QFL 1444 - FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL – 2022

PROTOCOLOS EXPERIMENTAIS

L1 - Adsorção de ácido acético sobre carvão ativo

O objetivo desta experiência é a determinação quantitativa da adsorção do ácido acético em carvão ativo.

INTRODUÇÃO.

Certos sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas na sua superfície (adsorção). Esta propriedade pode ser bastante acentuada no caso de materiais porosos ou finamente divididos. As forças envolvidas na adsorção podem variar desde as de natureza puramente física (adsorção física) até as de natureza química (adsorção química).

A adsorção física ocorre com forças intermoleculares envolvendo dipolos permanentes, dipolos induzidos e interações quadrupolo entre adsorvente e espécie a ser adsorvida (adsorbato). Envolvem forças de Van der Waals ou forças de valência secundária. Químiossorção por outro lado, envolve uma interação química com transferência de elétrons entre adsorventes e adsorbato. As espécies adsorvidas são ligadas por força de valência que são as mesmas que ligam os átomos numa molécula.

O processo de adsorção não é um processo estático, mas de equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e moléculas que são dessorvidas. Este equilíbrio é inversamente proporcional à temperatura, isto é, a adsorção aumenta com a diminuição de temperatura. Em sistemas simples pode-se traçar uma curva de concentração de soluto na fase sólida em função da concentração de soluto na fase líquida. O perfil desta curva dá uma indicação do tipo de adsorção envolvida no processo. A atribuição de modelos matemáticos a estas curvas nos permite obter informações adicionais referentes aos mecanismos e processos envolvidos. Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Uma isoterma simples com alguma base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído) é a **Isoterma de Langmuir**.

A Isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica de uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponde à formação de uma monocamada. Ela corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizado, onde são feitas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados sítios de adsorção;
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada. A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

O modelo matemático associado a este tipo de isoterma é:

$$\frac{x}{m} = \frac{N_m K_c}{1 + K_c} \quad (1)$$

ou,

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{N_m K} + \frac{c}{N_m} \quad (2)$$

Onde ***x*** é o número de mols do soluto adsorvido por **m** gramas de adsorventes em equilíbrio com o soluto de concentração ***c***. A constante ***Nm*** é o valor da saturação da monocamada em mols por grama e não depende da temperatura na ausência de interferência do solvente. A constante ***K*** relaciona a adsorção específica (***x/m***) com a concentração na faixa de concentração muito diluída. O valor de ***K*** pode ser relacionado com a entalpia de adsorção específica do sistema, e a teoria termodinâmica produz que um gráfico de ***log K*** vs. ***1/T*** onde ***T*** é a temperatura absoluta deveria dar uma linha reta para sistema simples.

A Isoterma de Langmuir descreve a adsorção em monocamada, isto é, o comportamento esperado para quimiosorção, mas falha quando a concentração aumenta e começa a formação de multicamadas de adsorção, comportamento esperado na adsorção física. Em casos de sítios não uniformes o processo pode ser descrito pela **Isoterma de Freundlich**. O modelo matemático associado a esta Isoterma é: $\frac{x}{m} = kc^{1/n}$

- ***x*** = massa do material adsorvido (g);
- ***m*** = massa do material adsorvente (g);
- ***c*** = concentração da solução ($g.L^{-1}$) em equilíbrio com o material adsorvido;
- ***n*** = parâmetro empírico. Valores de **n** na faixa de 1< ***n*** <10 indicam adsorção favorável.
- ***k*** = constante de Freundlich ($mg.g^{-1}$) que se relaciona com a capacidade de adsorção. Depende consideravelmente da temperatura apresentando valores maiores para temperaturas menores e do solvente.

A equação acima pode ser escrita na forma logarítmica de modo que um gráfico de ***log (x/m)*** em função de ***log c*** deverá dar uma reta cujos coeficientes angular e linear permitem determinar **n** e **k**.

Devido ao fato da capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente a partir de uma mistura, tornado o fenômeno de adsorção, importante em processos de cromatografia, catálise, purificação de gases e soluções, etc. É bem conhecido o uso de coluna de carvão ativo em filtros domésticos para eliminar o cheiro e "gosto de cloro" da água.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Preparar soluções de ácido acético de diferentes concentrações adicionando em balões volumétricos de 100 mL, com o auxílio de uma bureta, respectivamente 20,0 mL, 16,0 mL, 12,0 mL, 8,0 mL e 4,0 mL de ácido, completando com água destilada até a marca. Cada

solução é transferida para um erlenmeyer de 250mL e 1,00 g de carvão ativo é adicionado a cada frasco. As soluções são agitadas durante 40 minutos num agitador mecânico.

Para cada concentração, filtra-se a solução, tendo o cuidado de lavar inicialmente o papel de filtro com cerca de 25 mL de própria solução (o filtro adsorve ácido acético) que são descartados, só após filtrando o restante da solução. Retirar com uma pipeta uma alíquota de (5,0 mL ou 25 mL, dependendo da concentração) da solução filtrada e titular com hidróxido de sódio 0,100 mol.L^{-1}. É conveniente começar titulando as soluções mais diluídas.

TRATAMENTO DE DADOS.

A massa total de ácido acético em cada solução é calculada dos dados das soluções originais. A titulação fornece a massa de ácido acético que permanece em 100 mL de solução, após a adsorção pelo carvão ativo. A diferença das duas massas é o valor da massa de ácido acético adsorvida pela massa de carvão.

A concentração c da solução (ácido que permanece na solução) é calculada a partir da titulação com hidróxido de sódio.

Construa um gráfico de ***x/m*** em função destas concentrações e analise o resultado segundo o tipo de adsorção obtido. Construa os gráficos necessários para determinar se alguma Isoterma pode ser associada a estes resultados, calculando as constantes envolvidas nestas isotermas.

BIBLIOGRAFIA.

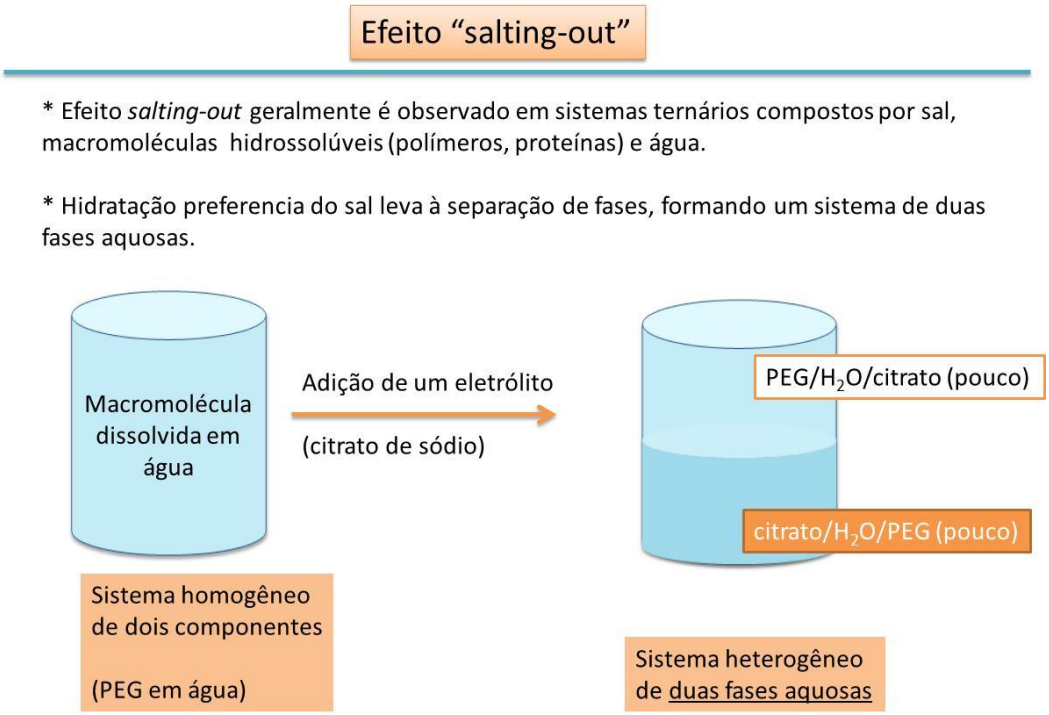
1. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman, E*xperimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1970.

