *forças de coesão*, que se estabelecem entre as moléculas do líquido, e as *forças de adesão*, que têm lugar entre as moléculas do líquido e as do recipiente.

As forças de adesão estão presentes sempre que o recipiente com o qual o líquido está em contacto é constituído por uma substância possuindo ligações polares. A capacidade que a água tem de "molhar" o vidro deve-se a figurarem na constituição do vidro átomos de oxigénio possuindo uma carga parcial negativa que atrai o polo positivo das moléculas polares da água.

A água "sobe" nas paredes de um tubo capilar de vidro imediatamente após se estabelecer o contacto entre a superfície do líquido e a extremidade do tubo. A subida do líquido implica no entanto um aumento da área superficial da água, que é contrariado pelas forças coesivas, que tentam minimizar essa superfície. Devido a ser caracterizada pela existência de fortes forças coesivas e adesivas, a água sofre impulsão através do tubo capilar de vidro, subindo até atingir uma altura em que o peso da coluna de água contrabalança a tendência que esta tem de ser atraída pelas paredes do tubo. A forma côncava do menisco indica que na água as forças adesivas são superiores às forças coesivas. Isto significa que o ângulo de contacto varia na gama de 0 a 90° (ver Figura 6(a)).

Um líquido não polar conduz pelo contrário a um menisco convexo ($90 < \theta < 180^\circ$), em virtude das forças coesivas serem mais fortes que as forças de adesão (ver Figura 6(b)). É o caso do mercúrio, com um ângulo de contacto aproximadamente igual a 140° e que exhibe o fenómeno contrário, denominado **depressão capilar**.

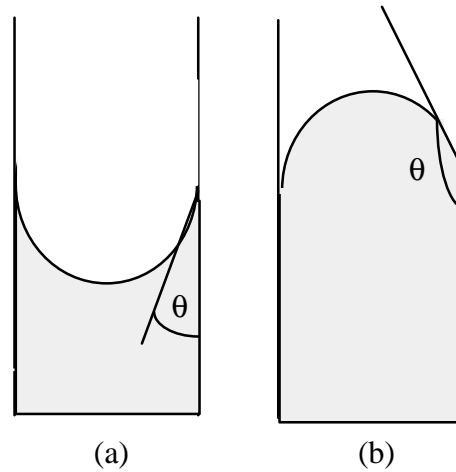


Figura 6 - Ângulos de contacto entre um líquido e um tubo capilar de vidro
 (a) menisco côncavo; (b) menisco convexo

O fenómeno da ascensão capilar dá origem a um método estático de determinação experimental da tensão superficial. Consiste essencialmente em medir directa ou indirectamente a diferença de pressão existente entre as duas fases após se ter atingido o equilíbrio interfacial.

Considere-se um tubo capilar de raio r , suficientemente pequeno para o menisco poder ser considerado um segmento de uma esfera de raio R (Figura 7). Nestas condições verifica-se a seguinte relação:

$$\cos \theta = \frac{r}{R} \quad (8)$$

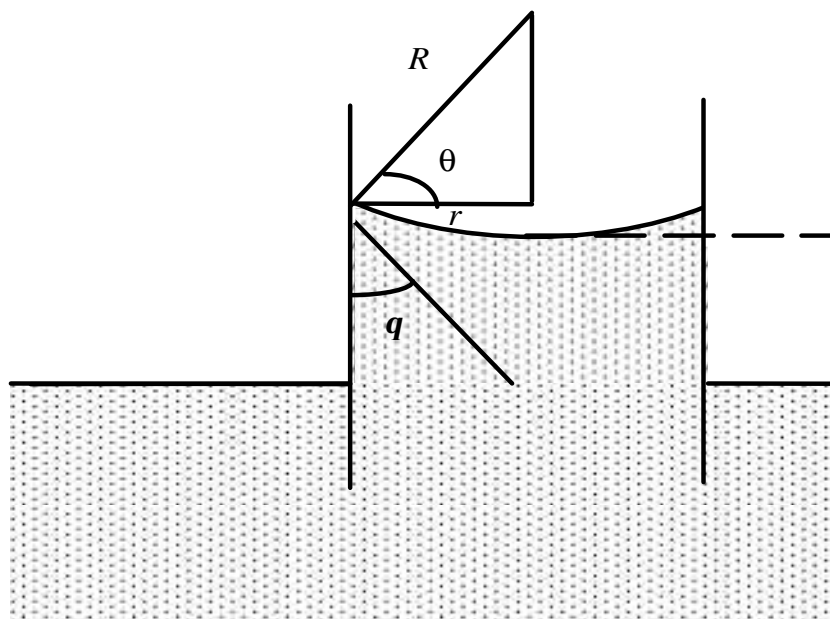


Figura 7 - Representação esquemática do fenómeno de ascensão capilar

A tensão superficial, que mantém o equilíbrio mecânico entre o líquido e o gás a pressões diferentes, está relacionada com o raio da esfera pela equação de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (9)$$

Se a altura da coluna de líquido for h , as massas específicas do líquido e do gás forem, respectivamente, ρ_L e ρ_G , e g for a aceleração da gravidade, então o peso da coluna será dado por:

$$\pi r^2(\rho_L - \rho_G)gh \quad (10)$$

pelo que a força por unidade de área que contrabalança a diferença de pressão é

$$(\rho_L - \rho_G)gh \quad (11)$$

a partir de (8), (9) e (11), obtém-se a expressão que permite calcular a tensão superficial:

$$\gamma = \frac{gh(\rho_L - \rho_G)r}{2 \cos\theta} \quad (12)$$

Esta expressão necessita uma correcção de modo a que o líquido acima da base do menisco seja igualmente tido em conta:

$$\gamma = \frac{g(\rho_L - \rho_G)r}{2 \cos\theta} \left(h + \frac{r}{3}\right) \quad (13)$$

Na maioria dos casos o ângulo de contacto é igual a 0° e o líquido molha completamente o vidro. Sendo o ângulo de contacto nulo e a interface de forma esférica, esta torna-se uma hemisfera e o raio R torna-se igual ao raio do tubo capilar, r .

O método tem a precisão de 2 em 10^4 .

Parácor

Sudgen verificou em 1924 que o seguinte quociente - a que chamou **Parácor** - era constante para cada composto numa larga gama de temperaturas:

$$P = \frac{g^{\frac{1}{4}}}{n_L - n_G} \quad (14)$$

γ - tensão superficial (dyne/cm)

n_L, n_G – quantidade de matéria específica do líquido e do gás (mol cm^{-3})

O valor do Parácor depende da constituição do composto em causa e do seu volume molecular. O Parácor é importante devido ao seu carácter aditivo, encontrando aplicação sobretudo em Química Orgânica, nomeadamente na atribuição de estruturas às moléculas.

Densidade e massa volúmica

A massa por unidade de volume designa-se por *massa volúmica*, representando-se por ρ e exprimindo-se em gcm^{-3} . Usam-se correntemente os sinónimos *massa específica* e *densidade absoluta*, sendo as unidades mais vulgarizadas gcm^{-3} e kgdm^{-3} .

A *densidade* (ou densidade relativa), que se representa por d , é uma grandeza adimensional, definida como o quociente da massa volúmica da substância em questão pela massa volúmica de uma substância de referência (água a 4°C).

Método do picnómetro

Trata-se de um método clássico bastante preciso (erros de 1 em 10^5), embora moroso, de medição da massa específica.

O picnómetro é um frasco de vidro concebido de tal forma que o seu volume pode ser calculado com grande precisão.

