

NORMAS GERAIS

Docentes: Prof. Dra. Paola Corio (Bloco 4 Inferior)
 Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos (Bloco 4 Inferior)
 Prof. Dr. Roberto M. Torresi (Bloco 5 Inferior)

Aulas Práticas: Laboratório Didático de Físico-Química (Bloco1 Superior)

Organização: De acordo ao cronograma.

Avaliação: R = Relatórios – P = Prova

MR = média aritmética dos relatórios

MP = média aritmética das provas

$$A = \frac{(2 MR + 3MP)}{5} \geq 5$$

Pretende-se, neste curso, que o aluno entre em contato com alguns métodos físico-químicos, dando-se ênfase ao entendimento dos métodos utilizados, à instrumentação e à análise dos resultados obtidos, em especial à análise das possíveis fontes e ao tratamento de erros. Durante o curso serão abordados e ilustrados, também, alguns conceitos fundamentais da Físico-Química.

O curso consta de dois ciclos de experiências que serão feitas em grupos, num sistema de rodízio. O calendário das experiências estará fixado no laboratório desde o início do semestre letivo. O aluno deverá entrar no laboratório para a prática com o completo entendimento das teorias e procedimentos envolvidos na experiência, o que será verificado pelas atividades pré-lab. Ao final da aula o grupo deverá deixar limpo todo o material utilizado.

O que será avaliado?

Atividades pós-lab (R) Cada experimento terá uma atividade pós-laboratório distinta, identificada no roteiro da prática:

- **Relatórios completos (R):** O relatório consistirá dos objetivos da experiência, deverão constar também a apresentação dos resultados obtidos no experimento e o tratamento de dados associados a eles com a sua respectiva conclusão. O relatório será em dupla e **deverá ser logo depois de finalizada a prática (máximo de 4 folhas)**.
- Gostaríamos de lembrar que todos os dados experimentais devem ser tabelados com os devidos algarismos significativos, erros e unidades. Do mesmo modo, os cálculos efetuados precisam estar acompanhados dos seus devidos erros. A discussão dos resultados, a comparação dos dados com a literatura e a bibliografia consultada também são informações importantes que deverão constar no relatório, além das equações envolvidas e das tabelas e dos gráficos representativos dos resultados. O material para tratamento de erros será disponibilizado no site da disciplina.

Prova (P): Conhecimento mais aprofundado, cálculos, explicações e fundamentos teóricos dos experimentos realizados, assim como de extrapolações dos conceitos aplicados em outros contextos. Serão realizadas duas provas, uma no meio do curso e outra ao final do curso. As provas serão de 25 perguntas envolvendo os laboratórios desenvolvidos no ciclo e as perguntas serão de escolha múltipla.

*******IMPORTANTE:**

- A reposição de um (1) laboratório será permitida somente em caso de falta justificada (morte na família, motivo de saúde e acidente).
- Está prevista uma prova substitutiva para os alunos que não tiverem comparecido a uma das duas provas, por motivo justificado, e com a devida apresentação de um comprovante de justificativa para a sua ausência.
- Esta disciplina não contempla o sistema de prova de recuperação.
- A lista de presença será passada e poderá ser assinada até meia hora após o início da aula. Após este horário, a participação no experimento não será permitida.

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

1. R. N. Rangel "Práticas de Físico-Química" 3. ed. Edgard Blücher, 2006.
2. C. W. Garland, J. W. Nibler, D. P. Shoemaker "Experiments in Physical Chemistry" 7. ed. McGraw-Hill, 2003.
3. A. M. Halpern, G. C. McBane "Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook" 3. ed. W. H. Freeman and Co., 2006.
4. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman "Experimental Physical Chemistry", McGraw-Hill, 1970.

OBRAS DE INTERESSE PARA COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

1. D.R. Lide (Coord) Handbook of Chemistry and Physics, CRC. Boca Raton, Florida.
2. N.A. Lange, Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Book Co.
3. International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co.
4. J. Timmermans, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, Interscience Publishers, Inc.
5. The Merck Index.
6. An Advanced Treatise on Physical Chemistry, J.R. Partington, vol I a V.
7. Tables Annuelles de Constantes et Données Numeriques.
8. J.Timmermans, The Physical-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, 1950.
9. A. Weissberger, Organic Solvents, in Techniques of Organic Chemistry Interscience Pub. Inc., N.Y. 1955, vol. VII.

Cronograma de Aulas

REGRAS DE CÁLCULO COM NÚMEROS APROXIMADOS NÃO ACOMPANHADOS DE DESVIOS

Com base no estudo com números acompanhados de desvio e lembrando a convenção já estabelecida de que um número, resultado de medida experimental, quando não acompanhado de desvio, deve ser interpretado como tendo um desvio de ± 1 no último algarismo significativo, podem ser estabelecidas regras práticas de cálculo em operações que envolvem números resultados de medidas experimentais, regras essas que permitem:

1. Simplificar as operações, tendo como resultado a economia de tempo;
2. Prever, em muitos casos, o número de algarismos significativos dos resultados dessas operações.

Essas regras serão estabelecidas para soma, subtração, produto, quociente, raiz quadrada e logarítmico.

SOMA e SUBTRAÇÃO

Em soma (Z) ou subtração (S) o erro do resultado (ΔZ ou ΔS) é a soma dos erros absolutos:

$$\begin{aligned} (Z \pm \Delta Z) &= (X \pm \Delta X) + (Y \pm \Delta Y) \\ &= (X + Y) \pm (\Delta X + \Delta Y) \\ (S \pm \Delta S) &= (X \pm \Delta X) - (Y \pm \Delta Y) \\ &= (X - Y) \pm (\Delta X + \Delta Y) \end{aligned}$$

Portanto para soma e subtração:

$$\Delta S = \Delta Z = \Delta X + \Delta Y$$

Considere-se o seguinte exemplo: em um balão de massa igual a 225g são introduzidas 14,0 g de nitrogênio, 0,0046 g de hélio e 1,696 g de oxigênio; calcular a massa do sistema.