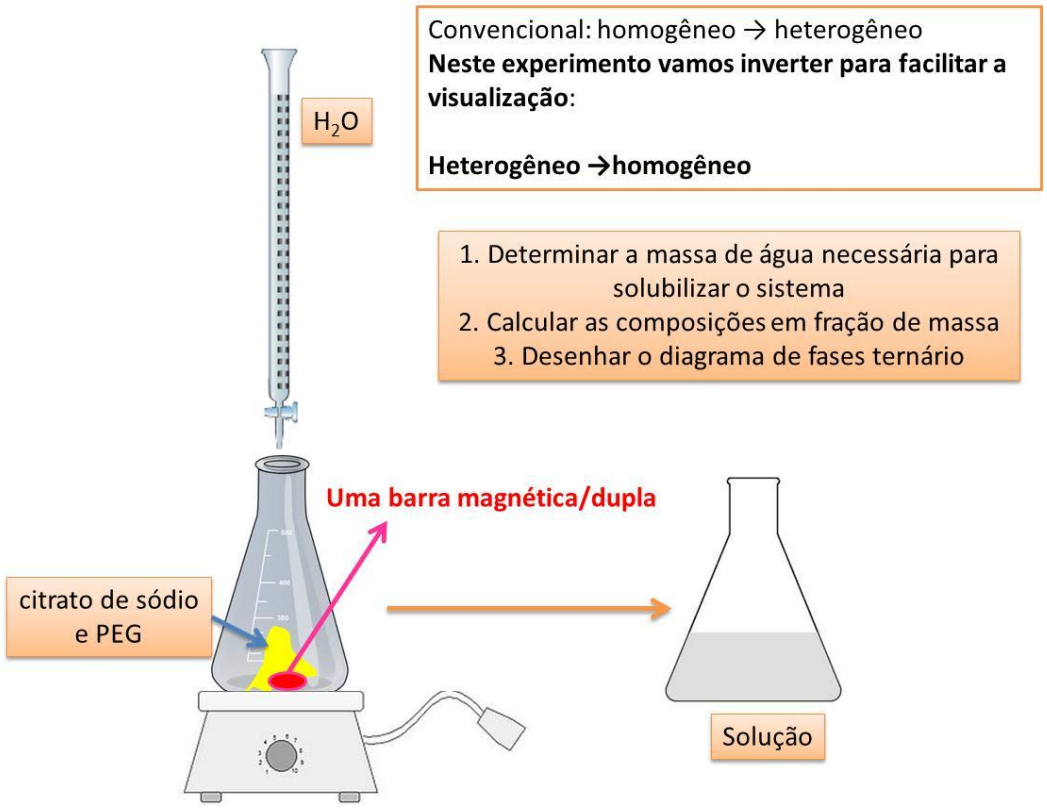
2. D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. I. Steinfeld e J. W. Neibler, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1996.

3. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., 1990.

L2 - Diagrama de fases ternário

Objetivos: O objetivo deste experimento é construir um diagrama ternário do sistema composto por água,citrato de sódio e polietilenoglicol 1500 (PEG de massa molar média 1500), através do efeito "salting-out".





Materiais:

- Erlermeyers de 25mL
- Bureta de 50mL
- Pipetas Pasteur
- Pissetas
- Espátulas
- Agitador Magnético
- Barra Magnética
- Pedaço de Papelão
- Balança Analítica
- Suporte Universal
- Garra para a Bureta
- Mufa

Reagentes:

- Polietilenoglicol (PEG) 1500 g/mol
- Citrato de sódio

Procedimento experimental

A. Construção do diagrama ternário

Importante! Anotar a temperatura da sala a cada 20 minutos!

1. Lave uma bureta, faça a ambientação da mesma e a complete com água destilada; Pesar erlenmeyer com barra magnética (só tem uma barra magnética por grupo). Utilize sempre um erlenmeyer limpo e ***seco;***
2. Preparar, nos erlenmeyers pesados, as misturas de 1-6, utilizando os compostos ***sólidos***.

Mistura	Massa Citrato de sódio / g	Massa PEG / g
1	4,500	1,000
2	3,500	2,000
3	4,000	2,000
4	2,000	5,000
5	3,000	3,000
6	3,000	2,500

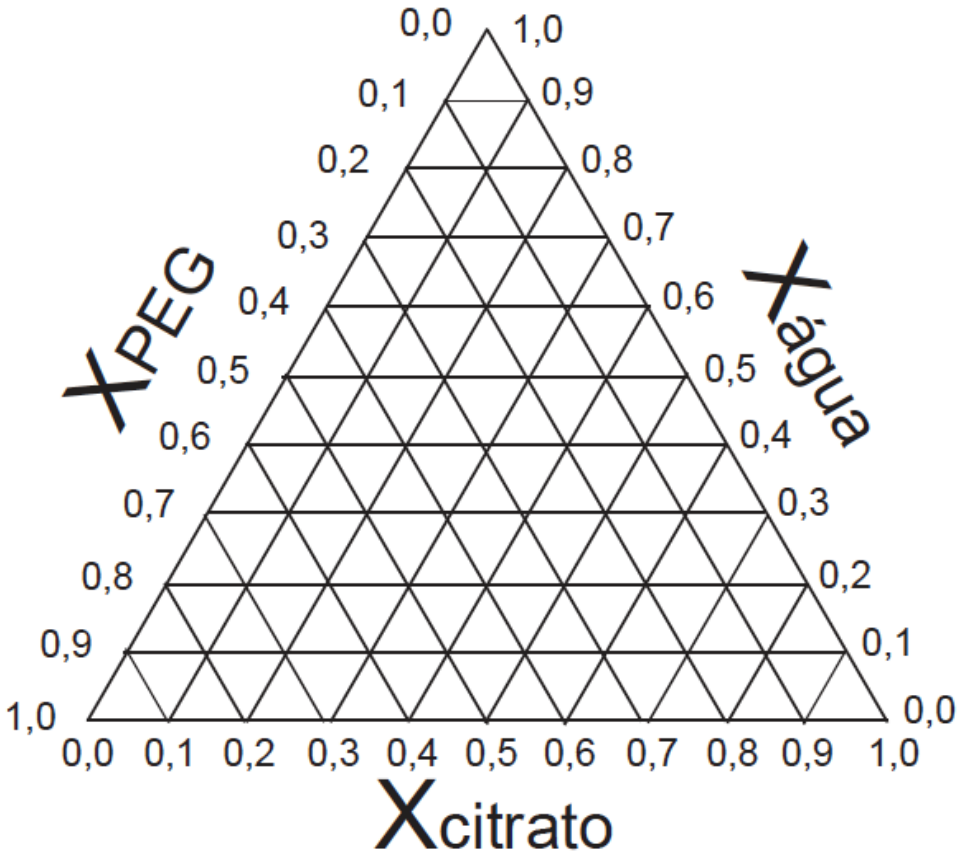
3. Adicionar cerca de 12,5mL de água à mistura sólida, com a bureta e deixe agitando por 10 min, ***sem aquecimento***. Utilize uma base de papelão para isolar termicamente o erlenmeyer da chapa de aquecimento. Caso ainda existam partículas não dissolvidas na mistura, continue agitando e verifique a cada 2min.

4. Prossiga a titulação, com auxílio da agitação, até que o ponto de névoa desapareça. Sugestão: deixe a bureta com um fluxo de 1 gota a cada 2 segundos.
5. Pese o sistema novamente e, por diferença de massas, anote na tabela abaixo a massa de água adicionada:

Mistura	Massa de água / g
1	
2	
3	
4	
5	
6	

6. Com os dados obtidos, calcule as frações em massa dos componentes do sistema ternário. Utilize-os para traçar a curva binodal no diagrama de fases ternário.

