

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)  
Prof. Dr. Atualpa Albert Carmo Braga (Bloco 5 Superior)

**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  $\pm 1$  no último algarismo significativo, pode-se estabelecer 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 ( $\Delta Z$  ou  $\Delta S$ ) 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 introduz-se 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:

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

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 valor 1g. Nestas condições a massa do sistema é de 241 g. Esse resultado é obtido efetuando-se a soma da seguinte maneira:

Considere-se outro exemplo: somar os comprimentos 15,2 cm; 0,6 cm; 123,515 cm; 12,4 cm e

$$\begin{array}{r} 225 \text{ g} \\ 14 \text{ g} \\ 0 \text{ g} \\ \hline 2 \text{ g} \\ \hline \mathbf{241 \text{ g}} \end{array}$$

5,2 cm. 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, tem-se:

e o resultado seria 58,43 g uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 g.

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

A soma “aritmética” dos valores dados é:

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 desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

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 mais pobre; apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo.

*Exemplo:* Subtrair 4,31 cm<sup>2</sup> de 8,456 cm<sup>2</sup>.

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 cm<sup>2</sup> uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 cm<sup>2</sup>.

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 cm<sup>2</sup>.

### **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:  $8,0 \cdot 5,04 \cdot 2,04 \cdot 1,04 \cdot 3,04$ .

$\begin{array}{r} 5,04 \\ \underline{8,0} \\ 40,32 \end{array}$	$\begin{array}{r} 40,3 \\ \underline{2,04} \\ 1612 \\ \underline{8060} \\ 82,212 \end{array}$	$\begin{array}{r} 82,2 \\ \underline{1,04} \\ 3288 \\ \underline{8220} \\ 85,488 \end{array}$	$\begin{array}{r} 85,5 \\ \underline{3,04} \\ 3420 \\ \underline{25650} \\ 259,920 \end{array}$
---	---	---	---

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

Por outro lado, calculando-se os valores máximo e mínimo do produto considerado, e a partir deles o desvio absoluto, chega-se ao resultado  $261 \pm 3$ , 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:

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

$\begin{array}{r} 30,01 \\ \underline{1,01} \\ 3001 \\ \underline{30010} \\ \mathbf{30,3101} \end{array}$	$\begin{array}{r} 30,31 \\ \underline{4,02} \\ 6062 \\ \underline{121240} \\ \mathbf{121,8462} \end{array}$	$\begin{array}{r} 121,8 \\ \underline{11,2} \\ 2436 \\ \underline{1218} \\ \mathbf{1364,16} \end{array}$	$\begin{array}{r} 1364 \\ \underline{20,0} \\ \mathbf{27280} \end{array}$
---	---	--	---

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:  $42 \pm 2$ . 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:***  $\log 0,08946 = 2,95163 \pm 0,00004$

## Segundo Ciclo

### Prática E: ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

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). Envolve 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 desorvidas. 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:

$$\frac{x}{m} = \frac{N_m Kc}{1 + Kc}$$

Ou

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{N_m \cdot K} + \frac{c}{N_m}$$

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 **N<sub>m</sub>** 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<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) 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, tornando 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<sup>-1</sup>. 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, Experimental 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.

## Prática F: 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), erlenmeyer 250 mL (um para cada ensaio) e béquer 50 ml, termômetro, medidor de pH, soluções de 0.050 M KI, 0.050 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , tampão (pH 4.7), 0.30 M ácido acético, 0.80 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e solução de amido.

### Procedimento experimental:

OBS: Neste experimento cada dupla será responsável por fazer o experimento em uma determinada temperatura, gerando dados que serão analisados em conjunto.

1. As duplas devem se organizar e preparar 1L da solução de KI 0.050 M e 100 mL da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.050 M a partir de seus sais.
2. Cada dupla deve, para sua temperatura de trabalho escolhida (30, 45, 55 e 65° C), preparar 6 erlenmeyers, os numerando de 1 a 6 e adicionando os reagentes especificados na tabela 1.
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 encontra no intervalo de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  e as registre 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 atenção para não perder o tempo de virada e ter que repetir o ensaio.

Tabela 1: Volumes iniciais dos reagentes.