A “soma aritmética” desses valores dá:

$$\begin{array}{r} 225 \quad \text{g} \\ 14,0 \quad \text{g} \\ 0,0046 \text{ g} \\ \underline{1,696 \text{ g}} \\ \mathbf{240,7006 \text{ g}} \end{array}$$

O desvio absoluto que afeta o resultado desta soma, vale: $1\text{g} + 0,1\text{g} + 0,0001\text{g} + 0,001\text{g} = 1,1011\text{g}$ e como o desvio deve ser dado com um único algarismo significativo, toma-se, para o mesmo, o valor 1g. Nestas condições a massa do sistema é de 241 g, compatível com o desvio obtido.

Considere-se outro exemplo:

Somar os comprimentos 15,2 cm; 0,6 cm; 123,515 cm; 12,4cm e 5,2cm. A soma “aritmética” desses valores dá 156,915 cm. O desvio absoluto vale, neste caso, 0,4 cm. O resultado da soma é: $(156,9 \pm 0,4 \text{ cm})$.

Neste caso é necessário indicar o desvio em virtude dele ser maior do que uma unidade no último algarismo significativo. Observe-se que o valor 156,9 cm pode ser obtido efetuando-se a soma do seguinte modo:

$$\begin{array}{r} 15,2 \text{ cm} \\ 0,6 \text{ cm} \\ 123,5 \text{ cm} \\ 12,4 \text{ cm} \\ \underline{5,2 \text{ cm}} \\ \mathbf{156,9 \text{ cm}} \end{array}$$

Daqui resulta o estabelecimento da seguinte regra prática: na operação de soma conserva-se nas parcelas um número de casas decimais igual ao existente na parcela com menor número de decimais; efetua-se a soma e apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

É conveniente ressaltar que em muitos casos esta regra não leva ao resultado correto. Assim, por exemplo, somar as seguintes massas: 5,0049 g; 1,0049 g; 2,434 g, 2,00 g, 4,0049g; 6,0049 g; 18,0049 g; 20,0049 g. Pela aplicação da regra vista, o resultado seria 58,43 g uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 g.

$$\begin{array}{r} 5,0049 \text{ g} \\ 1,0049 \text{ g} \\ 2,4349 \text{ g} \\ 2,00 \text{ g} \\ 4,0049 \text{ g} \\ 6,0049 \text{ g} \\ 18,0049 \text{ g} \\ \underline{20,0049 \text{ g}} \\ \mathbf{58,4643 \text{ g}} \end{array}$$

A soma “aritmética” dos valores dados é 58,4643

e como o desvio absoluto é de 0,01g, o resultado correto será 58,46 g em lugar de 58,43 g.

Observe-se finalmente que o resultado correto pode ser obtido efetuando-se a soma da seguinte maneira:

$$\begin{array}{r} 5,005 \text{ g} \\ 1,005 \text{ g} \\ 2,435 \text{ g} \\ 2,00 \text{ g} \\ 4,005 \text{ g} \\ 6,005 \text{ g} \\ 18,005 \text{ g} \\ \underline{20,005 \text{ g}} \\ \mathbf{58,465 \text{ g}} \end{array}$$

e sendo o desvio absoluto de 0,01 g, o resultado da operação será 58,47 g. Note-se que os valores 58,46 g e 58,47 g devem ser considerados como resultados concordantes considerando que o desvio absoluto, em ambos é de 0,01 g.

Sendo assim, é conveniente, como medida de segurança, adotar a seguinte regra: na operação de soma conserva-se, nas parcelas, uma casa decimal a mais do que as existentes na parcela mais pobre em decimais; efetua-se a soma e apresenta-se o resultado com arredondamento, levando em conta o desvio da parcela mais pobre.

No caso da subtração adota-se a seguinte regra: efetua-se a subtração conservando-se em ambos os valores um número de casas decimais igual ao existente no número mais pobre em algarismos significativos; apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo: Subtrair 4,31 cm² de 8,456 cm².

Aplicando-se a regra:

$$\begin{array}{r} 8,46 \text{ cm}^2 \\ \underline{4,31 \text{ cm}^2} \\ 4,15 \text{ cm}^2 \end{array}$$

e o resultado será 4,15 cm² uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 cm².

Efetuando-se o cálculo aritmético, tem-se:

$$\begin{array}{r} 8,456 \text{ cm}^2 \\ \underline{4,31 \text{ cm}^2} \\ 4,146 \text{ cm}^2 \end{array}$$

e o resultado será também 4,15 cm².

PRODUTO

Em multiplicação e divisão são efetuadas a soma dos erros relativos para propagar o erro.

$$\boxed{\begin{array}{l} M \pm \Delta M = X \times Y \pm X \times Y \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y} \right) \\ D \pm \Delta D = \frac{X}{Y} \pm \frac{X}{Y} \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y} \right) \end{array}}$$

Exemplo de propagação de erros na multiplicação e na divisão:

$$X = 12,03 \pm 0,05 \quad \text{Resultado Experimental}$$

$$Y = 2,00 \pm 0,01 \quad \text{Resultado Experimental}$$

$$\underline{M = x \times y}$$

$$M = (12,03 \pm 0,05) \times (2,00 \pm 0,01)$$

$$M = (12,03 \times 2,00) \pm (12,03 \times 2,00) \left(\frac{0,05}{12,03} + \frac{0,01}{2,00} \right)$$

$$M = (24,1 \pm 0,2)$$

$$\underline{D = x \div y}$$

$$D = \left(\frac{12,03 \pm 0,05}{2,00 \pm 0,01} \right)$$

$$D = \left(\frac{12,03}{2,00} \right) \pm \left(\frac{12,03}{2,00} \right) \left(\frac{0,05}{12,03} + \frac{0,01}{2,00} \right)$$

$$D = (6,02 \pm 0,05)$$

O erro relativo de uma medida experimental (6,02 ± 0,05) é definido como o resultado da divisão do erro absoluto (± 0,05) pelo valor medido (6,02). O erro relativo multiplicado por 100 é o erro percentual.