Mistura	Fração em massa de citrato de sódio	Fração em massa de PEG	Fração em massa de água
1			
2			
3			
4			
5			
6			



Para o relatório:

Apresente as tabelas com as frações em massa e a curva binodal referente ao sistema ternário. Indique com uma seta o sentido do aumento da composição de cada componente no diagrama.

L3 - Gradiente de densidade, picnometria e refratometria

Objetivos: Determinar a densidade de polímeros através de dois métodos diferentes, identificar amostras por picnometria e refratometria.

Algumas definições:

Densidade (ρ): $\rho = \frac{massa}{volume}$

Densidade relativa (DR): $DR = \frac{densidade\ de\ uma\ substância\ em\ T}{densidade\ da\ água\ em\ T}$

Por exemplo, se etanol e água têm densidades de 0,80 g cm^{-3} e 1,0 g cm^{-3}, respectivamente, então a densidade relativa (ou gravidade específica) do etanol seria 0,80 (adimensional).
Peso específico é o peso por unidade de volume (N/m^3).

Parte A) Gradiente de densidade

Procedimento Experimental:

Partindo de soluções aquosas de sacarose 60, 50, 35, 25, 20, 12 e 5%, montar um gradiente de densidade com as soluções preparadas numa proveta de 50 mL. A coluna deverá ser montada em ordem decrescente de concentração como mostrado na Figura 1:

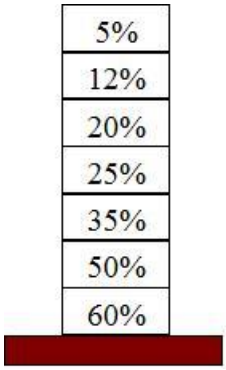


Figura 1.

As soluções devem ser adicionadas *lenta e cuidadosamente* com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. A proveta deve estar levemente inclinada durante a adição das soluções. Cada camada deverá ocupar 5mL da proveta. Durante e após a preparação **cuidado** com o manuseio da coluna para evitar a mistura das camadas. Coloque as amostras de polímero disponíveis na coluna, observe e anote em que faixa de concentração estas param.

Usem os densímetros disponíveis no laboratório para medir as densidades das soluções utilizadas na montagem da coluna.

Parte B) Picnometria

Calibração do picnômetro: Pesar o picnômetro vazio e seco. Encher o picnômetro com água destilada e pesar. Calcular o volume do picnômetro, utilizando a densidade da água na temperatura de trabalho.

Cuidados:

*Ao manusear o picnômetro, nunca encoste em sua superfície diretamente com as mãos (a gordura dos dedos pode ficar depositada no vidro e causar imprecisões nas medidas). Você também deve utilizar balanças semi-analíticas para as pesagens (com *quatro casas decimais*), ao invés de balanças que chegam até as três casas.

Não esqueça de anotar a temperatura!

* Não pode haver **bolhas** dentro do picnômetro na hora da pesagem!
* O volume deve ser completamente preenchido (como mostrado na Figura 2).

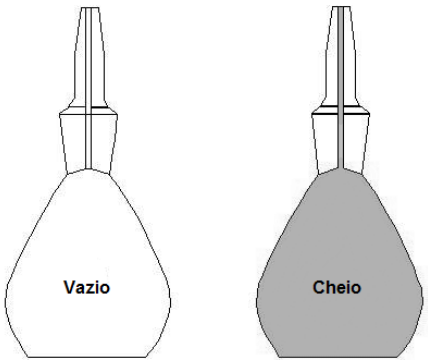


Figura 2.

Massa do picnômetro = _____ g
Massa de água = _____ g
Densidade da água na T.A. = _____ g mL^{-1}
Volume do picnômetro = _____ mL

Repetir o procedimento acima para cada uma das amostras de polímero disponíveis.
Massa do polímero = ~ 3,0% da massa de água necessária para encher o picnômetro
Massa do picnômetro + água = _____ g
Massa do polímero 1 = _____ g
Massa do picnômetro + água + polímero 1 = _____ g
Densidade do polímero 1 na T.A. = _____ g mL^{-1}

Massa do picnômetro + água = _____ g
Massa do polímero 2 = _____ g
Massa do picnômetro + água + polímero 2 = _____ g
Densidade do polímero 2 na T.A. = _____ g mL^{-1}

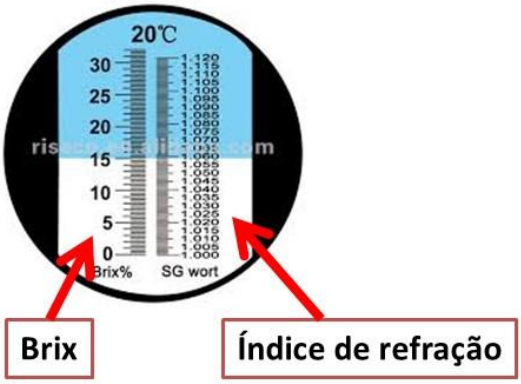
Massa do picnômetro + água = _____ g
Massa do polímero 3 = _____ g
Massa do picnômetro + água + polímero 3 = _____ g
Densidade do polímero 3 na T.A. = _____ g mL^{-1}

Para o relatório:

- Consulte o Handbok of Chemistry and Physics para relacionar as concentrações das soluções de sacarose com as densidades.
- Como você prepararia uma solução 25% (m/m) de sacarose em água? Como você checaria se o preparo foi correto?
- Estime a densidade de cada polímero que foi imerso na coluna e compare com o valor obtido pela picnometria e com o valor de literatura. Discutir eventuais diferenças.
- Quais as vantagens e desvantagens de cada um dos 2 métodos?

Parte C) Identificação de amostras de guaraná normal e guaraná zero por picnometria e refratometria

Certifique-se que as amostras de refrigerante estão livres de bolhas de CO_2. Encher o picnômetro com o guaraná normal, pesar e anotar a massa. Repetir o procedimento com o refrigerante zero. Calcular as densidades das duas amostras de guaraná, considerando o volume do picnômetro determinado a partir da calibração. Medir o índice de refração e Brix das duas amostras. Identifique as duas amostras a partir das medidas de densidade, índice de refração e Brix. Conslute o Handbook of Chemistry and Physics para relacionar a densidade com a concentração de sacarose e compare com as informações do rótulo dos refrigerantes.
Brix (símbolo °Bx) é uma escala numérica de índice de refração (o quanto a luz desvia em relação ao desvio provocado por água destilada) de uma solução, comumente utilizada para determinar, de forma indireta, a quantidade de compostos solúveis numa solução de sacarose, utilizada geralmente para suco de fruta.