O princípio do método é muito simples. Consiste em calcular em primeiro lugar o volume do picnómetro. Para tal pesa-se este cheio de ar e cheio de um líquido (em geral a água) de massa volúmica conhecida. Pesa-se em seguida o picnómetro cheio com o líquido cuja massa específica se pretende determinar.

Antes de efectuar as pesagens com a água e com o líquido de massa específica desconhecida deve termostatar-se o picnómetro. Previamente à termostatização este deve ser cheio quase até ao traço, mas só se deve acertar rigorosamente o volume no momento da pesagem.

É de realçar que nos cálculos inerentes a este método se admite que o volume do picnómetro é o mesmo com o líquido e com a água, o que só será verdade se as medidas forem realizadas à mesma temperatura. Admite-se igualmente que a tara permanece constante ao longo das pesagens e ainda que a massa volúmica do ar é também constante.

Caso seja necessário obter uma precisão elevada, deverá proceder-se com alguns cuidados. Uma das principais causas de erro é a variação da massa da água adsorvida na superfície do picnómetro. Este efeito da humidade atmosférica pode ser estabilizado secando o picnómetro com papel absorvente e esperando alguns minutos antes de cada pesagem, por forma a que se atinja o equilíbrio.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Material

- 1 tubo capilar com 7,5 cm de comprimento
- 1 tubo de ensaio de 10 cm de comprimento e de diâmetro interno igual a 18 mm, munido de régua graduada em milímetros
- 1 rolha de cortiça com dois orifícios
- 1 pipeta de Pasteur e respectiva borracha
- 1 pêra de borracha
- 1 pompette
- 1 copo de 500 ml
- 1 placa de aquecimento
- 1 termómetro com escala de 0-30 °C
- 1 suporte
- 2 garras

Reagentes

- água destilada, H₂O
- solução 1M de ácido nítrico, HNO₃
- acetona, CH₃COCH₃
- propanol, CH₃CH₂CH₂OH
- metanol, CH₃OH
- etanol, CH₃CH₂OH

Técnica

- Mergulhe durante alguns minutos todo o material de vidro a utilizar na solução 1M de ácido nítrico e lave-o em seguida copiosamente com água destilada (NOTA: a obtenção de bons resultados depende da eficácia da lavagem efectuada).
- Seque em estufa a aproximadamente 60 °C o material de vidro que lavou.
- Realize a montagem indicada na Figura 8:
 - Posicione o tubo de ensaio no banho-maria a 25 °C.
 - Deite água destilada no tubo de ensaio.
 - Introduza o tubo capilar e a pipeta de Pasteur na rolha de cortiça e coloque esta no tubo de ensaio (NOTA: assegure-se de que o tubo capilar permanece na posição vertical e que cerca de 1 cm do seu comprimento se encontra mergulhado na água).
 - Adapte à pipeta de Pasteur a pompette.

- Prima a pompette a fim de permitir que o tubo capilar seja molhado pela água.
- Deixe o líquido subir até atingir o equilíbrio.
- Prima de novo a pompette e deixe o líquido repousar durante cerca de 15 minutos.
- Determine a altura que o líquido atinge no tubo capilar (NOTA: esta medida deve ser realizada entre a superfície externa do líquido e o menisco), permitindo que o menisco atinja alternadamente a sua posição final desde cima e desde baixo. Para provocar a subida do líquido no tubo capilar, substitua a pompette pela borracha de Pasteur .
- Repita quatro vezes cada leitura.
- Substitua a água destilada por cada um dos outros solventes fornecidos (acetona, propanol, metanol e etanol), procedendo da mesma maneira, dentro dos limites de tempo da aula.
- Determine a densidade dos líquidos estudados pelo método do picnómetro.

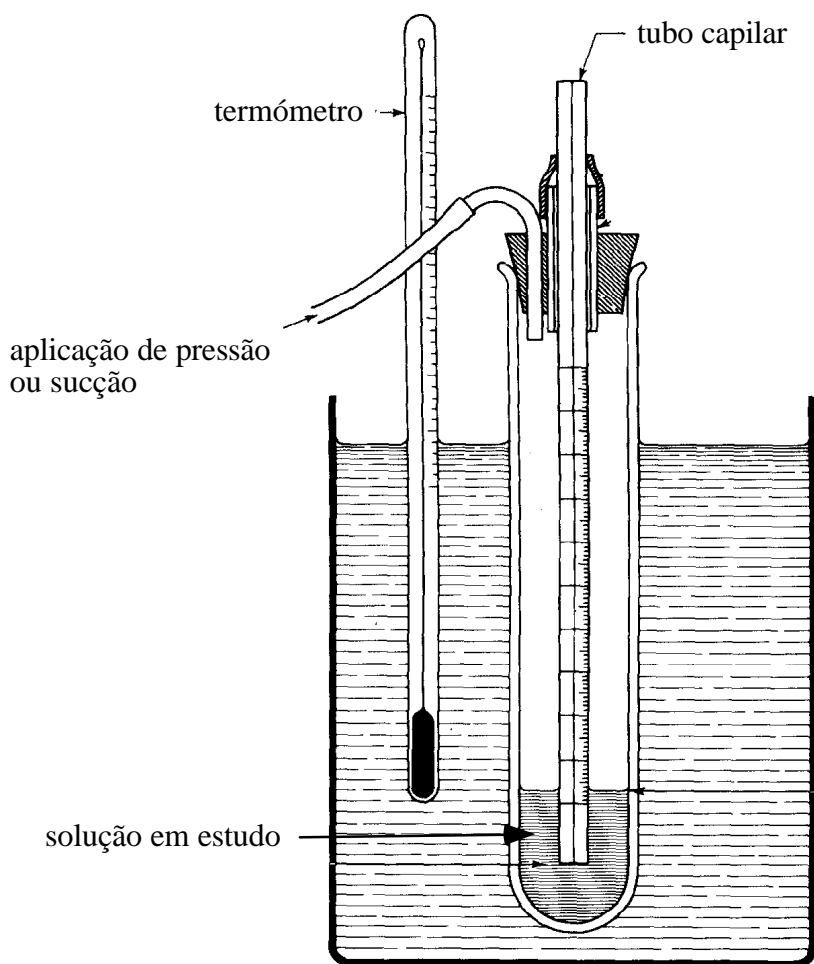


Figura 8 - Montagem para medição da tensão superficial pelo método da ascensão capilar

III. QUESTIONÁRIO

1. A partir dos resultados obtidos na experiência realizada com a água, conclua acerca do raio do tubo capilar que utilizou nas experiências realizadas.
2. Calcule a tensão superficial de cada um dos outros líquidos estudados.
3. Determine o Parácor para todos os líquidos analisados.
4. Para todos os líquidos considerados compare o Parácor experimental com o Parácor calculado utilizando os dados patentes na Tabela II.

Tabela II - Parácores de alguns átomos e de alguns grupos orgânicos

C	9.0	- OH	29.8
H	15.5	=O (cetona)	
		3 átomos C	22.3
CH ₃ -	55.5	4 átomos C	20.0
-CH ₂ -	40.3	5 átomos C	18.5
		6 átomos C	17.3

5. Certamente já entornou um copo de água ou de outro líquido numa toalha de mesa em tecido. Imagine que entorna o mesmo líquido numa toalha encerada.
 - a) Diga o que observa num caso e noutro.
 - b) Apresente uma justificação para ambas as evidências experimentais.