$$\text{Erro relativo } \left(\frac{\Delta X}{X} \right): \quad \text{Erro porcentual } \left(\frac{\Delta X}{X} \right) \times 100:$$

$$\text{Medida} = 6,02 \pm 0,05 \quad \text{Medida} = 6,02 \pm 0,05$$

$$\frac{0,05}{6,02} = 0,008 \quad \frac{0,05}{6,02} \times 100 = 0,8\%$$

Para o produto, o número de algarismos a ser adotado é o seguinte: sendo n o número de algarismos significativos do fator mais pobre em algarismos significativos, efetuam-se todos os cálculos conservando nos números n + 1 algarismos significativos; o resultado das operações terá n ou, em alguns casos, n + 1 algarismos significativos, devendo o mesmo ser acompanhado de desvio a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

Exemplo: Efetuar o seguinte produto:

$$8,0 \cdot 5,0419 \cdot 2,0419 \cdot 1,0419 \cdot 3,0419$$

o cálculo de acordo com a regra é efetuado como segue: $8,0 \cdot 5,04 \cdot 2,04 \cdot 1,04 \cdot 3,04$.

| | | | |
|------------|-------------|-------------|--------------|
| 5,04 | 40,3 | 82,2 | 85,5 |
| <u>8,0</u> | <u>2,04</u> | <u>1,04</u> | <u>3,04</u> |
| 40,32 | 1612 | 3288 | 3420 |
| | <u>8060</u> | <u>8220</u> | <u>25650</u> |
| | 82,212 | 85,488 | 259,920 |

Calculando-se o desvio absoluto com auxílio das regras vistas no estudo anterior chega-se ao valor 3. O resultado será então 260 ± 3 .

Por outro lado, calculando-se os valores máximo e mínimo do produto considerado, e a partir deles o desvio absoluto, chega-se ao resultado 261 ± 3 , concordante com o anterior.

Note-se que o resultado, neste exemplo, tem três algarismos significativos, enquanto que o fator mais pobre tem dois algarismos significativos.

Exemplo: Efetuar o seguinte produto:

$$30,01 \cdot 1,01 \cdot 4,02 \cdot 11,2 \cdot 20,001$$

| | | | |
|----------------|-----------------|----------------|--------------|
| 30,01 | 30,31 | 121,8 | 1364 |
| <u>1,01</u> | <u>4,02</u> | <u>11,2</u> | <u>20,0</u> |
| 3001 | 6062 | 2436 | 27280 |
| <u>30010</u> | <u>121240</u> | <u>1218</u> | |
| 30,3101 | 121,8462 | 1364,16 | |

Neste exemplo, o desvio absoluto é igual a $5 \cdot 10^2$ e o resultado é:
 $(2,73 \pm 0,05) \cdot 10^4$

Para o quociente a regra para o número de algarismos significativos adotados é a seguinte: sendo n o número de algarismos significativos do valor mais pobre em algarismos significativos, efetua-se a divisão conservando n + 1 algarismos significativos no outro valor; o número de algarismos significativos do quociente será n ou n + 1, devendo o mesmo ser acompanhado de desvio a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo: Dividir 5,21 por 42,538.

A aplicação da regra leva ao seguinte resultado:

$$\frac{5,21}{42,54} = 0,1225$$

o desvio absoluto, é, neste caso, de 0,0002; logo, o quociente é: $0,1225 \pm 0,0002$

Exemplo 2: Dividir 95,47 por 2,3.

O resultado que se obtém pela aplicação da regra é: 42 ± 2 . O mesmo valor é obtido efetuando-se a divisão pelo processo comum.

A propagação de erros pode ser aplicada em outras operações matemáticas também, tais como, potência, exponenciais e logarítmicas.

RAIZ QUADRADA

A regra é, neste caso:

Sendo n o número de algarismos significativos do radicando, o resultado terá n ou n + 1 algarismos significativos; esse resultado deve ser acompanhado de desvio, a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: $\sqrt{28,0} = 5,29$

Exemplo 2: $\sqrt{819025} = 905,0000 \pm 0,0005$

LOGARITMO

Interessante apenas o caso de logaritmos decimais, a regra a ser adotada é:

Sendo n o número de algarismos significativos do valor considerado, a mantissa de seu logaritmo (decimal) terá n ou n + 1 algarismos significativos; o resultado deve ser acompanhado de desvio, a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: $\log 12,45 = 1,0952 \pm 0,0003$

Exemplo 2: $\log 0,08946 = -1,0487 \pm 0,0005$

Primeiro Ciclo

PRÁTICA A: DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE UM POLÍMERO POR VISCOSIMETRIA CAPILAR

1. OBJETIVOS.

Determinação da massa molecular média de polímeros através de medida de viscosidade.

2. INTRODUÇÃO.

As medidas de viscosidade relativa de diferentes soluções de polímero (relação entre a viscosidade da solução do polímero e a viscosidade do solvente) serão feitas com o viscosímetro de Ostwald. A viscosidade relativa da solução η/η_0 é dada por:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

onde

ρ = densidade da solução.

ρ_0 = densidade do solvente

t = tempo de queda da solução através do capilar.

t_0 = tempo de queda do solvente através do capilar.

Para soluções muito diluídas as densidades da solução e do solvente podem ser consideradas iguais, dentro da precisão experimental, e pode ser utilizada a relação:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

(1)

Devido ao elevado peso molecular dos materiais poliméricos, os métodos usados de determinação da massa molecular (elevação do ponto de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento, abaixamento da pressão de vapor) não se aplicam e são necessários métodos especiais. O método de medida da viscosidade contido nesta experiência representa um dos mais simples que se conhece.

É possível obter informações sobre o tamanho e a forma das moléculas de altos polímeros, em solução, a partir de medidas viscosimétricas. O método é fundamentado na equação de Einstein, que relaciona a viscosidade de pequenas esferas rígidas com a fração volumétrica das esferas. Esta é dada por:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (2)$$

onde

η é a viscosidade da solução

η_0 é a viscosidade do solvente

ϕ é o volume de esferas por unidade de volume da solução.