• **1°Bx = 1g de açúcar/ 100g de solução, ou 1% m/m de açúcar.** • **Use a medida de índice de refração e determine a concentração de sacarose**	

Índice de Refração

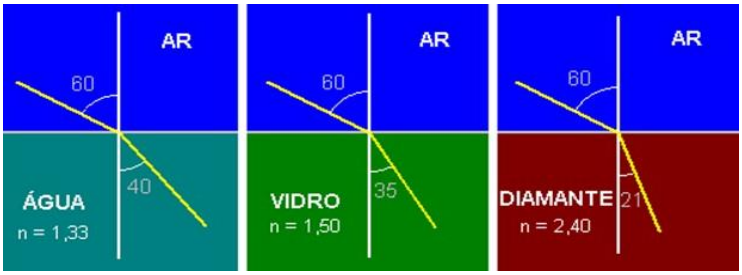
O desvio que a luz sofre quando passa de um meio para outro, depende da velocidade da luz nos dois meios. A grandeza física que relaciona as velocidades nos dois meios, é o índice de refração relativo (n_{21}), que é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no primeiro meio (v_1) e a velocidade da luz no segundo meio (v_2):

$$\boldsymbol{n_{21} = \frac{v_1}{v_2}} \qquad (\mathbf{1})$$

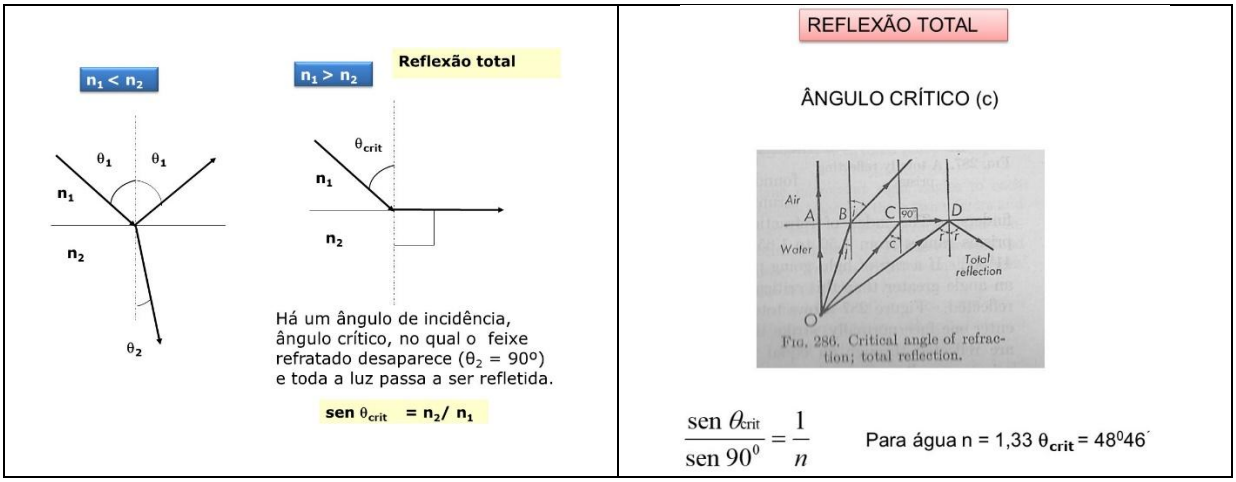
Quando o primeiro meio é o vácuo ($v_1 = c$), o índice de refração que relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade em outro meio (v), é denominado índice de refração absoluto (n):

$$\boldsymbol{n = \frac{c}{v}} \qquad (\mathbf{2})$$

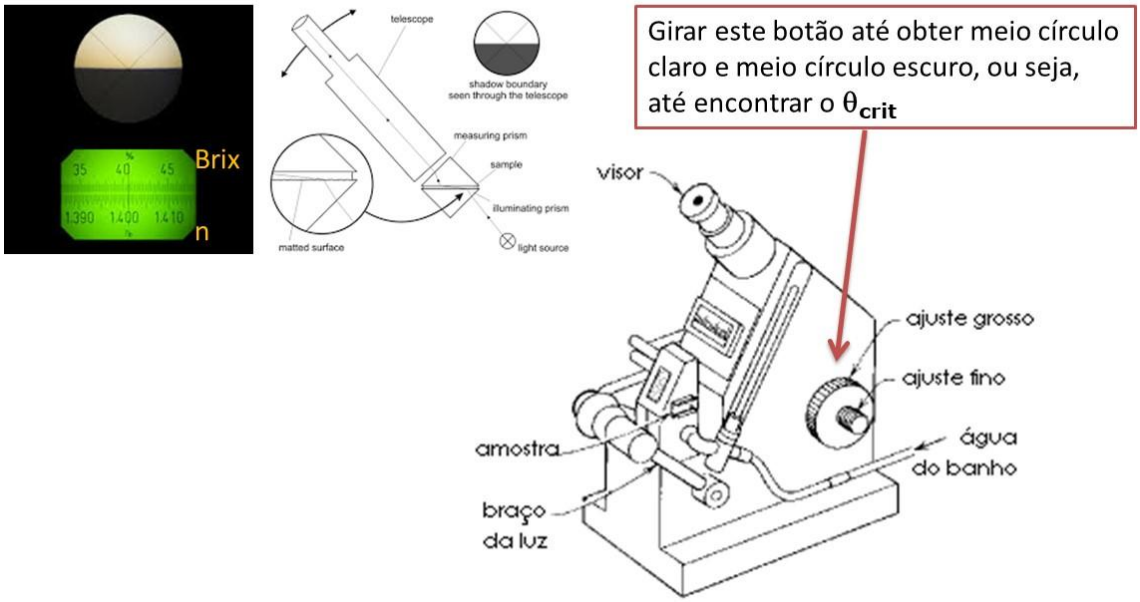
A velocidade da luz no vácuo é c = 2.99792 x 10^8 m s^{-1} e em outro meio qualquer é menor do que este valor. **Consequentemente, o valor do índice de refração em qualquer meio, exceto o vácuo, é sempre maior que a unidade (n > 1).**



O refratômetro de Abbe utiliza o princípio da reflexão total para possibilitar a determinação do índice de refração.



Medindo no refratômetro de Abbe



BIBLIOGRAFIA

- Handbook of Chemistry and Physics, 62th ed. ,1981, CRC Press.
- Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.
- Reciclagem do Plástico, A. M. Piva e H. Wiebeck, Artliber, 2004.

L4 - Tensiometria e determinação da concentração micelar crítica

Objetivos: Aprender a trabalhar com a técnica de tensiometria, determinar a concentração micelar crítica (cmc) de um tensoativo negativamente carregado por tensiometria e condutometria, avaliar a concentração de excesso superficial e o fenômeno de auto associação.

Introdução

Moléculas de tensoativos ou surfactantes são formadas por uma cabeça polar e uma cauda apolar, por esta razão são denominadas de anfifílicas. Em meio aquoso tendem a se auto-organizar, formando micelas a partir de uma dada concentração, a qual é chamada de concentração micelar crítica (cmc) [1-4]. O processo de micelização a temperatura ambiente geralmente é espontâneo e dirigido pelo ganho entrópico do sistema, devido à liberação das moléculas de água que hidratavam os monômeros de tensoativo antes da micelização. Concomitantemente, na região da cmc, ocorre a formação de uma monocamada de moléculas de tensoativo na interface líquido-ar [1-4]. Na monocamada a cauda hidrofóbica das moléculas de tensoativo se orienta para o ar, um meio hidrofóbico também, e a cabeça polar se orienta para o meio aquoso. O processo de micelização envolve equilíbrio dinâmico entre os monômeros de tensoativo livres no meio e (i) as micelas e (ii) a monocamada na interface líquido-ar, de forma que as estruturas organizadas (monocamada e micelas) são constantemente desfeitas e refeitas. A **Figura 1** mostra uma representação esquemática das moléculas de tensoativo livres, na micela e na monocamada.

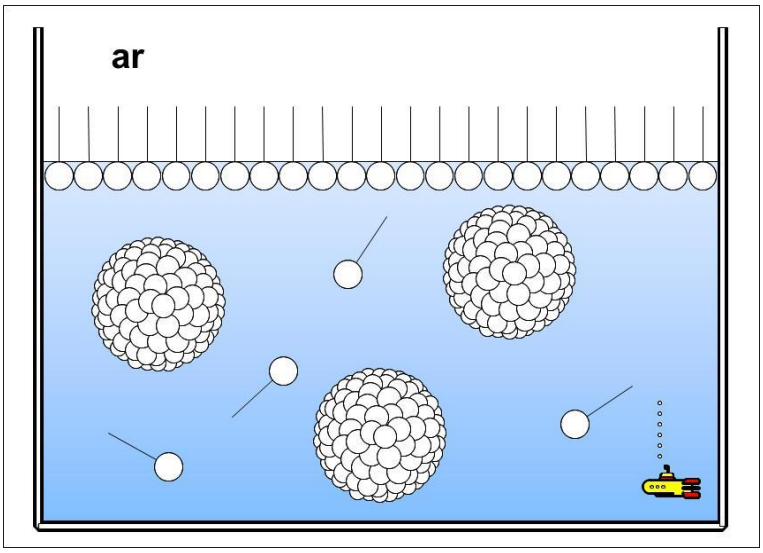


Figura 1. Representação esquemática dos monômeros de tensoativo livres no meio aquoso, as micelas e a monocamada na interface líquido-ar. (Fonte da imagem: Krüss GmbH)

A cmc pode ser determinada por diferentes técnicas como, por exemplo, tensiometria, condutometria (no caso de tensoativos carregados) e turbidez, como representado na Figura 2 [1-4]. A cmc não é um valor definido, e sim, uma região.