IV. BIBLIOGRAFIA

- (1) C. A. Nieto de Castro, "Química-Física Molecular - Capítulo II: Química-Física de superfícies", Secção de Folhas da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico, 1979
- (2) D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, "Experiments in Physical Chemistry", 5th ed, Mc. Graw Hill, 1989
- (3) I. N. Levine, "Physical Chemistry", 3th ed, Mc. Graw Hill, 1988

V. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W.,(1999) *Físico-Química*, Vol. 1, LTC 6^a ed., pág. 119-123

TRABALHO PRÁTICO Nº 7**ESTUDO DE MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X****1. INTRODUÇÃO****1.1 OS RAIOS X**

Os raios X fazem parte da radiação electromagnética, com comprimentos de onda rondando 1 \AA (10^{-10} m), entre os raios gama (γ) e os ultravioletas (UV). São produzidos quando electrões acelerados por campos superiores a 30 kV colidem com a matéria.

Se um feixe de electrões, acelerados por um campo de 30 kV atingir um metal (por exemplo cobre), os electrões incidentes possuem energia suficiente para ionizar os electrões $1s$ (camada K). Um electrão duma orbital seguinte, $2p$ ou $3p$, ocupa imediatamente esta orbital, libertando energia na transição, sob a forma de radiação X. As energias de transição têm valores fixos (para cada substância) e aparece um espectro de raios X característico.

Para o cobre (material mais usado em estudos semelhantes a este) a transição $2p \rightarrow 1s$ é denominada K_{α} , com um comprimento de onda de $1,5418 \text{ \AA}$; a transição $3p \rightarrow 1s$ é denominada K_{β} , com comprimento de onda de $1,3922 \text{ \AA}$. A transição K_{α} ocorre mais frequentemente, sendo a correspondente radiação mais intensa que a K_{β} . Na realidade, a transição K_{α} é constituída por dois comprimentos de onda devido aos dois estados de *spin* possíveis para o electrão $2p$: $K_{\alpha 1}$ com $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2}$ com $\lambda = 1,54433 \text{ \AA}$.

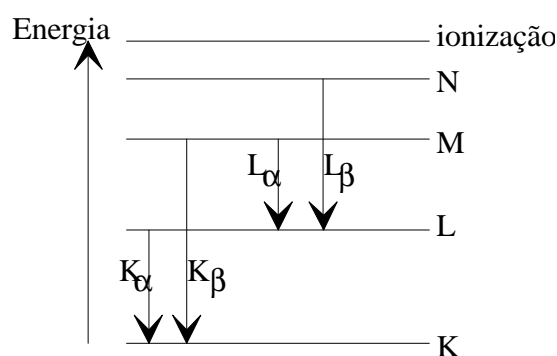


Fig. 1- Níveis de energia dos electrões mostrando a origem da radiação K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β}

Na geração de raios X, o feixe de electrões produzido por um filamento de tungsténio aquecido, é acelerado para um ânodo por uma diferença de potencial de 30 kV. Os electrões incidem numa peça de cobre fixada ao ânodo e é emitido um espectro de raios X característico do cobre.

A câmara, conhecida por tubo de raios X, está sob vácuo para evitar o choque entre o ar e os electrões ou raios X. A radiação X sai do tubo por janelas de berílio. A absorção de raios X aumenta com o número atómico do material. Assim, o berílio ($Z=4$) é o material mais indicado para a janela. Da mesma forma, o chumbo ($Z=80$) é um excelente material de protecção e absorção dos raios X.

Apenas uma pequena fracção da energia fornecida é convertida em raios X, sendo o resto dissipado sob a forma de calor, sendo necessário um arrefecimento constante do ânodo que, caso contrário, fundiria.

Normalmente é desejável uma radiação monocromática, ou seja, com um só comprimento de onda. A energia necessária para ionizar um electrão $1s$ do níquel, corresponde a um comprimento de onda de $1,488 \text{ \AA}$, o que está compreendido entre os valores de K_{α} e K_{β} . A radiação K_{β} tem energia suficiente para ionizar os electrões $1s$ do Ni, mas a K_{α} não. Assim, uma folha de níquel é eficaz para absorver a radiação K_{β} , deixando uma radiação quase monocromática K_{α} . Um método complementar para obter raios X monocromáticos consiste no uso de um cristal monocromador, normalmente de grafite.

1.2 LEI DE BRAGG

Quando os raios X encontram um material cristalino são difractados pelos planos atómicos (ou iónicos) dentro do cristal. Consideremos que alguns raios X são reflectidos pelo primeiro plano do cristal, com o ângulo de reflexão igual ao de incidência, sendo os outros transmitidos a planos de reflexão subsequentes.

Consideremos dois planos de reflexão, A e B:

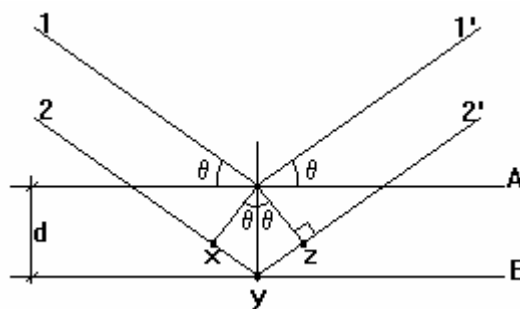


Figura 2 - Demonstração da lei de Bragg

$$XY = YZ = d \operatorname{sen}\theta$$

$$XYZ = 2 d \operatorname{sen}\theta$$

Para que os raios $1'$ e $2'$ estejam em fase (construtivos) é necessário que a distância $XYZ = 2 d \operatorname{sen}\theta$ seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X, λ , ou seja:

$$n l = 2 d \operatorname{sen} q \quad (1)$$

1.3 SISTEMAS CRISTALINOS

Os cristais têm um arranjo regular de átomos em 3 dimensões. Este arranjo pode ser representado por uma unidade que se repete, denominada célula unitária. A célula unitária é definida como a mais pequena unidade repetitiva que mostre a totalidade da estrutura cristalina.

Os sistemas cristalinos podem caracterizar-se da seguinte forma:

SISTEMA	EIXOS	ÂNGULOS AXIAIS
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Romboédrico	$a=b=c$	$[\alpha=\beta=\gamma] \neq 90^\circ$

Alguns dos sistemas cristalinos apresentam variações na célula unitária. August J. Bravais (1811-1863) mostrou que todas as combinações possíveis eram descritas por 14 células unitárias. De destacar no sistema ortorrômbico quatro tipos: a) simples; b) bases centradas; c) faces centradas; d) corpo centrado.

É ainda de salientar que o sistema tetragonal de faces centradas está aparentemente em falta, mas pode ser construído a partir de quatro sistemas tetragonais de corpo centrado (fig. 3).