A equação (2) também pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\phi \quad \text{ou ainda} \quad \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2,5\phi = \eta_{sp} \quad (3)$$

A relação η/η_0 é a viscosidade relativa da solução. O primeiro membro da equação (3), $(\eta/\eta_0)-1$, recebe o nome de **viscosidade específica**, η_{sp} . A equação (3) é válida para esferas rígidas. Para soluções de altos polímeros o coeficiente de viscosidade é maior do que 2,5 (em lugar de esferas rígidas as moléculas de soluto se apresentam enroladas ou distendidas). Staudinger, estudando essas soluções descobriu que η_{sp} era diretamente proporcional à massa molar do polímero e propôs a equação:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM \quad (4)$$

onde

K é uma constante para uma determinada classe de polímeros, num certo solvente e numa certa temperatura

c é a concentração da solução em g de polímero em 100 mL de solução.

M é a massa molar do polímero.

Observou-se experimentalmente, que para muitas substâncias a relação η_{sp}/c varia com a concentração. Sendo assim o valor η_{sp}/c a ser utilizado na equação (4) deve ser obtido por extrapolação a diluição infinita. Este valor extrapolado recebe o nome de viscosidade intrínseca, $[\eta]$ e corresponde a

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$$

Na faixa de baixas concentrações o gráfico de η_{sp}/c em função de c dá uma reta e o gráfico de $(1/c) \ln \eta / \eta_0$ em função de c quando extrapolado para $c = 0$ apresenta concordância com o anterior. A construção de dois gráficos e a dupla extrapolação permitem determinar a viscosidade intrínseca, com alto grau de precisão.

A equação de Staudinger pode então ser escrita como:

$$[\eta] = KM \quad (5)$$

A equação (4) foi aprimorada por Mark para a seguinte relação:

$$[\eta] = KM^a \quad (6)$$

onde **K** está relacionado às características químicas do polímero e sua interação com o solvente, carga, etc, e **a** é uma constante que é função da conformação da cadeia em solução, variando desde 0,5 para polímeros na condição theta, isto é onde o volume da macromolécula não é perturbado pelo solvente, até 2 para moléculas poliméricas muito rígidas e organizadas. Em bons solventes as cadeias se expandem ($a \approx 0,8$) e em maus solventes as cadeias se encolhem. Para a maioria dos polímeros flexíveis $0,5 \leq a \leq 0,8$. Para polímeros semi-flexíveis, $a \geq 0,8$. Portanto, as constantes **a** e **K** dependem da natureza do polímero, do solvente e da temperatura.

3. REAGENTES.

Soluções de carboximetil celulose (CMC) em NaCl 0,100 mol/L; solução de NaCl 0,100 mol/L.

4. APARELHAGEM.

1 viscosímetro de Ostwald.

Cronômetro.

5. PROCEDIMENTO.

Calibração do viscosímetro. Encher o viscosímetro com água destilada, até mais ou menos a metade do bulbo mais largo na lateral do viscosímetro. Se houver a formação de bolhas, as mesmas devem ser retiradas cuidadosamente. Com o auxílio de uma pró-pipeta, puxar o líquido no tubo capilar até acima da segunda marca. Tirar a pró-pipeta e deixar o líquido escoar, marcando o tempo de escoamento entre as duas marcas do capilar. Repetir o procedimento 5 vezes. Anote a temperatura ambiente e utilize o valor da viscosidade da água nesta temperatura como fator de calibração do viscosímetro.

Medida da viscosidade dos polímeros. Medir os tempos de escoamento de soluções de CMC em NaCl 0,100 mol/L nas concentrações de: 1,0 g/L, 2,0 g/L, 3,0 g/L, 3,5 g/L e 4,0 g/L. Repetir o procedimento utilizado para a água com as diferentes soluções de polímero. **Começar as medidas com a solução mais diluída e seguir na sequencia até a mais concentrada.** Se houver a formação de bolhas, as mesmas devem ser retiradas cuidadosamente. Encher o viscosímetro até mais ou menos a metade do bulbo mais largo na lateral. Começar a leitura do tempo de escoamento da solução (variação da posição do menisco entre as duas marcas do capilar). Repetir a leitura 5 vezes.

6. TRATAMENTO DOS RESULTADOS.

Calcular a viscosidade relativa de cada solução usando a equação 6. Calcular η_{sp} . Traçar os gráficos de η_{sp}/c em função de **c** e de $1/c \ln(\eta/\eta_0)$ em função de **c**. Use a dupla extrapolação para obter o valor mais exato possível de $[\eta]$. Calcular a massa molecular do polímero, utilizando as constantes tabeladas.

7. BIBLIOGRAFIA.

- a) K. Van Holde and R.A. Alberty, J. Chem. Educ., 26,151 (1949).
- b) F. Daniels et al., Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill, 6ª Ed., Cap. 13, ítem 44.
- c) Encyclopedia of Polymer Science, vol 17, p. 167, F.L. Marten.
- d) A. M. Halpern, G. C. McBane "Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook" 3. ed. W. H. Freeman and Co., 2006.
- e) American Polymer Standards Corporation. <http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>, acessado em 25/05/2015.

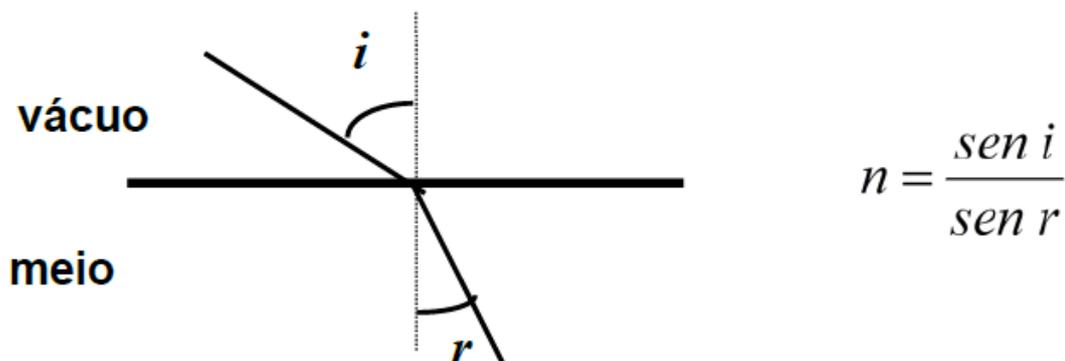
PRÁTICA B: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS

OBJETIVOS

Utilização de técnicas de refratometria e densitometria para obtenção de propriedades físico-químicas de substâncias puras e misturas binárias de líquidos.