Exp	volum e de $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	volume de KI 0.050 M (mL)	volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.050 M (mL)	volume de amido (mL)	volume de tampão pH 4.7 (mL)	volume ácido ou base (mL)	*volume de $\text{H}_2\text{O}_2$ 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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<sup>+</sup> 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, se baseado nas mudanças de concentração entre ensaios, considerando a lei cinética da reação como  $v = k[A]^X[B]^Y[C]^Z$ . Para tanto considere que,  $X = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{[A]_1}{[A]_2}}$ , (eq. 2) onde os índices 1 e 2 representam dois ensaios 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 e obtenha a média dos valores para cada temperatura. Se possível faça 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 para cada temperatura, faça um gráfico de lnk por 1/T e obtenha 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 lnk por 1/T e os parâmetros Ea e A. Compare o valor de Ea com a energia térmica disponível. O que representa o fator A obtido?
3. Escreva todas as equações químicas envolvidas no experimento.
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 tiosulfato 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/> acessado em 22/02/2012. (experimento similar)
2. D. A. McQuarrie e J. D. Simon; *Physical Chemistry, a molecular approach*, 1 ed, 1997 University Science Books, Sausalito, California, cap. 28-29.

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. (trata da reação relógio, disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/o>

## PRÁTICA G: TENSÃO SUPERFICIAL E DETERMINAÇÃO CMC

### OBJETIVO

Estudo da variação da tensão superficial da água pela adição de um agente tenso-ativo. A determinação da concentração micelar crítica de uma substância tenso-ativa, excesso superficial na interface e energia livre de Gibbs de micelização no estado padrão ( $\Delta G_{mic}^0$ ).

### INTRODUÇÃO

As moléculas situadas no interior de um líquido estão, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas na superfície de separação líquido-ar (ou na interface entre dois líquidos imiscíveis) estão submetidas a forças de atração não balanceadas com uma força resultante no sentido do interior da fase líquida.

O módulo dessa força atuando perpendicularmente a uma unidade de comprimento de uma linha na superfície é chamada de tensão superficial do líquido. No sistema CGS a dimensão é dina.cm<sup>-1</sup> e no SI é N.m<sup>-1</sup>.

Atividade superficial é a tendência que algumas substâncias apresentam de se localizarem preferencialmente na superfície de um líquido (ou na interface de dois líquidos). As substâncias tenso-ativas são constituídas por um grupo polar ou iônico (a cabeça), solúvel em líquidos polares como por exemplo a água, e por um grupo não polar (a cauda), geralmente uma cadeia hidrocarbônica, solúvel em solventes não polares como por exemplo óleo. A solubilidade de uma substância tenso-ativa depende quase que exclusivamente da polaridade introduzida na molécula por cátion, ânion, ânion ou grupos polares. Os agentes tenso-ativos podem ser classificados em: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos. Esta classificação é baseada no comportamento de dissociação iônica e na maneira em que ocorre a migração da parte representativa do tenso-ativo durante uma eletrólise. Tenso-ativos que contenham grupo polar carboxilato, também são chamados de sabões, enquanto que tenso-ativos com qualquer outro grupo polar recebem a denominação de detergentes.

Agentes tenso-ativos ao se dissolverem em água se alojam preferencialmente na interface aquosa, ocasionando uma quebra da estrutura da água e conseqüentemente a diminuição de sua tensão superficial. O aumento da sua concentração na camada interfacial ocorre até atingir uma saturação. A partir deste ponto, a adição de mais tenso-ativo não provoca mais um abaixamento da tensão superficial da água, mas sim a formação de agregados. Estes agregados constituídos de 50 a 100 moléculas de tenso-ativos apresentam uma forma aproximadamente esférica e é chamada de micela.

A menor concentração de detergente que resulta num valor mínimo de tensão superficial da água é conhecida como **Concentração Micelar Crítica (cmc)**, sendo esta uma propriedade característica da substância utilizada. A **cmc** depende principalmente da temperatura, repulsão eletrostática entre as cabeças polares da molécula, da energia interfacial hidrocarboneto-água, e a tendência do solvente de formar pontes de hidrogênio.