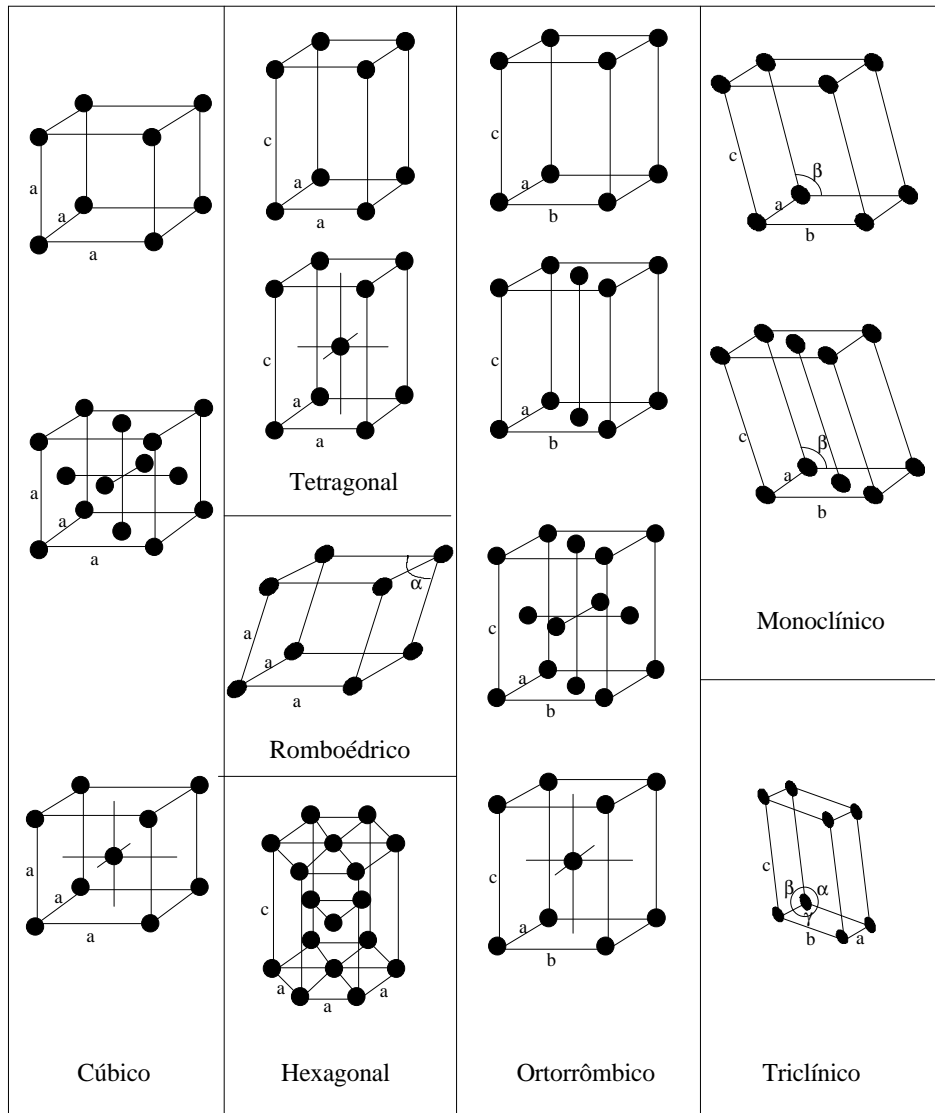


Fig. 3 - As 14 células unitárias convencionais agrupadas de acordo com o sistema cristalino. Os pontos da rede cristalina situados nos vértices ou lados são compartilhados por outras células idênticas [SMITH].

1.4 - ÍNDICES DE MILLER

Considere um arranjo bidimensional de pontos como o da figura 4. Este conjunto de pontos pode ser dividido por conjuntos diferentes de rectas. Para cada uma há uma distância característica entre pares de pontos adjacentes.

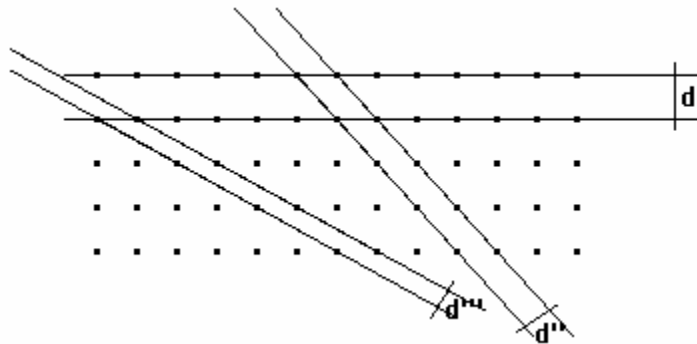


Fig. 4 - Distâncias entre rectas

Em três dimensões, estas linhas tornam-se planos. Planos diferentes estão separados por distâncias interplanares d .

A lei de Bragg trata os raios X como difractados por estes planos e o ângulo de difracção de Bragg, θ , está relacionado com a distância d pela lei de Bragg. Os diferentes planos são caracterizados atribuindo-se-lhes três números: **os índices de Miller**. A derivação dos índices de Miller é ilustrada na figura 5. A origem é o ponto 0.

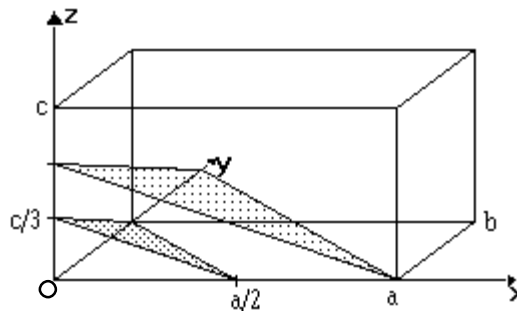


Figura 5 - Derivação dos índices de Miller

Para atribuir índices de Miller a um conjunto de planos (paralelos) considere:

1 - O plano do conjunto mais próximo da origem (não o que passa pela origem).

2 - Determine a intersecção deste plano com os três eixos da célula e escreva estas intersecções como fracções das dimensões da célula. O plano da figura 5, por exemplo, corta o eixo dos XX a $a/2$, o dos YY a b e o dos ZZ a $c/3$. As intersecções são pois $1/2$, 1 , $1/3$.

3 - Tome os inversos destas fracções, obtendo a representação (213).

4 - Se não obtiver números inteiros, multiplique pelo mínimo múltiplo comum.

Estes três inteiros são os índices de Miller do plano e de todos os outros planos paralelos a este e separados de planos adjacentes pela distância interplanar d . O símbolo geral para os índices de Miller é (hkl) . Não é necessário usar vírgulas para separar as letras ou os números e os índices devem figurar entre parêntesis curvos.

1.5 CÁLCULO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR d

A distância entre planos, d , pode ser calculada pelos índices de Miller. Para cristais ortogonais (todos os ângulos iguais a 90°) a expressão é a seguinte:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Para cristais cúbicos ($a=b=c$) a expressão simplifica-se para:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Experimentalmente, o número de planos obtidos, na difracção de raios X, é limitado: - o comprimento de onda do feixe coloca um limite mínimo para o valor de d obtido, dado por:

$$d_{hkl}(\text{mínimo}) = \lambda / 2 \quad (4)$$

para Cu, K_α $\lambda=1,5418 \text{ \AA} \Rightarrow d_{\text{mínimo}}=0,77 \text{ \AA}$, pelo que se quisermos medir espaços interplanares menores teremos de usar um menor comprimento de onda;

- os índices de Miller (hkl) são números inteiros, e estão relacionados com d o que limita as possibilidades.

1.6 O MÉTODO DOS PÓS

Um feixe monocromático de raios X incide num pó muito fino de amostra que, idealmente, possui cristais em todas as orientações possíveis. Os planos da rede cristalina também estão em todas as direcções possíveis.

Para cada conjunto de planos, deverão existir alguns cristais orientados segundo o ângulo de Bragg, θ , ocorrendo assim difracção construtiva.

Num pó muito fino, os cristais assumem todas as orientações angulares possíveis e o feixe difractado resulta em cones de radiação. Se o ângulo de Bragg é θ , então o ângulo entre o feixe difractado e o não difractado é 2θ .

O aparelho de raios X usado na análise possui um detector de raios X (cintilador proporcional ou contador Geiger) ligado a um registador. O aparelho efectua o varrimento dos ângulos 2θ e, usualmente, $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ é suficiente.

As amostras podem assumir várias formas e serem preparadas de diferentes processos, mas sempre com o objectivo de obter orientações aleatórias dos cristais.