INTRODUÇÃO

O índice de refração n para um líquido ou um sólido isotrópico é a razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e naquele meio. Ele pode ser definido em relação a uma superfície de separação plana de um meio exposto ao vácuo, como sendo a razão do seno do ângulo de incidência que a luz faz com a normal à superfície, com o seno do ângulo refratado. Na prática, é comum se referir o índice de refração de um meio em relação ao ar (1 atm), desde que o índice de refração deste em relação ao vácuo é de 1,00027.



A maioria dos refratômetros, aparelhos utilizados para determinação do índice de refração, opera usando o conceito de ângulo crítico. Quando a luz passa de um meio mais denso para um menos denso, o ângulo de refração é maior do que o de incidência e aumentando-se este, chega-se a um ângulo crítico para o qual o ângulo de refração é 90°. A partir deste ponto ocorre a reflexão total.

No refratômetro de Abbe há dois prismas, entre os quais é colocada uma gota de amostra. A condição de ângulo crítico ocorre na interface amostra-prisma polido. Como os raios do feixe de luz não estão paralelos haverá vários ângulos de incidência e o ângulo crítico é observado no campo de visão do instrumento pela separação nítida entre uma zona iluminada (para ângulo de incidência menor ou igual ao ângulo crítico) e uma zona escura (ângulo de incidência maior ou igual ao ângulo crítico). Os prismas, entre os quais se coloca a amostra, podem ser girados de modo a colocar o limite de separação das duas zonas no centro do retículo ocular. O índice de refração é lido diretamente na escala associada com o movimento de rotação dos prismas. Devido à dispersão do índice de refração da amostra, na separação das zonas podem aparecer franjas coloridas que dificultam a leitura. Esta condição é corrigida pelo uso de dois prismas de Amici, que compensam esta dispersão tornando nítida a separação das duas zonas. Estes prismas são de visão direta, e giram em direções opostas ao redor do eixo óptico do Telescópio. Os prismas de compensação de Amici são construídos com vidros especiais nos quais a luz de comprimento de onda da raia D do sódio, 5893 Å, não é desviada, ao contrário de qualquer outro comprimento de onda. Por este motivo, o índice de refração medido (n_{TD}), é relativo à linha D do sódio. Um anel saliente no meio da barra do telescópio é girado até a compensação ser completa e as franjas de cor desaparecem, levando a uma fina linha de demarcação entre as duas zonas de luz na ocular. O movimento de ajuste dos prismas de Amici é ligado a uma escala que mede o poder dispersivo da amostra. O índice de refração pode ser usado para determinar a concentração de materiais, estabelecer a identidade e a pureza de um composto químico e como uma ajuda valiosa para provar a estrutura de um composto. O uso mais comum é a determinação da concentração de açúcar em um fluido, também conhecido por índice de Brix, em frutas, doces preparados, mel e outros alimentos. O índice de refração, em conjunto com a densidade, pode servir como uma valiosa ajuda para provar a estrutura de um novo composto através do uso da refratividade específica (r) a qual é definida pela equação Lorentz- Lorentz:

$$r = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \times \frac{1}{\rho} \quad \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) \quad \begin{array}{l} n = \text{índice de refração.} \\ \rho = \text{densidade da substância à mesma temperatura} \end{array}$$

Para compostos simples, a soma das refrações dos grupos é a refração molar (R_m) do composto com razoável exatidão.

$$R_m = r.M \quad (\text{cm}^3) \quad M = \text{Massa molar da espécie}$$

Aparecem algumas dificuldades em compostos com duplas ligações conjugadas que possuem refração maior que a esperada. R_m independe da temperatura ou estado físico e fornece uma medida aproximada do volume total (sem espaços livres) de um mol de moléculas. A determinação da refração específica pode ser comparada com a calculada a partir de considerações estruturais. A refração molar depende do número e da natureza dos átomos presentes, e também das características das ligações. A contribuição das duplas e triplas ligações à refração é encontrada a partir das refrações de eteno e etileno. Nestas ligações, os pares eletrônicos nas ligações estão mais fracamente ligados em comparação com os de uma ligação simples. Grupos incluindo oxigênio mostram que a refração depende do modo de ligação do oxigênio. A refração, que inclui dois pares de elétrons do oxigênio, bem como os pares de elétrons de ligação, é diferente para cetonas, éteres e álcoois. A refratividade molar (R_m) de uma substância está diretamente ligada à sua polarizabilidade. Entende-se por polarizabilidade a facilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula. O índice de refração, por apresentar uma diminuição da velocidade da luz quando penetra em uma substância em relação ao vácuo, quantifica o grau de interação do campo elétrico da radiação com as moléculas da substância, ao distorcer suas nuvens eletrônicas. Desta forma, para uma mesma temperatura e uma determinada frequência de luz, podemos, a partir da refração molar, obter uma medida do grau de polarizabilidade da molécula de uma substância.

$$\alpha = \frac{3R_m}{4\pi N_A} \quad \begin{array}{l} \alpha = \text{polarizabilidade da espécie} \\ N_A = \text{constante de Avogadro} \end{array}$$

Momento dipolar é a tendência que uma molécula isolada tem em se orientar em um campo magnético, sendo obtida por:

$$\mu = \alpha.f \quad \begin{array}{l} f = \text{intensidade do campo} \\ \mu = \text{momento dipolar} \end{array}$$

Considerações eletrostáticas mostram que o momento induzido numa esfera perfeitamente condutora de raio r é igual à força de intensidade do campo:

$$\mu = r^3.f$$

Assim, a partir da polarizabilidade da molécula, pode-se calcular seu raio:

$$\alpha = r^3$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

1. Preparar 20 mL das seguintes soluções de etanol / água: (% de etanol) nas seguintes concentrações, em (v/v), 15%, 30%, 45%, 60% e 80%.
2. Meça no refratômetro de Abbé o índice de refração das soluções de etanol/água, bem como da água e etanol puros. Entre cada troca de solução, limpe muito bem os prismas do refratômetro*, tomando sempre o cuidado de não riscar sua superfície. Muito cuidado para não misturar as pipetas, cada solução deverá ter a sua própria.
3. Utilizando um picnômetro, meça as densidades das soluções de etanol/água, bem como da água e etanol puros. A densidade é obtida através das medidas do peso da solução em um volume conhecido (o do picnômetro).