A concentração superficial de excesso ( $\Gamma$ , expressa em mol.m<sup>-2</sup>) na interface líquido-ar na região da cmc pode ser calculada pela equação:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)$$

A área superficial ocupada pela cabeça polar de uma molécula de tenso-ativo na interface líquido-ar pode ser estimada por:

$$A = \frac{1}{\Gamma}$$

Lembrando-se 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 ( $\Delta G_{mic}^0$ ) pode ser obtida por:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln cmc$$

Os agentes tenso-ativos apresentam diversas propriedades: umectante, dispersante, emulsionante, detergentes, lubrificante, anti-estático, amaciante, etc. A predominância de uma dessas propriedades numa substância tenso-ativa, depende da natureza e do balanceamento dos grupos polares e não polares na molécula, sendo, portanto empregados nos mais diversos campos da atividade humana, como por exemplo: na agricultura, como auxiliar de formulação de dispersões de defensivo agrícola; na indústria alimentícia, como emulsionante de gordura e óleo; na indústria farmacêutica, como emulsionante de princípios ativos; na indústria de cosméticos, como umectante e dispersante na formulação de cremes e pastas; na indústria de tintas, na obtenção de dispersões de polímeros, pigmentos e cargas; em artigos de limpeza, na formulação de limpadores, desengraxantes; e etc.

## MATERIAL

2 placas de petri; 2 funis; 6 balões volumétricos de 50 mL; 1 balão volumétrico de 100 mL; Tensiômetro de Du Nouy, com anel e pinça.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Meça a tensão superficial da água destilada utilizando o seu equipamento. Você deverá utilizar este valor para calibrar o tensiômetro.

### Tensiômetro de DuNouy

**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.

**Medida de tensão superficial:** 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 sua altura até que o anel encoste-se ao líquido, verifique se o tensiômetro está no zero de sua escala e continue ajustando a altura da plataforma até que o braço esteja posicionado horizontalmente, dentro da marcação do aparelho.

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.

**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:

$$F = \frac{\gamma_{H_2O-Literatura}}{\gamma_{H_2O-medido}}$$

Estarão disponíveis diferentes concentrações de um mesmo soluto tenso-ativo. Verifique qual o tenso-ativo disponibilizado e repita o procedimento de medição da tensão superficial para cada uma das soluções.

## TRATAMENTO DE DADOS.

Para calcular a tensão superficial real das soluções do detergente, usar a tensão superficial da água destilada, na temperatura de operação (dado da literatura) para calibrar a escala do aparelho. Gere um fator de correção que deverá ser aplicado a todas as medidas.

Construir os gráficos da tensão superficial em função da concentração da solução do detergente ( $\gamma$  x **C**) e ( $\gamma$  x **ln C**) e determinar o valor da CMC.

Calcule o excesso superficial do tenso-ativo e a área ocupada pela cabeça polar na cmc. Estime a área da cabeça a partir dos tamanhos e ângulos e de ligação tabelados e faça uma crítica sobre o valor encontrado para a área ocupada considerando a sua natureza química.

Calcule a energia livre de Gibbs de Micelização obtido para este processo e discuta este valor lembrando que o processo de micelização pode ser analisado como uma reação simples de associação.

Compare diversos valores obtidos com dados obtidos em literatura.

### QUESTÕES.

1. Qual o erro do valor da CMC por esse método?
2. Como uma impureza que se alojasse preferencialmente na interface influenciaria nas medidas de tensão superficial? Como uma impureza completamente solúvel em água influenciaria na medida de tensão superficial?
3. Qual o efeito da temperatura sobre a CMC?

### BIBLIOGRAFIA.

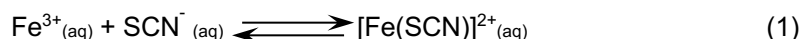
1. A. Wood, J. Chem. Educ., 49, 161-163 (1972)
2. D.J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e Superfícies", Ed. USP, 1975.
3. F. Daniels et al., "Experimental Physical Chemistry", 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill Book Co, N.Y., 1970.
4. D.P. Shoemaker, C.W. Garland & J.W. Nibler, "Experiments in Physical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., 5th Ed., N. York, 1989.
5. P. W. Atkins. Physical Chemistry, 5<sup>th</sup> ed. Oxford University Press, 1994.
6. Galgano, P. D., El Seoud, O. A., J. Colloid Interface Sci., 2010, **345**, 1.
7. Rosen, M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2<sup>a</sup> ed., Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.