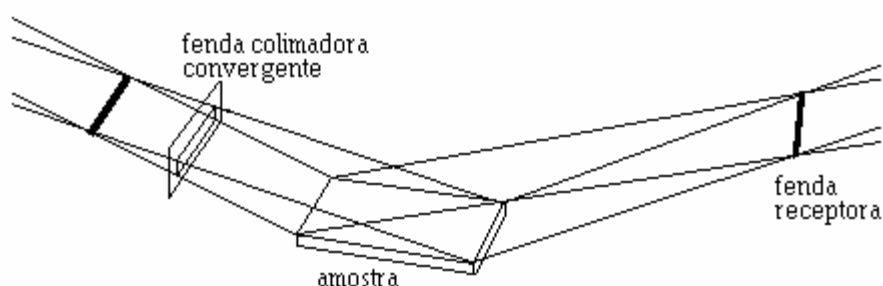


Fig. 6 - Esquema de um difractómetro de raios X

1.7- INDICIAÇÃO DAS REFLEXÕES DE RADIOGRAMAS DE CRISTAIS CÚBICOS PELO MÉTODO DAS RAZÕES DE $\text{sen}^2\theta$.

Este método fundamenta-se na existência de razões de números inteiros, de valores pouco elevados, entre os valores experimentais de $\text{sen}^2\theta$ correspondentes às várias riscas de difracção. Relacionando a equação de Bragg com a equação das distâncias interplanares d , para sistemas cúbicos, obtém-se a expressão:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{n^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5)$$

conhecida por expressão quadrática do sistema cúbico.

Segundo esta expressão, duas reflexões $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$ dum mineral cúbico verificadas para os ângulos de Bragg θ_1 e θ_2 , devem satisfazer:

$$\text{sen}^2\theta_1=K(h_1k_1l_1) \quad \text{e} \quad \text{sen}^2\theta_2=K(h_2k_2l_2) \quad (6)$$

O método de indiciação baseado nas razões de $\text{sen}^2\theta$ consiste essencialmente na selecção das razões inteiras mais simples entre os valores experimentais de $\text{sen}^2\theta$, com exclusão dos inteiros 7,15,23,28,... aos quais não correspondem somas de quadrados de índices de Miller.

Para um dado conjunto de planos, várias soluções da lei de Bragg são possíveis, para os vários valores de n ; (1,2,3,...etc.). É costume, no entanto, manter $n=1$; para situações em que $n=2$, a distância d é dividida por 2, duplicando o número de planos, mas mantendo $n=1$.

1.8 - REFLEXÕES SISTEMATICAMENTE AUSENTES

Em princípio, qualquer conjunto de planos da estrutura cristalina difractará os raios X. No entanto, verifica-se experimentalmente que determinados planos não produzem difracção. Esta situação pode acontecer por dois motivos:

- 1 - Devido a qualquer desvio da estrutura.
- 2 - Devido à simetria ou tipo de estrutura da célula (ausências sistemáticas).

Seja, por exemplo o α -Fe CCC. A difracção dos planos (100) é zero e está sistematicamente ausente. Isto deve-se ao facto de, no ângulo de Bragg para estes planos, os átomos dos cristais de corpo centrado que residem a meio dos planos (100) difractarem com um ângulo desfasado exactamente de 180° . Como numa célula há, em média, tantos átomos de canto como de centro, ($Z = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$), as difracções anulam-se mutuamente. Em contraste, verifica-se uma forte difracção dos planos (200), devido a todos os átomos residirem nestes planos e não haver átomos entre os mesmos, para causar interferências. Similarmente, verifica-se a difracção (110), enquanto a (111) está sistematicamente ausente.

Para as reflexões verificam-se algumas regras, como por exemplo:

Tabela 1 – Regras para difracções

ESTRUTURA		DIFRACÇÕES
Cúbica Primitiva	P	Sempre
Cúbica de Corpo Centrado	CCC	se $h+k+l=2n$ (a soma é par)
Cúbica de Faces Centradas	CFC	se h, k, l todos par ou todos ímpar
Romboédrico	R	se $-h+k+l=3n$ ou $h-k+l=3n$

Aplicando estas regras ao sistema cúbico resulta a seguinte tabela:

Tabela 2 - Tabela de difracções

$h k l$	$\sum (h^2 + k^2 + l^2)$	Cúbico de Faces Centradas CFC	Cúbico de Corpo Centrado CCC
1 0 0	1		
1 1 0	2		1 1 0
1 1 1	3	1 1 1	
2 0 0	4	2 0 0	2 0 0
2 1 0	5		
2 1 1	6		2 1 1
...	7		
2 2 0	8	2 2 0	2 2 0
2 2 1	9		
3 1 0	10		3 1 0
3 1 1	11	3 1 1	
2 2 2	12	2 2 2	2 2 2
3 2 0	13		
3 2 1	14		3 2 1
...	15		
4 0 0	16	4 0 0	4 0 0
4 1 0, 3 2 2	17		
4 1 1, 3 3 0	18		4 1 1, 3 3 0
3 3 1	19	3 3 1	
4 2 0	20	4 2 0	4 2 0
4 2 1	21		
3 3 2	22		3 3 2
...	23		
4 2 2	24	4 2 2	4 2 2

Aplicando a equação (6) apenas às duas primeiras difracções dos sistemas CFC e CCC resulta a seguinte curiosidade:

Para o sistema CFC verifica-se que

$$\frac{\text{sen}^2 \mathbf{q}_1}{\text{sen}^2 \mathbf{q}_2} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0,75 \quad (7)$$

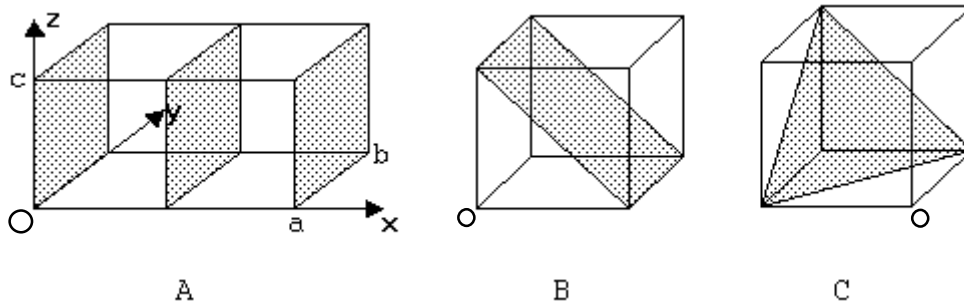
enquanto que para o sistema CCC

$$\frac{\sin^2 \mathbf{q}_1}{\sin^2 \mathbf{q}_2} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0,50 \quad (8)$$

Esta curiosidade permite-nos determinar, muito rapidamente, se o material em estudo é Cúbico de Corpo Centrado ou Cúbico de Faces Centradas.

2. QUESTIONÁRIO PREPARATÓRIO

1. Identifique os índices de Miller para os seguintes planos:



2. Numa experiência de difracção foram utilizados raios X Cu K_{α} ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) sobre um cristal de NaCl. Uma difracção de primeira ordem teve lugar a $2\theta = 45,54^\circ$. Qual a distância entre os planos dos átomos responsáveis?

3. A célula unitária do alumínio é cúbica com $a=0,4049$ nm. Sabendo que a densidade do alumínio é 2,70 calcule quantos átomos há por célula unitária. Represente-a.

4. A distância entre planos (110) num metal CCC é 0,203 nm.

- Qual é a dimensão característica da célula unitária?
- Determine o valor do raio dos átomos.
- Consulte uma tabela periódica com os sistemas cristalinos dos elementos e indique que metais satisfazem o problema.