4. Com estes dados você deverá construir curvas de calibração ($\eta \times c$) e ($\rho \times c$).
 5. Meça a densidade e o índice de refração para a amostra de pinga.
 6. Sobre a bancada haverá as seguintes substâncias: tolueno, ciclohexano, acetona, etanol. Cuidado para não trocar ou contaminar as pipetas.
 7. Meça a densidade e os índices de refrações de cada uma destas substâncias puras.
- *Cuidados na limpeza do prisma do refratômetro: Após a leitura do índice de refração das substâncias, passe suavemente sobre o prisma, algodão ou papel higiênico umedecidos primeiramente com água e depois com álcool, e antes de outra medida, aguarde alguns instantes a evaporação do solvente.

ORIENTAÇÕES PARA O RELATÓRIO

- Faça uma tabela dos índices de refração para as diferentes substâncias puras medidas.
- Calcule as refratividades molares (R_m), as polarizabilidades (α) e os raios moleculares para as substâncias puras e interprete os valores obtidos, relacionando-os com as características estruturais da molécula em questão.
- Compare os valores obtidos experimentalmente com os encontrados em literatura.
- Com o auxílio do Handbook of Chemistry and Physics, estime os valores de R_m a partir da estrutura química da molécula para cada uma das substâncias puras, compare com os valores de R_m determinados a partir dos dados experimentais de η e ρ experimentalmente e discuta suas observações.
- Para as misturas água/etanol, faça gráficos do índice de refração (η) em função da concentração de etanol e de (ρ) em função da concentração, e encontre o melhor ajuste, obtenha a equação matemática que melhor descreva o comportamento dos dados experimentais. Discuta o comportamento, levando em consideração as características termodinâmicas do sistema em questão.
- Determine a concentração do etanol na amostra comercial (pinga) e compare com o valor nominal. Comente também a praticidade e abrangência da determinação do teor de etanol em amostras comerciais, utilizando esta técnica.

BIBLIOGRAFIA

1. D. P. Shoemaker et al. Experiments in Physical Chemistry, 5th ed. McGraw Hill Book Co, N.Y., 1989.
2. F. Daniels et al. Experimental Physical Chemistry, 7th ed. McGraw Hill Book Co, N.Y., 1970.
3. N. Bauer, K. Fajans, Z. Lewin. Technique of Organic Chemistry, vol 1. A. Weissberger Ed., Interscience Publishers, Inc. N.Y., 1960.
4. P. W. Atkins. Physical Chemistry, 6th ed. Oxford University Press, 1998.
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th ed. CRC Press.
6. G. W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, cap. 10, Edgard Blücher, 1972.

PRÁTICA C: ESTUDO CINÉTICO DE UMA REAÇÃO

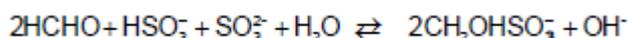
INTRODUÇÃO.

A velocidade de uma reação pode ser estudada acompanhando-se como a concentração de uma das espécies presentes varia ao longo do tempo. Pode-se, então, escrever equações cinéticas associadas a essas velocidades de formação de produtos ou desaparecimento de reagentes. O tempo pode ser monitorado facilmente através de um cronômetro comum, mas e as concentrações? Na prática, devemos ter em mente que não é possível, de uma forma direta, ter acesso a essas grandezas. Assim, o que pode ser monitorado realmente são propriedades relacionadas de alguma forma às concentrações. É comum, portanto, o acompanhamento da variação de pressão em reações que envolvam gases, da absorbância de espécies coloridas produzidas ou consumidas, da condutividade de reações envolvendo íons, etc. É necessário, porém, que cada sistema reacional seja considerado singularmente, e a forma de estudo seja cuidadosamente escolhida. No presente experimento, verificaremos como as informações cinéticas convencionais podem ser obtidas a partir de uma medida não usual.

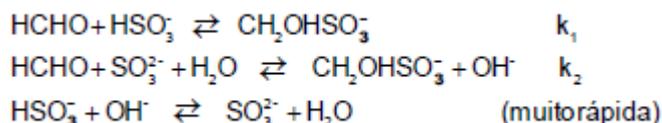
OBJETIVOS E DISCUSSÃO TEÓRICA.

Há reações químicas que devido às suas características cinéticas tornaram-se conhecidas como "reações relógio". São sempre processos complexos nos quais uma mudança (normalmente visual) ocorre por conta de uma reação lenta que só se processa em extensão razoável quando uma outra reação muito mais rápida e em paralelo cessa. O controle dessa reação rápida através de reagentes limitantes permite alterar o tempo em que se dá a mudança.

No experimento em questão vamos trabalhar com a "reação relógio de formaldeído". A reação complexa pode ser escrita:



De acordo com Wagner (3), têm lugar as seguintes reações:



k_1 é cerca de vinte vezes maior que k_2 e para fins práticos, a terceira reação é instantânea. Somando a isso o fato de que o bissulfito está em grande excesso em relação ao sulfito, podemos considerar a segunda reação como etapa determinante da velocidade. Note ainda que só quando todo o bissulfito for consumido é que a concentração de hidroxila aumentará no meio reacional.

Para estudar essa reação, trabalharemos sempre misturando uma solução de formaldeído com igual volume de uma solução de sulfito/bissulfito. A diferentes amostras adicionaremos diferentes quantidades de água e mediremos o tempo transcorrido até que a uma mudança se processe. Essa mudança será a viragem de um indicador ácido-base que, ocorrendo em um determinado pH, indicará sempre uma mesma quantidade de íons hidroxila formada. Aumentando ou diminuindo a concentração de bissulfito podemos tornar maior ou menor o tempo de viragem.