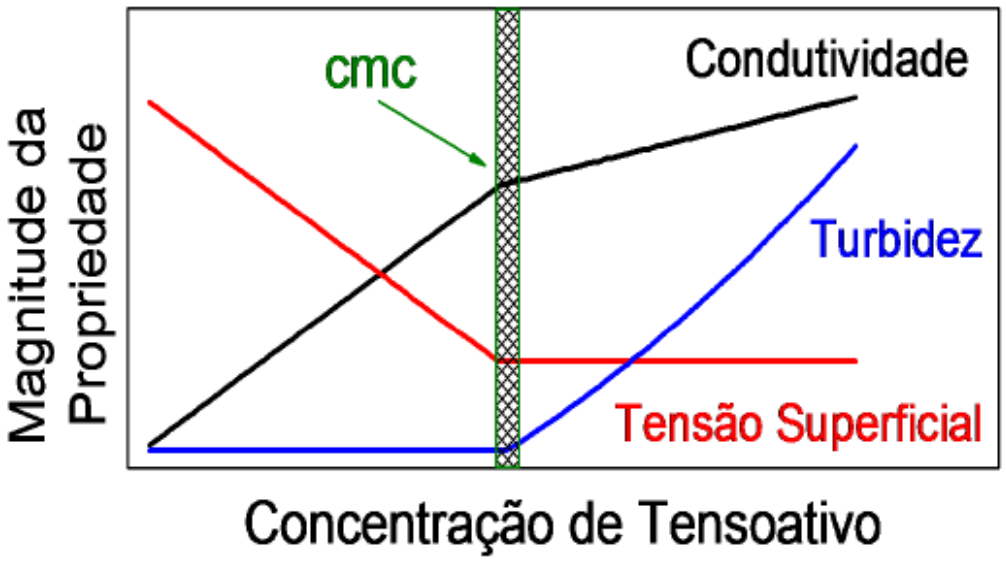


Figura 2. Variação de tensão superficial, condutividade iônica e turbidez em função da concentração de tensoativo. A região hachurada corresponde à cmc.

Propriedades físico-químicas de soluções de tensoativos em água

A tensão superficial (γ) é definida como o trabalho (dW) necessário para aumentar uma dada área em dA [2-4]**:**

$$dW = \gamma dA \qquad (1)$$

O trabalho a ser realizado (dW) será grande se as forças intermoleculares presentes na interface líquido-ar forem altas, como as ligações de H, tipicamente ~ 20 kJ/mol. Entretanto, se as interações intermoleculares forem fracas, será necessária a realização de pouco trabalho para aumentar a área superficial e vencer as forças intermoleculares. Esta situação é observada quando há a formação de monocamada de tensoativos ou álcoois na interface líquido-ar, pois as caudas hidrofóbicas são formadas por hidrocarbonetos, cujas forças intermoleculares são forças de van der Waals, tipicamente ~ 2 kJ/mol. A **Figura 3** mostra esquematicamente o arranjo de moléculas de água e de etanol na interface líquido/ar. A interface água/ar apresenta alta tensão superficial devido às fortes interações intermoleculares (ligações de H) entre as moléculas de água e pouquíssima interação com o ar. Como consequência, a tensão superficial da água é alta (72 x 10^{-3} N m^{-1}) a 20 ºC. Por outro lado, a tensão superficial de etanol é 22 x 10^{-3} N m^{-1} a 20 ºC. A adição de moléculas de tensoativo à água leva a uma redução da tensão superficial porque moléculas do tensoativo se orientam para a interface líquido-ar, expondo a parte apolar para o ar e a parte hidrofílica para água, como representado na **Figura 4**.

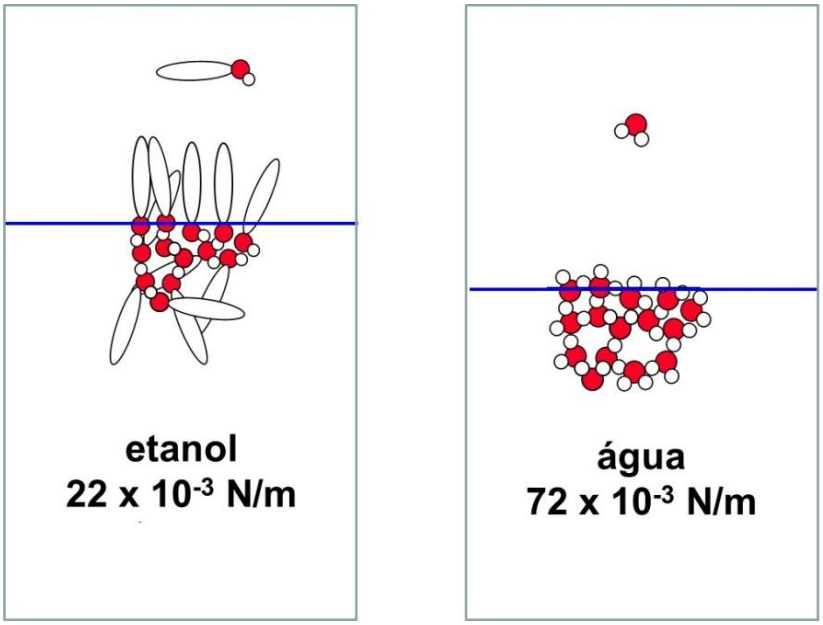


Figura 3. Arranjo de moléculas de etanol e água na interface líquido/ar.