5. Qual o sistema cristalino provável para as substâncias com as seguintes reflexões:

- (110), (200), (103), (202), (211)
- (111), (200), (113), (220), (222)

c)- (100), (110), (111), (200), (210)

6. Calcule 2θ e d para as 5 primeiras linhas do difractograma de raios X para Cu K_{α} de uma célula cúbica primitiva com $a = 5,0 \text{ \AA}$.

7. Um haleto cúbico possui as suas 6 primeiras linhas a uma distância d com os seguintes valores: 4,08; 3,53; 2,50; 2,13; 2,04; 1,77 \AA . Atribua índices de Miller às linhas e calcule o valor da dimensão da célula unitária. O referido haleto possui massa específica de $3,126 \text{ gcm}^{-3}$.

Nota: As respostas a estas questões devem ser entregues ao assistente antes da realização do trabalho.

3. MATERIAL NECESSÁRIO

Aparelho difractómetro de raios X (para visita)

Difractograma experimental

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

(Nota: apenas será efectuada uma demonstração do funcionamento por parte do assistente).

- 1 - Verifique se os botões de tensão do ânodo e de corrente do cátodo estão no mínimo.
- 2 - Ligue a bomba com 5 min de antecedência.
- 3 - Entretanto prepare a amostra:
 - 3.1 - Moa a amostra no almofariz durante 5 minutos.
 - 3.2 - Coloque a placa de alumínio com janela $1 \times 0,5 \text{ cm}$ sobre a lâmina de alumínio.
 - 3.3 - Espalhe um pouco do pó em estudo na janela e, com a espátula, uniformize a sua superfície. Verifique se a superfície da amostra ficou perfeitamente lisa.
 - 3.4 - Introduza a amostra no aparelho fechando a tampa de protecção.
- 4 - Coloque o aparelho em funcionamento:
 - 4.1 - Ligue o gerador e a bomba de circulação de água.
 - 4.2 - Acerte a tensão e a corrente para os traços vermelhos. Registe os valores.
 - 4.3 - Pressione a tecla SHUTTERS e, mantendo-a pressionada, carregue na tecla 4 I.
 - 4.4 - Forneça ao aparelho os valores de 2θ , inicial (10°) e final (80°) (teclas FROM e TO).
 - 4.5 - Verifique posição REMOTE.

4.6 - Pressione a tecla ANGLE seguida da tecla START.

5 - Para retirar a amostra pressione a tecla 4 0.

6 - Coloque a tensão e corrente no mínimo. Verifique se a luz vermelha está desligada e abra o compartimento da amostra.

5. RELATÓRIO

1- Apresente uma cópia do difractograma que lhe foi atribuído. Determine os ângulos 2θ e a distância d entre planos, para cada pico. Determine se o material é CFC ou CCC, calculando a razão de $\sin^2 \theta$ entre as duas primeiras difracções. Construa a seguinte tabela:

2θ	θ	d (nm)	hkl	a (nm)

2- A partir da tabela 2, obtenha os índices de Miller para os planos de difracção detectados.

3- A partir do valor médio de a , calcule o valor do parâmetro da célula unitária.

Nota: os valores de a deverão ser todos concordantes; a existência de valores discordantes significará valores de 2θ mal lidos no gráfico, atribuições de hkl mal feitas ou sistema cristalográfico mal atribuído

4- Calcule o número de fórmulas químicas do NaCl por célula elementar, Z .

5- Determine e represente o sistema de cristalização do cloreto de sódio (NaCl).

6- Determine a massa volúmica do cloreto de sódio.

7- Foi-lhe igualmente atribuído um difractograma de NaCl com impurezas de KCl. Determine os valores dos picos do KCl (pode comparar com o difractograma de KCl puro). Determine o parâmetro de rede do KCl e o respectivo sistema cristalográfico.

6. BIBLIOGRAFIA

GOMES, C. S. Figueiredo, (1979) *Raios X no Estudo de Materiais*, Universidade de Aveiro, Textos Didáticos, Aveiro

VAN VLACK, Lawrence H. (1988), *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 2ª edição, Editora Campos,

WEST, Anthony R., (1989) *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons,

7. LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W.,(1999) *Físico-Química*, Vol. 2, LTC 6ª ed., pág. 271-295

SMITH, W. F.,(1996), *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, McGraw-Hill, 3ª ed. pág. 69-120.

TRABALHO PRÁTICO Nº 8
DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE UMA REACÇÃO:
MÉTODO INTEGRAL

Introdução:

A velocidade, V , de uma reacção química é definida, basicamente, como sendo a variação da concentração de um dos componentes que toma parte na reacção em função do tempo. Para uma reacção do tipo



a velocidade da reacção é dada por:

$$V = \frac{1}{m} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[N]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (2)$$

Portanto, a velocidade corresponde geometricamente ao declive da tangente (em cada instante) à curva concentração *vs* tempo para reacção em estudo.

A lei de velocidade para a reacção genérica (1) é dada por:

$$V = k[A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad (3)$$

onde k é denominada constante de velocidade (independente da concentração mas dependente da temperatura), e os expoentes α e β são respectivamente as ordens parciais da reacção relativamente a A e a B.

Os expoentes α e β não podem ser previstos teoricamente, sendo habitualmente estabelecidos pela observação da dependência da velocidade em relação à concentração. A soma destes expoentes é denominada ordem global de reacção, ou simplesmente ordem de reacção. Quando a soma dos expoentes é 1 a reacção é denominada de primeira ordem, quando é 2 de segunda ordem e assim sucessivamente.

Nos estudos cinéticos a determinação da ordem da reacção é fundamental, uma vez que permite, em certos casos, obter informações sobre o mecanismo de reacção e conduz à determinação das energias envolvidas, das constantes de equilíbrio, etc.

No presente trabalho pretende-se determinar a ordem parcial da reacção de saponificação relativamente ao cloreto de ter-butilo:



A saponificação dá-se segundo o mecanismo:



sendo o passo determinante da reacção o primeiro passo.

A lei de velocidade para a reacção é dada por:

$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]}{dt} = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]^\alpha \quad (7)$$

onde α é a ordem da reacção.

Por separação de variáveis é possível integrar a equação (7) nos casos mais habituais em que $\alpha = 0, 1$ ou 2 . As respectivas formas diferenciais e integradas encontram-se na tabela seguinte.

Ordem de reacção	Forma diferencial	Forma integral	$t_{1/2}$
0	$-d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/dt = k_0$	$[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 - k_0 t$	$[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 / 2k_0$
1	$-d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/dt = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$	$\ln[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = \ln[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 - k_1 t$	$\ln 2 / k_1$
2	$-d[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]/dt = k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]^2$	$1/[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}] = 1/[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 + k_2 t$	$1/k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$

Ao adicionar-se o cloreto de ter-butilo num Erlenmeyer que contém uma solução de hidróxido de sódio, inicia-se a reacção de saponificação. Uma vez que, de acordo com a estequiometria da reacção, uma mole de OH^- reage com uma mole de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ é possível quantificar as quantidades que reagem ao longo do tempo através do uso de um indicador sensível à presença de OH^- , que neste caso é o azul de bromotimol. Este é um indicador ácido – base que apresenta a cor amarela em meio ácido e a cor azul em meio básico. Neste trabalho, o consumo de OH^- pela reacção de saponificação vai conduzir a uma mudança de azul para amarelo.

À medida que decorre a experiência, adiciona-se novas quantidades de OH^- que conduzem ao consumo do cloreto de ter-butilo. A diminuição da concentração deste origina que o tempo da reacção vá aumentando.