## PRÁTICA H: DETERMINAÇÃO DE UMA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO.

Determinar a constante de equilíbrio de complexação ( $K_{eq}$ ) de tiocianato férrico, utilizando o método colorimétrico. Este método baseia-se na determinação das concentrações dos íons presentes no sistema em equilíbrio, através da medida de absorvâncias das espécies coloridas.

### INTRODUÇÃO

Os íons férricos,  $Fe^{3+}$ , são fortemente 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 parecidas. 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:



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

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:  $T = 10^{-\epsilon bc}$  onde a transmitância,  $T$ , é dada por:  $T = \frac{I}{I_0}$  (relação entre a intensidade da luz transmitida e da luz incidente),  $\epsilon$  é a absorvidade molar,  $c$  a concentração em moles por litro e  $b$  o caminho óptico (espessura do meio atravessado pela radiação) em cm.

A absorvância,  $A$ , é definida por:  $A = \log \frac{I_0}{I}$  ou seja,  $A = -\log T$  onde  $A = \epsilon bc$ . 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 cubeta de mesmo caminho óptico.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Determine o comprimento de onda de absorção máximo do tiocianato férrico.

Em um balão volumétrico de 50,0 mL coloque 12,5 mL de nitrato férrico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , 4,0 mL de tiocianato de potássio ( $KSCN$ )  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  e complete o volume com solução de ácido nítrico ( $HNO_3$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Meça a absorvância dessa solução nos comprimentos de onda disponíveis no espectrofotômetro. Para acertar 0% de absorvância, utilize uma solução de nitrato férrico preparada diluindo 12,5 mL de nitrato férrico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e completando a 50,0 mL com  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Selecione o comprimento de onda no qual o valor de absorvância é máximo.

#### Levantamento da curva padrão (lei de Beer-Lambert)

Em quatro balões volumétricos de 50,0 mL prepare as soluções de acordo com a tabela abaixo, completando o volume com a solução de  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Balão	$Fe(NO_3)_3$ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (em $HNO_3$ ) (mL)	$KSCN$ $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ (em $HNO_3$ ) (mL)
1*	12,5	-
2	12,5	1,0
3	12,5	2,0
4	12,5	3,0
5**	12,5	4,0

\* solução utilizada para o acerto de 0 de absorvância; \*\* solução padrão já preparada.

Fixe o comprimento de onda escolhido e meça as absorvâncias das cinco soluções.

#### Determinação das concentrações do complexo no equilíbrio.

Utilizando pipetas prepare soluções de acordo com os dados da tabela abaixo.

Balão	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,002 mol.L <sup>-1</sup> (em HNO <sub>3</sub> ) (mL)	KSCN 0,002 mol.L <sup>-1</sup> (em HNO <sub>3</sub> ) (mL)	HNO <sub>3</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (mL)
6	10,0	2,0	8,0
7	10,0	4,0	6,0
8	10,0	6,0	4,0
9	10,0	8,0	2,0
10	10,0	10,0	-

Meça as transmitâncias das soluções preparadas, no comprimento de onda escolhido, utilizando a solução de nitrato férrico (10,0 mL de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,002 mol.L<sup>-1</sup> diluídos a 20 mL com HNO<sub>3</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>) para acertar 0 de absorbância.

Faça uma apreciação sobre os valores obtidos para K<sub>eq</sub>, comparando com o valor encontrado na literatura (ref. 3). Discuta as possíveis causas de erro. Apresente o valor médio da K<sub>eq</sub> e o seu desvio médio.

Para a determinação da constante de equilíbrio da reação  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ , tem-se então:

$$[\text{SCN}^-]_{\text{equil}} = [\text{SCN}^-]_{\text{inicial}} - [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{equil}}, \quad [\text{Fe}^{3+}]_{\text{equil}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}} - [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{equil}} \text{ e}$$

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{equil}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equil}}[\text{SCN}^-]_{\text{equil}}}$$

onde,  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  pode ser obtida do gráfico, conhecida a absorbância,  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{SCN}^-]$  são calculados. Lembre de levar em conta as diluições no cálculo das concentrações dos reagentes.

#### BIBLIOGRAFIA

1. GEEQuim – *Grupo de Educação e Ensino de Química: Experiências sobre Equilíbrio Químico*, IQUSP, 1985.
2. *Química uma Ciência Experimental*, Edart, p. 411, 1969.
3. L. G. Sillen e A. E. Mortell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, publicação especial nº 17, pág. 119, 1964.