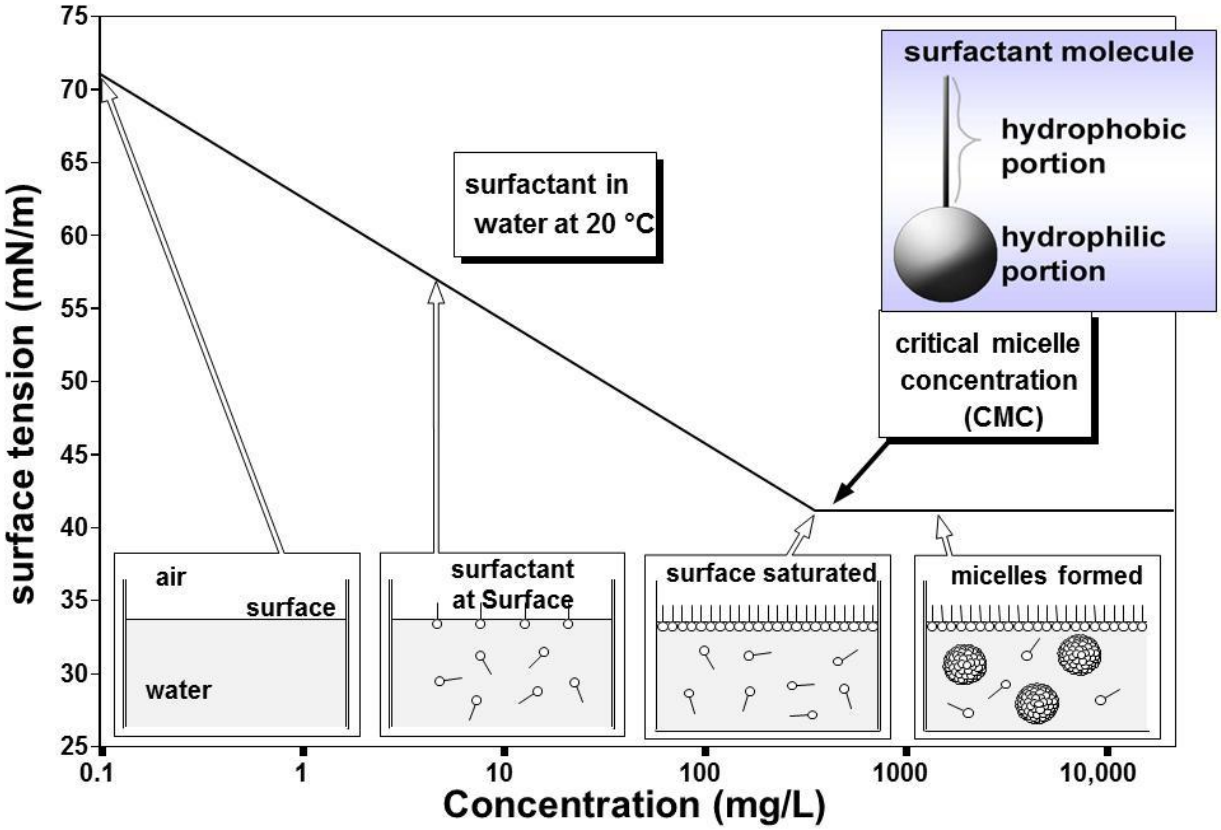


Figura 4. Representação esquemática dos monômeros de tensoativo livres no meio aquoso, as micelas e a monocamada na interface líquido-ar em função da concentração de tensoativo no meio. (Fonte da imagem: Krüss GmbH)

Parte A) Tensiometria – método do anel

OBS: Todos os grupos devem realizar a medida da tensão superficial da água e etanol comercial. Soluções aquosas de dodecil sulfato de sódio (*Sodium Dodecyl Sulfate,* SDS) 20.0, 10.0, 8.0, 6.0, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5 e 0.25 mmol L^{-1} serão distribuídas entre os grupos. Realizar duas ou três (depende da reprodutibilidade) medidas para cada solução.

1 – Limpeza do anel: **Não tocar no anel**. Antes de iniciar as medidas, limpar o anel, mergulhando-o em etanol. Entre uma medida e outra, limpá-lo mergulhando-o em água.

2 – Tensiômetro de Du Nouy: Nivelar o tensiômetro. Colocar o anel no braço do aparelho. A cuba onde serão realizadas as medidas deverá ser preenchida aproximadamente com o mesmo volume em cada experimento (metade de sua capacidade). Coloque a cuba sobre a plataforma do aparelho e ajuste a altura da plataforma até que o anel entre no líquido. Verifique se o tensiômetro está no zero de sua escala e ajuste a altura da plataforma até que o braço esteja posicionado horizontalmente, dentro da marcação do aparelho, como demonstrado na **Figura 5**.

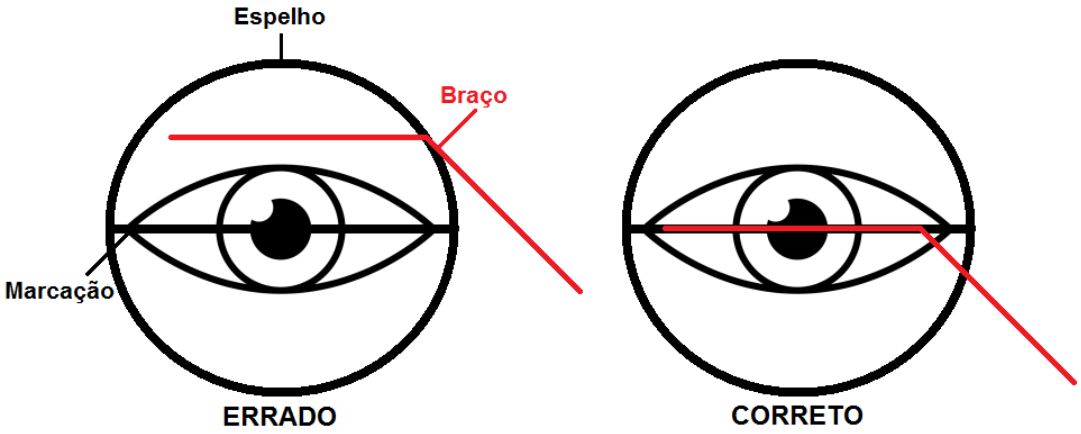


Figura 5. Demonstração de como deve estar posicionado o braço durante o experimento.

Comece a medida tensionando lentamente o braço e descendo a plataforma ao mesmo tempo, garantindo que o braço se mantenha na posição horizontal, até que o anel se desprenda do líquido, neste ponto tem-se a tensão superficial do líquido.

3 – Fator de correção (*F*): devido às irregularidades na geometria do anel e na falta da calibração do tensiômetro, cada grupo usará um fator de correção para as medidas de tensão superficial, obtido pela relação:

$$F = \frac{\gamma_{H_2O(literatura)}}{\gamma_{H_2O(medido)}} \qquad (2)$$

Tabela 1. Tensão superficial em função da concentração de SDS. Unidades!

Amostras	***M1***	***M2***	***Média ± s***	***Temperatura***
H_2O				
SDS 20,0 mmolL^{-1}				
SDS 10,0 mmolL^{-1}				
SDS 8,0 mmolL^{-1}				
SDS 6,0 mmolL^{-1}				
SDS 4,0 mmolL^{-1}				
SDS 2,0 mmolL^{-1}				
SDS 1,0 mmolL^{-1}				
SDS 0,50 mmolL^{-1}				
SDS 0,25 mmolL^{-1}				
Álcool comercial				

Para o relatório:

1) Construir dois gráficos: γ X [SDS] e γ X *ln*[SDS]. Estimar a concentração micelar crítica (cmc) do SDS. Comparar com o valor da literatura e discutir o significado físico-químico desta região de concentração.

2) Calcular a concentração superficial de excesso (Γ, expressa em mol/m²) na interface líquido-ar e a área ocupada por cada molécula através da isoterma de adsorção de Gibbs (eq. 3) [2-4]. Estime a área ocupada pela cabeça polar de uma molécula de SDS na interface líquido-ar, como se fosse a área de um disco ($A = \pi r^2$), considerando o raio do disco como o tamanho de ligação C-N. Compare esse valor com o estimado a partir de Γ e faça uma análise crítica.

$$\Gamma = -(RT)^{-1}\left(\frac{\delta\gamma}{\delta \ln[SDS]}\right) \quad (3)$$

Em que [SDS] é a concentração do tensoativo.

3) Comparar e explicar os valores de tensão superficial da água, etanol comercial e solução de SDS 8 mmol L^{-1}.

Dado: Tamanho da ligação S-O = 1,42 Å (Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 64th ed)

Parte B) Condutometria

Em soluções aquosas diluídas de tensoativos - abaixo da concentração micelar crítica (cmc) - a adição de tensoativo faz com que a condutividade específica da solução aumente linearmente com o aumento da concentração. Quando a cmc é atingida, as moléculas de tensoativo se auto-associam, formando micelas. Estes macro-íons apresentam mobilidade e, portanto, condutividade específica menores do que as das moléculas de tensoativo livres. Os contra-íons do tensoativo também se associam parcialmente às micelas formadas, contribuindo menos para a condutividade. Desse modo, a condutividade específica da solução acima da cmc, com a adição de tensoativo aumenta linearmente com o aumento da

concentração numa taxa menor do que abaixo da cmc. A curva obtida em um gráfico de medidas de condutividade específica em função da concentração para um tensoativo apresenta, portanto, uma mudança "abrupta" em sua inclinação na região da cmc.