Material:

- 2 balões volumétricos de 100 cm^3
- 1 balões volumétricos de 50 cm^3
- 1 bureta
- 1 erlenmeyer de 250 cm^3
- 2 provetas de 50 cm^3
- 1 provetas de 10 cm^3
- cronómetro
- termómetro
- funil

Reagentes (preparados pelo técnico):

- **solução 1:** – 100 cm^3 de hidróxido de sódio $0,1 \text{ M}$ em água/acetona (a 50%) (num balão de 100 cm^3 adicionar $0,4 \text{ g}$ de NaOH , 50 cm^3 de acetona e completar a 100 cm^3 com água).

- **solução 2:** – 100 cm³ de cloreto de ter-butilo 0,1 M em acetona (num balão de 100 cm³ adicionar 1,1 mL de cloreto de ter-butilo e perfazer com acetona).
- **solução 3:** – Solução de azul de bromotimol em acetona a 1 % (num balão volumétrico de 50 cm³ dissolver 0,5 g deste indicador em acetona).

Procedimento experimental:

- Encher uma bureta com solução de NaOH 0,1 M (água/acetona a 50%) – solução 1.
- Sob agitação constante colocar num erlenmeyer 50 cm³ de água destilada, 40 cm³ de acetona, 0,5 cm³ de NaOH 0,1 M (bureta) e 5 gotas da solução de azul de bromotimol em acetona a 1 %.
- Medir numa proveta 10 cm³ do cloreto de ter-butilo 0,1 M em acetona – solução 2.
- Começar a reacção adicionando, para o erlenmeyer, 10 cm³ do cloreto de ter-butilo 0,1 M em acetona (destravar o cronómetro a meia adição). *Registe a temperatura da experiência.*
- Quando se começar a verificar mudança de cor (de azul para amarelo) registar o tempo sem travar o cronómetro.
- Adicionar imediatamente outro volume de 0,5 cm³ de NaOH da bureta e continuar a medir o tempo necessário para que a cor mude outra vez para amarelo. - Repetir este procedimento até gastar 6 cm³ de NaOH da bureta (60% de conversão). *Não esquecer de registar a temperatura da experiência.*
- No final poderá titular o cloreto de ter-butilo usando o NaOH para o efeito. Para tal deverá aquecer a solução até perto dos 55-60°C e ir adicionando NaOH pouco a pouco até que a cor azul permaneça. Partindo do princípio que o NaOH está exactamente a 0,100 M poderá então calcular facilmente a concentração do cloreto de ter-butilo.

Complete a seguinte tabela com os resultados experimentais obtidos:

V _{NaOH} (cm ³)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
0,00	0	
0,50		
1,00		

Tratamento dos dados experimentais:

A concentração de cloreto de ter-butilo no instante t pode ser calculada por:

$$[C_4H_9Cl]_t = \frac{n_{C_4H_9Cl}}{V_t^s} = \frac{n_{C_4H_9Cl}^o - V_{NaOH} \times 10^{-3} [NaOH]}{V_t^s}$$

em que

$n_{C_4H_9Cl}^o$ = número de moles inicial de cloreto de t-butilo = $V_{C_4H_9Cl} \times [C_4H_9Cl]_o$

V_{NaOH} = volume total de NaOH adicionado no instante t

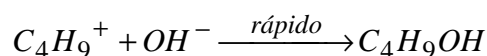
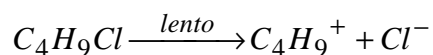
$$V_t^s = \text{volume total da solução no tempo } t = (V_{\text{inicial}} + V_{\text{NaOH}}) \times 10^{-3} \text{ (dm}^3\text{)}$$

Complete a seguinte tabela com os resultados calculados:

t (s)	$[C_4H_9Cl]_t$	$\ln[C_4H_9Cl]_t$	$\frac{1}{[C_4H_9Cl]_t}$

- Determinar a ordem da reacção relativamente ao cloreto de ter-butilo através de estudos gráficos. Para isso, deverá efectuar os gráficos da concentração de $(CH_3)_3CCl$, do logaritmo e do inverso dessa concentração em função do tempo de reacção.
- Calcular a constante de velocidade da reacção química estudada.
- No caderno de laboratório deverá ainda constar:
 - Uma discussão do método integral para determinação da ordem da reacção;
 - A justificação dos estudos gráficos efectuados;
 - Uma discussão do mecanismo de saponificação do cloreto de ter-butilo que interprete (ou não) a ordem de reacção obtida experimentalmente.

Nota: um mecanismo provável é:



Bibliografia:

- Vogel A., "*Química Analítica Qualitativa*", Editora Mestre Jou, São Paulo (1981).
- Skoog D. A., West D. N., "*Fundamentos de Química Analítica*", Editorial Reverté S.A., New York (1974).
- Wilkinson F., "*Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*", International Student Edition (1980).

LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W., (1999) *Físico-Química*, Vol. 3, LTC 6ª ed., pág. 32-50

LAILER / MEISER (1999) *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, pág. 366-377

TRABALHO PRÁTICO Nº 9
DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE UMA REACÇÃO PELO MÉTODO
DIFERENCIAL E ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE
VELOCIDADE DA REACÇÃO

Introdução:

Um dos métodos para determinar a ordem de uma reacção consiste em examinar qual é a relação entre a velocidade inicial e a concentração dos componentes (método da velocidade inicial). Se a velocidade é determinada antes que a reacção progrida apreciavelmente (cerca de 10%), para uma reacção do tipo:



a equação de velocidade pode ser escrita na forma:

$$v = k[A]_o^{\alpha}[B]_o^{\beta}$$

onde α e β são as ordens parciais relativamente ao reagente A e ao reagente B respectivamente, k é a constante de velocidade e $[A]_o$ e $[B]_o$, são respectivamente as concentrações iniciais de A e B.

Aplicando logaritmos à expressão anterior:

$$\ln v = \ln k + \alpha \ln[A]_o + \beta \ln[B]_o$$

o valor de α pode ser determinado mantendo-se $[B]_o$ constante e o valor de β conhecido se se mantiver $[A]_o$ constante.

No estudo da cinética química, um dos factores que mais influencia a velocidade das reacções químicas é a temperatura.

A maioria dos tratamentos apresentados sobre essa dependência baseia-se nos estudos de Arrhenius, segundo os quais a constante de velocidade de uma reacção está relacionada com a temperatura através da expressão:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

onde k_0 é uma constante (factor de frequência) e E_a é denominada energia de activação.

Esta análise de Arrhenius é geral. No entanto, a teoria de Eyring sobre a velocidade das reacções, sugere que a constante de velocidade relaciona-se com a temperatura através da expressão:

$$k = a T^m \exp(-E/RT)$$

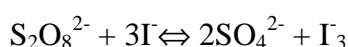
em que a e E são constantes e m pode ter valores inteiros ou fraccionários, positivos ou negativos.

A principal diferença entre as duas expressões anteriores reside no facto de a primeira apresentar o factor pré-exponencial como independente da temperatura, contrariamente à segunda expressão. Experimentalmente verifica-se, em grande parte dos casos estudados, essa independência em intervalos de temperatura apreciáveis. Este facto, deve-se, em parte, à forte dependência exponencial da temperatura, por parte da constante de velocidade, o que torna difícil o discernimento da dependência ou não da temperatura pelo factor pré-exponencial.

A teoria do complexo activado baseia o seu estudo da influência da temperatura na velocidade da reacção numa expressão idêntica à anterior. O seu estudo, em conjugação com a teoria de Arrhenius, permite um melhor conhecimento dos mecanismos e dos factores que influenciam a velocidade de uma reacção, tal como a forma dessa influência.

