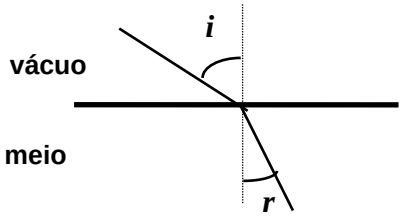
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS DE LÍQUIDOS (REFRATOMETRIA, DENSIDADE)

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.



$$n = \frac{sen\ i}{sen\ r}$$

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_T^D), 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:

$$r = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \times \frac{1}{\rho} \qquad \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$$

n = índice de refração.

ρ = densidade da substância à mesma temperatura

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

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

M = Massa molar da espécie

Aparecem algumas dificuldades em compostos com duplas ligações conjugadas que possuem refração maior que a esperada. $\mathbf{R_m}$ 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.

$$\alpha = \frac{3R_{\text{m}}}{4\pi\ N_{\text{A}}}$$

α = polarizabilidade da espécie

N_A = constante de Avogadro

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

$$\mu = \alpha . f$$

f = intensidade do campo

μ = momento dipolar

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 (η x c) e (ρ x 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.