Os dados de condutividade específica, em função da concentração, também permitem a obtenção dos valores de grau de dissociação do contra-íon (α_{mic}). O grau de dissociação indica a porção relativa de contra-íons que estão neutralizando as cabeças polares e que estão livres (dissociados) em solução. A razão entre os coeficientes angulares das retas, nos gráficos de condutividade específica em função da concentração, após e antes da cmc, fornece uma estimativa do valor de α_{mic} [4,5]:

$$\alpha_{mic} = \frac{S_2}{S_1} \qquad (4)$$

sendo: S_2 e S_1 = coeficientes angulares das retas após e antes da cmc, respectivamente.

Neste tratamento, a contribuição da micela à condutividade total da solução é considerada como sendo muito baixa em relação à dos monômeros do tensoativo, o que ocasiona uma superestimativa do grau de dissociação.

Metodologia:

O experimento pode ser feito através da titulação de água com uma solução de tensoativo (concentração conhecida) e concomitante leitura da condutividade após cada alíquota adicionada ou através das soluções de tensoativo em diferentes concentrações. A condutância cresce linearmente com a concentração até o valor da cmc, onde a micelas começam a se formar. A partir desse momento, o crescimento linear da condutância tem coeficiente angular menor. No ponto em que ocorre essa transição é a cmc do tensoativo.

Determinar os valores de condutividade (κ) e plotar o gráfico de κ (μS cm^{-1}) versus [SDS] (mmol L^{-1}). A partir do gráfico, determinar a cmc, α_{mic} e posteriormente calcular ΔG^0_{mic}. Comparar os valores obtidos com dados de literatura. Lembrando que a cmc corresponde ao equilíbrio dinâmico entre monômeros livres e auto-associados, a variação da energia livre de Gibbs de micelização no estado padrão (ΔG^0_{mic}) está relacionada com a cmc [2-4]:

$$\Delta G^0_{mic} = (2 - \alpha_{mic}) RT \ln cmc \qquad (5)$$

Tabela 2. Condutividade específica em função da concentração de SDS. Unidades!

Amostras	***M1***	***M2***	***Média ± s***	***Temperatura***
SDS 20 mmolL^{-1}				
SDS 16 mmolL^{-1}				
SDS 12 mmolL^{-1}				
SDS 8,0 mmolL^{-1}				
SDS 6,0 mmolL^{-1}				
SDS 4,0 mmolL^{-1}				
SDS 2,0 mmolL^{-1}				
SDS 1,0 mmolL^{-1}				
SDS 0,5 mmolL^{-1}				
H_2O				

Para o relatório:

1) Compare os valores de: cmc_{cond} e α_{mic} SDS com dados de literatura [6].
2) Compare o valor encontrado de cmc_{cond} com $cmc_{tensiometria}$ determinados para SDS, quais são as principais fontes de erro em cada método?
3) Faça uma análise crítica das duas técnicas utilizadas para determinar a cmc do SDS.

BIBLIOGRAFIA

[1] Decio Daltin, Tensoativos – Química, propriedade e aplicações, 2011, Ed. Edgar Blucher.
[2] Duncan J. Shaw. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies, 1975, (Ed. Edgar Blücher Ltda e EDUSP).[3] P. W. Atkins. Physical Chemistry, 5th ed. Oxford University Press, 1994.
[4] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed., Marcel Dekker, 1997, cap. 10.
[5] Frahm, J., Diekmann, S., Haase, A. *Ber. Bunsen-Ges.* 1980, **84**, 566.

L5 - Cinética Química – A reação relógio iodeto/iodo

Objetivo: Determinação da lei de velocidade e energia de ativação de uma reação química.

Materiais: Cronômetro, banho de aquecimento (um para cada temperatura), erlenmeyers de 250 mL (um para cada ensaio), béquer de 50 ml, termômetro, medidor de pH, soluções de 0,050 M KI, 0,050 M de $Na_2S_2O_3$, tampão (pH 4.7), 0,30 M ácido acético, 0.80 M de H_2O_2 e solução de amido.

Procedimento experimental:
OBS: Neste experimento cada grupo será responsável por fazer o experimento em uma determinada temperatura, gerando dados que serão analisados em conjunto por todos os grupos. TODOS os resultados devem ser registrados na tabela de resultados.

1. As soluções de KI 0.050 M e $Na_2S_2O_3$ 0.050 M já se encontram preparadas.
2. Cada grupo, para sua temperatura de trabalho escolhida, será responsável pela preparação de 6 amostras, divididas em erlenmeyers segundo os reagentes descritos pela Tabela 1. Numerar os frascos de 1 a 6.
3. Determine o pH das soluções de cada um dos frascos e registre na tabela de resultados. Lembre-se de lavar o eletrodo entre uma medida e outra para evitar contaminações.
4. Os frascos devem ser colocados no banho por 15 min (ou até a temperatura entrar em equilíbrio), o que será monitorado pelo termômetro. Certifique-se de que a temperatura entre os frascos se encontre no intervalo de ±0.5º C. Anote os valores na tabela de resultados.
5. Em um béquer separado, meça a quantidade indicada de peróxido de hidrogênio para o primeiro ensaio e, de uma só vez, adicione esta solução ao frasco correspondente, acionando o cronômetro imediatamente.
6. Registre o tempo necessário, em segundos, para a mudança de coloração e anote na tabela de resultados.
7. Repita os passos 5 e 6 para cada um dos ensaios. Faça a medida de um frasco de cada vez, já que as reações são rápidas e é necessário estar muito atento para não se perder o "tempo de virada".

Tabela 1: Volumes iniciais dos reagentes.

Exp	**Vol. de H_2O** (mL)	**Vol. de KI 0.050 M** (mL)	**Vol. de $Na_2S_2O_3$ 0.050 M** (mL)	**Vol. de amido** (mL)	**Vol. de tampão pH 4.7** (mL)	**Vol. ácido ou base** (mL)	***Vol. de H_2O_2 0.80 M adicionado ao bequer** (mL)
1	125	25,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
2	100	50,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
3	115	25,0	5,0	5,0	30,0	0	20,0
4	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HOAc	10,0
5	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HCl	10,0
6	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 NaOH	10,0

*ADICIONE H_2O_2 SOMENTE QUANDO FOR MEDIR O TEMPO DE REAÇÃO.

Análise dos dados:

1. Utilize uma planilha para realizar todos os cálculos de forma dinâmica. Essa planilha será necessária para estimar as incertezas e analisar as etapas críticas do experimento.
2. Calcule a concentração de todos os reagentes **imediatamente após a adição da solução de peróxido de hidrogênio** (volume final de 200 mL). Obtenha a concentração de H^+ a partir do valor de pH registrado.
3. Obtenha a velocidade da reação dada por: $v = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3{}^{2-}]}{\Delta t}$ (eq. 1).
4. Determine a ordem da reação global e em relação a cada um dos reagentes. Use as mudanças de concentração entre os ensaios. De maneira geral, considere a lei cinética da reação como $\boldsymbol{v = k[A]^X[B]^Y[C]^Z}$, o que resulta em $\boldsymbol{X = \frac{log\frac{v1}{v2}}{log\frac{[A1]}{[A2]}}}$, (eq. 2) para dois ensaios (1 e 2) distintos. Os valores devem ser calculados com três algarismos significativos e somente depois arredondados para o valor inteiro mais próximo.
5. Utilizando os valores de velocidade, concentração e ordem de reação obtidos, calcule o valor da constante de velocidade **k** para todos os ensaios. Calcule a média das constantes em cada temperatura. Se possível faço os cálculos no próprio laboratório, já que essa etapa pode indicar se houve erros nas determinações.
6. De posse dos valores médios de **k**, obtidos a cada temperatura, faça um gráfico de lnk por 1/T. Determine o valor de energia de ativação (Ea) e do fator pré-exponencial de Arrhenius (A) para a reação estudada.