Com o presente trabalho pretende-se:

a) determinar a ordem da reacção:



neste caso a velocidade da reacção é dada pela relação:

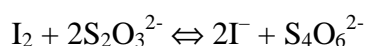
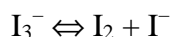
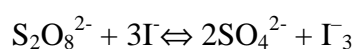
$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^a [\text{I}^-]^b$$

e a ordem da reacção pode ser determinada através da obtenção dos valores de α e β

b) verificar a aplicabilidade das equações de Arrhenius e Eyring, através do estudo da influência da temperatura na reacção entre os iões persulfato e iodeto.

Nota:

Neste trabalho ocorrem simultaneamente as seguintes reacções:



Quando o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é consumido, o I_2 reage com o amido formando-se um complexo de cor azul. Assim, pela estequiometria da equação, 1 mole de I_2 equivale a 0,5 moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Procedimento experimental:

1) As seguintes soluções já foram preparadas pelo técnico do laboratório:

200 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M.

100 ml de uma solução aquosa de amido 0,2% (para preparar a solução a solução de amido deve misturar 0,2 g de amido solúvel numa pequena quantidade de água, e adicionar 100 cml de água fervente e ferver 5 minutos. Após o arrefecimento da solução, filtrar com algodão)

200 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 M em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M.

50 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M.

50 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05 M em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M.

250 ml de KI 0,2 M em KNO_3 0,2M.

200 ml de KI 0,1 M em KNO_3 0,2M.

50 ml de KI 0,05 M em KNO_3 0,2 M.

2) Execute os seguintes procedimentos:

- Estenda a protecção de plástico na bancada. Recomendamos que calce umas luvas.
- Prepare buretas com as soluções que achar necessário (consulte a tabela no final do protocolo).
- Numere dez erlenmeyers de capacidade adequada e prepare as respectivas soluções com as quantidades indicados nas colunas A, B, C, D e E da tabela apresentada na página a seguir.
- Coloque os dez erlenmeyers nos respectivos banhos termostáticos e anote a temperatura das soluções após o equilíbrio térmico ser atingido.
- Adicione ao erlenmeyer 1 a quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ indicada nas colunas F, G e H da tabela, accionando ao mesmo tempo o cronómetro e agitando a solução para homogeneizá-la. Quando a cor azul aparecer trave o cronómetro, registe o tempo e meça a temperatura.
- Repita o processo para os restantes nove erlenmeyers.

Material:

3 balões volumétricos de 200 cm^3

3 balões volumétricos de 50 cm^3

1 balões volumétricos de 250 cm^3

1 balões volumétricos de 100 cm^3

buretas

10 erlenmeyer de 250 cm^3

provetas de 25 cm^3 , 10 cm^3

banho termostático

termómetro

1 protecção de plástico para a bancada

Reagentes:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

KI
KNO₃
Amido

Tratamento dos dados experimentais:

- Represente as fórmulas de estrutura dos iões S₂O₃²⁻, S₂O₈²⁻ e SO₄²⁻ e indique os respectivos nomes IUPAC.
- Determine as ordens da reacção relativamente aos iões I⁻ e S₂O₈²⁻.
- Determine as constantes de velocidade para cada ensaio recorrendo à expressão:

$$-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = k[S_2O_8^{2-}]^a [I^-]^b$$

e estabeleça a lei de velocidade.

- Efectue os estudos gráficos dos logaritmos de k e kT⁻¹ em função do inverso da temperatura. Discuta os significados e compare os valores das ordenadas na origem e dos declives desses gráficos,
- Determine os parâmetros de Arrhenius e a partir desses calcule a entropia e entalpia de activação a 25°C.
- Determine, a partir dos estudos da equação de Eyring, as entropia e entalpia de activação a 25°C. Compare os valores com os obtidos a partir da equação de Arrhenius.
- Determine a energia de Gibbs de activação a 25 °C para a reacção em estudo.
- Apresente também no relatório:
 - Uma explicação para os cuidados tidos na realização experimental.
 - Uma breve exposição sobre as teorias envolvidas nos estudos do presente trabalho,
 - Uma discussão do significado físico de todos os parâmetros de activação obtidos.

Erlenmeyer	A KI 0,2 M	B KI 0,1 M	C KI 0,05 M	D Amido 0,2 %	E Na ₂ S ₂ O ₃ 0,01 M	F (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,2 M	G (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,1 M	H (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,05 M	T °C
1	25	-	-	5	10	25	-	-	25
2	25	-	-	5	10	-	25	-	25
3	25	-	-	5	10	-	-	25	25
4	-	25	-	5	10	25	-	-	25
5	-	-	25	5	10	25	-	-	25
6	-	25	-	5	10	25	-	-	10
7	-	25	-	5	10	25	-	-	15
8	-	25	-	5	10	25	-	-	20
9	-	25	-	5	10	25	-	-	30
10	-	25	-	5	10	25	-	-	35

Bibliografia:

- Moews P. C. and Petrucci R. H., *J. Chem. Ed.* **41** (1964) 549.
- Vogel A., "Química Analítica Qualitativa", Editora Mestre Jou, São Paulo (1981).
- Skoog D. A., West D. N., "Fundamentos de Química Analítica", Editorial Reverté S.A., New York (1974).
- Wilkinson F., "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", International Student Edition (1980).

Notas suplementares:

Para os erlenmeyers 1, 2 e 3 a concentração de Γ inicial e final é igual.

Pela estequiometria das equações:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C \times V = 0,01 \times 10 \times 10^{-3} = 0,0001 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{ que reagiu até à formação do complexo de cor azul} = n(\text{I}_2) = 0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Exemplo de cálculo:

$$\text{Erlenmeyer 1} - \text{velocidade da reacção} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{t_1} = \frac{n}{V} = \frac{0,5 \times 10^{-4}}{65 \times 10^{-3}}$$

$$- \text{concentração real de } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{0,2 \times 25 \times 10^{-3}}{65 \times 10^{-3}} = 7,692 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

O aluno deverá efectuar cálculos idênticos para os outros erlenmeyers (2 e 3).

O declive da representação gráfica de $\ln v$ em função de $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ fornecerá a ordem parcial da reacção relativamente ao $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Para os Erlenmeyers 1, 4 e 5 o que varia é $[\Gamma]$. Neste caso como a estequiometria indica que 2 moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reagem com 3 moles de Γ , então 1×10^{-4} moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ correspondem a $1,5 \times 10^{-4}$ moles de Γ gastos até à formação do complexo azul.

Exemplo de cálculo:

$$\text{Erlenmeyer 1} - \text{velocidade da reacção} = \frac{[\Gamma]}{t_1} = \frac{n}{V} = \frac{1,5 \times 10^{-4}}{65 \times 10^{-3}}$$

$$- \text{concentração real de } [\Gamma] = \frac{0,2 \times 25 \times 10^{-3}}{65 \times 10^{-3}} = 7,692 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

O aluno deverá efectuar cálculos idênticos para os outros erlenmeyers (4 e 5).

O declive da representação gráfica de $\ln v$ em função de $\ln [\Gamma]$ fornecerá a ordem parcial da reacção relativamente ao Γ .

Obtidas as ordens da reacção é agora possível calcular os coeficientes de velocidade, k , para todas as experiências efectuadas.

O aluno deverá efectuar a representação gráfica de Arrhenius ($\ln k$ versus $1/T$) e a de Eyring ($\ln k/T$ versus $1/T$) e extrair as conclusões pretendidas neste trabalho.

LEITURAS RECOMENDADAS

ATKINS, P.W., (1999) *Físico-Química*, Vol. 3, LTC 6ª ed., pág. 32-50.

LAILER / MEISER (1999) *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, pág. 371-409.