A lei cinética para esse processo pode então ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k_2[\text{HCHO}][\text{SO}_3^{2-}]$$

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = k_2[\text{HCHO}]dt$$

como $[] = n/V_t$

$$\frac{dn_{\text{OH}^-}}{n_{\text{SO}_3^{2-}}} = \frac{k_2 n_{\text{HCHO}} dt}{V_t}$$

integrando, temos:

$$\int_{n_1}^{n_t} \frac{dn_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}}} = \int_0^t \frac{k_2 n_{HCHO} dt}{V_t}$$

$$\frac{\Delta n_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}}} = \frac{k_2 n_{HCHO} t}{V_t}$$

$$t = \frac{\Delta n_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}} n_{HCHO} k_2} V_t$$

$$t = k_{exp} \cdot V_t \quad \text{como} \quad V_t = V_{fixo} + V_{\text{água}}$$

$$t = k_{exp} \cdot V_{fixo} + k_{exp} \cdot V_{\text{água}}$$

Podemos esperar, assim, que o tempo de reação, i.e., o tempo para que o indicador vire seja função linear do volume de água adicionado dentro das condições experimentais impostas. O objetivo da primeira parte dessa experiência é verificar (ou não ?) a validade dessa relação e, em consequência, do mecanismo proposto.

Na segunda parte desse experimento temos por objetivo calcular a energia de ativação do processo. Para isso serão medidos os tempos de reação para uma determinada combinação a diferentes temperaturas.

PARTE EXPERIMENTAL.

Parte A.

Prepare duas soluções aquosas como segue:

solução A:

- * $Na_2SO_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- * $NaHSO_3 = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$
- * gotas de solução etanólica de fenolftaleína

solução B:

- * $HCOH = 0,30 \text{ mol. L}^{-1}$

Prepare seis combinações com 30 mL de solução A + 30 mL de solução B + x mL de água, onde x = 0, 20, 40, 60, 80 e 100. Meça os tempos de reação para cada combinação, disparando o cronômetro no momento da mistura.

CUIDADOS:

- * A solução A decompõe-se fácil e continuamente pela liberação de SO_3 . Para evitar que isso interfira nos resultados, prepare-a o mais próximo possível do momento de uso, seja rápido e mantenha o frasco muito bem fechado.
- * Assegure-se que a temperatura não sofra variações consideráveis no decorrer das medidas.

Parte B.

Para essa parte da experiência prepare combinações iguais contendo 30 mL de solução A + 30 mL de solução B + 50 mL de água. Como na etapa anterior, meça os tempos de reação a diferentes temperaturas (4 ou 5, com diferenças não inferiores a 3 graus Celsius) procurando não ultrapassar a temperatura de 25-30 graus Celsius. Termostatize as soluções antes de misturá-las e durante o tempo de medida. Através de um gráfico de $\ln \text{ tempo} = f(T)$, proponha uma equação relacionando tempo de reação e temperatura.

Com os dados obtidos nas partes A e B, tente verificar a validade ou não da linearidade da relação proposta, justificando as eventuais concordâncias ou discordâncias. Calcule, também, o valor da constante experimental k.

QUESTÕES:

Procure pensar criticamente sobre os seguintes pontos e discutí-los:

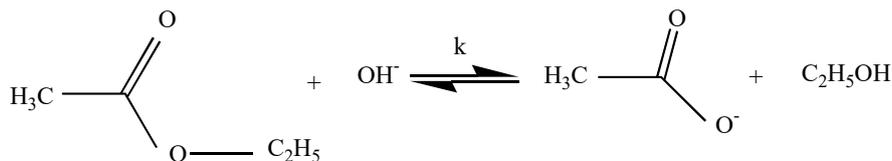
1. Como poderíamos fazer para que o tempo de reação se tornasse maior (sem alterar a quantidade de água adicionada)?
2. Caso haja decomposição da solução de sulfito/bissulfito, que efeito isso causaria nos valores finais medidos? Deixaríamos de ter uma relação linear entre V_{água} e tempo?
3. Poder-se-ia utilizar outro indicador que não fosse a fenolftaleína?
4. Levando-se em consideração que a viragem do indicador é função do pH e na expressão utilizada temos $n\text{OH}^-$, qual o erro causado por essa aproximação?
5. Por que na parte B do experimento não se deve elevar muito a temperatura? Que tipo de erros (em que sentido) isso causaria?
6. Tente traçar o gráfico $\ln \text{ tempo} = f(1/T)$. Esse gráfico é equivalente ao gráfico de Arrhenius ($\ln k = f(1/T)$)? Pode-se através dele obter a energia de ativação dessa reação? Discuta.

BIBLIOGRAFIA:

1. B. H. Maham, "Química, um Curso Universitário", 1970, Edigar Blucher Ed.
 2. S. J. Formosinho, "Fundamentos de Cinética Química", 1983, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
 3. R. L. Barret, J. Chem. Ed. 32, 78 (1955).
-

PRÁTICA D: SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA - MÉTODO CONDUTIMÉTRICO.

Nesta experiência será estudada a reação de saponificação do acetato de etila:



que é uma reação de 2ª ordem, com o objetivo de determinar a constante de velocidade (k), e a energia de ativação (E_a).

A velocidade da reação é dada por:

$$v = -\frac{d[\text{EtAc}]}{dt} = k[\text{EtAc}][\text{OH}^-]$$

Experimentalmente, utilizam-se concentrações tais que:

$$[\text{EtAc}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = a$$

e portanto, em qualquer instante: $[\text{EtAc}] = [\text{OH}^-] = [A]$

Assim,

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Integrando-se a equação acima, obtém-se:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{a} + kt \quad (1)$$

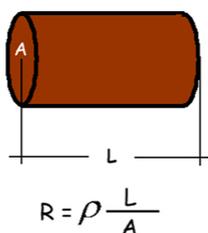
A equação (1) é a lei cinética integrada para a reação de 2ª ordem.

Eletroquímica envolvida

Íons em solução obedecem a Lei de Ohm, e para a medida da resistência de soluções eletrolíticas emprega-se um condutivímetro com uma célula de condutividade com eletrodos de platina-platinizada [Pt(Pt)].