Orientação para o relatório:

1. Apresente os resultados obtidos por todas as duplas em uma única tabela, contendo, para cada um dos ensaios, todas as informações da tabela 1, o pH, temperatura e tempos de reação medidos, assim como as concentrações, velocidades e constantes de velocidade calculadas.
2. Apresente o gráfico de ln(*k*) por *1/T* e os parâmetros E_A e *A*. Compare o valor de E_A com a energia térmica disponível. O que representa o fator *A* obtido?

3. Escreva todas as equações químicas envolvidas no experimento, indicando quais são rápidas e lentas.
4. Comparando a lei cinética obtida com a equação química, o que podemos afirmar sobre o mecanismo da reação.
5. Mostre como obter as eq. 1 e 2 apresentadas.
6. Qual é o papel do amido na reação? E quanto ao ácido? Relacione com a ordem de reação encontrada. O que o experimento que utiliza NaOH tenta ilustrar?
7. Explique por que sempre a mesma quantidade de tiossulfato de sódio foi utilizada.
8. Utilize a planilha para discutir a importância da determinação acurada do tempo nas grandezas calculadas. Por exemplo: Qual a importância de uma variação de cinco segundos nas grandezas determinadas? Todos os ensaios seriam afetados, da mesma forma, independentemente das concentrações de reagentes e da temperatura?
9. Proponha uma modificação para aprimorar o experimento.

Referências:

1. http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-302-introduction-to-experimental-chemistry-january-iap-2005/labs/3_kinetics_2005b.pdf acessado em 05/11/2019.
2. D. A. McQuarrie e J. D. Simon; *"Physical Chemistry, a molecular approach",*1 ed, **1997** University Science Books, Sausalito, California, cap. 28-29.
3. R. F. Teófilo, P. C. Braathen e M. M. M. Rubinger; "*Reação Relógio Iodeto/Iodo com Material Alternativo de Baixo Custo e Fácil Aquisição"*, Química Nova na escola, 16, **2002**, 36-40. (http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/ acessado em 05/11/2019).

L6 – DETERMINAÇÃO DE CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO POR COLORIMETRIA

Objetivos:
Familiarização com a técnica de colorimetria. Determinar a constante de equilíbrio de complexação de monotiocianatoferro(III).

Introdução

Os íons férricos, Fe^{3+}, são facilmente complexáveis por íons tiocianato, SCN^-. A relação entre o íon ligante (SCN^-) e o íon metálico (Fe^{3+}) varia desde 1 (para baixas concentrações de SCN^-) até 6 (número máximo quando se utiliza excesso de íons SCN^-) e todos estes complexos são de cores similares. Nesta experiência as relações $[SCN^-]/[Fe^{3+}]$ serão tais que admitiremos que a reação preponderante seja a de formação do $[Fe(SCN)]^{2+}$, de acordo com a equação:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^{-}_{(aq)} \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+}_{(aq)}$$

O complexo formado é facilmente identificado pela cor "vermelho sangue" em solução.

Devido ao complexo apresentar uma transição eletrônica permitida na região do visível, a sua formação e determinação da constante de equilíbrio será realizada através da técnica colorimétrica.

A análise colorimétrica se baseia no fato de que diferentes substâncias absorvem diferentemente a radiação de um determinado comprimento de onda; em outras palavras, cada substância apresenta um espectro de absorção característico. Por outro lado, quando soluções da mesma natureza, mas de diferentes concentrações, são atravessadas por um mesmo tipo de radiação (isto é, radiação de igual comprimento de onda), existe uma relação quantitativa entre a fração da radiação transmitida (transmitância) e a concentração da solução. Esta relação, conhecida como lei de Beer-Lambert, é dada por: $T = 10^{-\varepsilon bc}$ onde a transmitância, T, é dada por: $T = \frac{I}{I_o}$ (relação entre a intensidade da luz transmitida e da luz incidente), ε é a absortividade molar, c a concentração em moles por litro e b o caminho óptico (espessura do meio atravessado pela radiação) em cm.

A absorbância, A, é definida por: $A = \log \frac{I_o}{I}$, ou seja, $A = -\log T$ onde $A = \varepsilon bc$

A última equação mostra que é possível, escolhido um determinado comprimento de onda, construir uma curva padrão através da medida de A para diferentes concentrações da solução desde que se trabalhe com uma mesma célula.

Procedimento Experimental:

A temperatura ambiente deverá ser lida e anotada de 20 em 20 minutos

Soluções:

- Nitrato férrico 0,2M
- Nitrato férrico 0,002M
- Tiocianato de potássio 0,002M
- Ácido nítrico 0,1M

1) Seleção do comprimento de onda de máxima absorção do tiocianato férrico

Em um balão volumétrico de 50.0 mL coloque 12.5 mL de nitrato férrico 0.2M, 4.0 mL de tiocianato de potássio 0.002M e complete o volume com ácido nítrico 0.1M.

Meça a absorbância dessa solução nos seguintes comprimentos de onda: 420, 450, 470, 520 e 570 nm. Para acertar zero de absorbância utilize a solução de nitrato férrico, preparada diluindo-se 12.5 mL de nitrato férrico 0.2M e completando para 50.0 mL com ácido nítrico 0.1M. O procedimento para acertar o zero (branco) deverá ser realizado para cada comprimento de onda distinto. As soluções preparadas serão utilizadas na próxima etapa.

Comprimento de onda	Absorbância

2) Construção da curva padrão

Em quatro balões de 50.0 mL prepare as soluções de acordo com a tabela a baixo, completando o volume com ácido nítrico.

Balão	$FeNO_3$ 0.2M/mL	KSCN 0.002M/mL	Absorbância
1*	12.5	-	
2	12.5	1.0	
3	12.5	2.0	
4	12.5	3.0	
5*	12.5	4.0	

*Soluções já preparadas na parte anterior

Meça as absorbâncias das cinco soluções no comprimento de onda selecionado na parte anterior.

3) Determinação das concentrações do complexo de monotiocianatoferro(III) no equilíbrio

Utilizar para esta etapa a solução de nitrato de ferro III 0,002M.

Prepare soluções em Erlenmeyers enumerados de acordo com a tabela abaixo:

Solução	$FeNO_3$ 0.002M/mL	HNO_3 0.1M/mL	KSCN 0.002M/mL	Absorbância
A	10.0	10.0	-	
B	10.0	8.0	2.0	
C	10.0	6.0	4.0	
D	10.0	4.0	6.0	
E	10.0	2.0	8.0	

Meça a absorbância das cinco soluções preparadas, no comprimento de onda escolhido na primeira parte, utilizando a solução A para calibrar o 0 de absorbância.

4) Referências:

- Experiências sobre Equilíbrio Químico; GEEQuím, IQ-USP, 1985.
-Prasad, R. and Prasad S.; Spectrophotometric Determination of Iron(III)–Glycine Formation Constant in Aqueous Medium Using Competitive Ligand Binding, J. Chem. Educ., 86, p. 494-497, 2009.
-Ramette, R. W. et al.; Formation of Monothiocyanatoiron(III) A photometric equilibrium study, J. Chem. Educ, 40, p. 71-72, 1963.

Discuta no relatório:

1. Quais são os equilíbrios envolvidos no experimento? Escreva suas equações químicas e as respectivas fórmulas das constantes de equilíbrio.
2. Que outras propriedades, físicas ou químicas, poderiam ser usadas para obter as constantes de equilíbrio?
3. Qual a importância do ácido nítrico para o experimento?
4. Determine a curva de calibração do $[Fe(SCN)]^{2+}$.
5. Determine a constante formação do $[Fe(SCN)]^{2+}$ e seu desvio padrão. Compare com um valor encontrado na literatura e calcule o erro absoluto e o erro relativo.
6. Por que das diferenças nas concentrações de $Fe(NO_3)_3$ (0,2 e 0,002 M) no procedimento experimental?
7. Que fatores experimentais desviaram as constantes obtidas? Por quê?