Para um condutor metálico, correspondente a um corpo cilíndrico, um fio, por exemplo, ou um a barra de base retangular ou quadrada, a geometria permite admitir que a Resistência é diretamente proporcional ao comprimento L e Inversamente proporcional à área transversal A do condutor.

Desta forma a Segunda lei de Ohm estabelece que



A constante de proporcionalidade recebe o nome de resistividade elétrica, propriedade intensiva, que é também conhecida como resistência específica do material. A resistividade corresponde à resistência do material quando o seu comprimento e a área da sua secção transversal são iguais à unidade. O inverso da resistividade é a condutividade ou condutância específica

$$\kappa/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = \text{condutividade} = \frac{1}{\text{resistividade}} = \frac{1}{\rho/\Omega\text{cm}^{-1}}$$

Estes conceitos podem ser aplicados a uma solução eletrolítica em que o eletrólito se situa entre dois eletrodos paralelos, de secção transversal A, e a uma distância igual a L.

Condutímetro modernos fornecem diretamente o valor de κ (**condutividade**), ao invés de R (resistência). Para tanto os condutímetros devem ser previamente calibrados para seu uso adequado. A calibração é feita utilizando-se uma solução de KCl cuja concentração e condutividades são muito bem conhecidas.

Por definição:

$$\text{Condutância Molar} \longrightarrow \Lambda = \frac{\kappa}{C} \quad (2)$$

Para soluções muito diluídas e eletrólitos 1:1:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \quad (3) \quad \lambda_i = \text{condutância iônica molar}$$

Então a partir de (2) e (3):

$$\kappa = \Lambda C = \sum_i \lambda_i C_i \quad (4)$$

Esta relação mostra que há uma relação direta entre a condutividade e a concentração de espécies iônicas.

Na reação em estudo, o íon OH^- de elevada mobilidade iônica, vai sendo gradativamente substituído pelo íon acetato, de pequena mobilidade e a reação poderá ser acompanhada através de medida de condutância.

Ao longo da reação: $[\text{Na}^+]$ permanece constante = a.

Num instante t qualquer (equação 4) da reação estudada, tem-se que:

$$\kappa_t = a\lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-]\lambda_{\text{OH}^-} + [\text{Ac}^-]\lambda_{\text{Ac}^-} \quad (5)$$

No início da reação: $[\text{OH}^-] = a$ $[\text{Ac}^-] = 0$

$$\text{Então:} \quad \kappa_0 = a(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \quad (6)$$

Ao final da reação, é válido supor que: $[\text{OH}^-] = 0$ $[\text{Ac}^-] = a$

$$\text{Portanto, analogamente:} \quad \kappa_\infty = a(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) \quad (7)$$

Da manipulação adequada das equações (5),(6) e (7), chega-se a (lembrando que $[\text{OH}^-] \square [\text{A}]$):

$$[\text{A}] = a \frac{\kappa_t - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa_\infty} \quad (8)$$

Isto é, a concentração de hidroxila ou acetato em qualquer instante pode ser calculada medindo-se a condutividade da solução.

Retomando agora a cinética da reação!

A substituição da equação (8) na equação (1) resulta em:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{a(\kappa_t - \kappa_\infty)} = \frac{1}{a} + kt \Rightarrow \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} = 1 + akt$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} = akt$$

Deste modo, podemos obter o valor de ak. Uma vez que o valor de a é conhecido, podemos obter o valor da constante de velocidade (k).

Realizando-se a reação em duas temperaturas diferentes podemos calcular a Energia de Ativação (E_a) da reação utilizando-se a equação de Arrhenius rearranjada:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

PROCEDIMENTO

Ligue o termostato do banho e ajuste a temperatura de acordo com o seguinte esquema:

- Grupo D1 – 25 °C
- Grupo D2 – 30 °C
- Grupo D3 – 35 °C
- Grupo D4 – 40 °C

Cada Grupo será responsável por uma temperatura.

Sequência de passos experimentais:

1º Passo: Preparar uma solução de acetato de etila ($0,020 \text{ mol L}^{-1}$). Para tal, deverá pipetar 0,5 mL do reagente para um balão volumétrico de 250 mL e completar o seu volume com água destilada. (Uma única solução será suficiente para os 4 grupos).

2º Passo: Pipetar 50 mL desta solução (acetato de Etila $0,020 \text{ mol L}^{-1}$) para um Erlenmeyer rolhando-o em seguida.

3º Passo: Pipetar 50 mL da solução de NaOH padronizada para um outro Erlenmeyer rolhando-o em seguida.

4º Passo: Colocar os dois Erlenmeyers no banho termoestabilizado.

5º Passo: A partir da solução de NaOH padronizada prepare um padrão. Para tal, deverá pipetar 25 mL da solução de NaOH padrão para um balão volumétrico de 50 mL e completar o seu volume com água destilada. Transferir parte desta solução para um tubo de ensaio e colocar no banho termoestabilizado.

6º Passo: Colocar no banho termoestabilizado os seguintes itens:

- Um tubo de ensaio com água destilada no qual deverá colocar a sonda de temperatura do condutivímetro
- Um tubo de ensaio contendo água destilada no qual deverá colocar célula de condutividade do condutivímetro
- Um Erlenmeyer de 125 mL vazio

7º Passo: Termoestabilizar durante 10 minutos.

8º Passo: Medir a condutividade da solução padrão de NaOH.

9º Passo: Misture as duas soluções no Erlenmeyer de 125 mL agitando vigorosamente a mistura. Coloque de imediato a célula de condutividade dentro do Erlenmeyer e inicie nesse instante a contagem do tempo.

9º Passo: Deverá acompanhar a condutividade da mistura durante 1 hora registando o valor de condutividade em intervalos de 3 minutos

TRATAMENTO DE DADOS

Construir, para cada temperatura, o gráfico de $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty}$ em função do tempo, para obter a constante de velocidade. Calcule a E_a da reação.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman, *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1970.
2. *Livros Textos de Físico-Química*.
3. H. A. Smith e H. S. Levenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1172 (1939).
4. *International Critical Tables*, vol VII, pág. 129.