

FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL

QFL-1444, 2º Sem.

GRADIENTE DE DENSIDADE, PICNOMETRIA E REFRACTOMETRIA

Esta atividade tem por objetivo ajudar no melhor entendimento e tratamento dos dados obtidos no laboratório e, também, expandir tais conceitos com seu conhecimento prévio de Físico-Química na discussão de sistemas/propriedades análogas. Os dados abaixo são resultados reais obtidos em laboratório.

PARTE A: GRADIENTE DE DENSIDADE

A primeira parte do experimento consiste um gradiente de densidades em uma proveta a partir de soluções previamente preparadas. As soluções estão identificadas com as porcentagens, em massa de sacarose, entretanto, as respectivas densidades, nas condições em que os experimentos foram feitos, não são ainda conhecidas. Os valores aferidos a partir de densímetros estão reunidos na Tabela 1. Na Figura 1, após a construção do gradiente de densidade, amostras de três polímeros desconhecidos foram deixados na superfície das colunas e cada tipo de polímero ficou estacionado em uma diferente faixa de densidade. A partir destes dados, responda:

Questão 01: Quais as densidades dos três polímeros segundo a coluna de densidade e as medidas com o uso de densímetros. Discuta as vantagens e desvantagens de cada uma destas técnicas e em que situação elas deveriam (ou não) serem usadas?

Tabela 1: Densidades de soluções de sacarose medidas com densímetros a 18°C.

Porcentagem sacarose	Densidade (g/cm ³)
60%	1,300
50%	1,225
35%	1,150
25%	1,115
20%	1,058
12%	1,050
5%	1,020

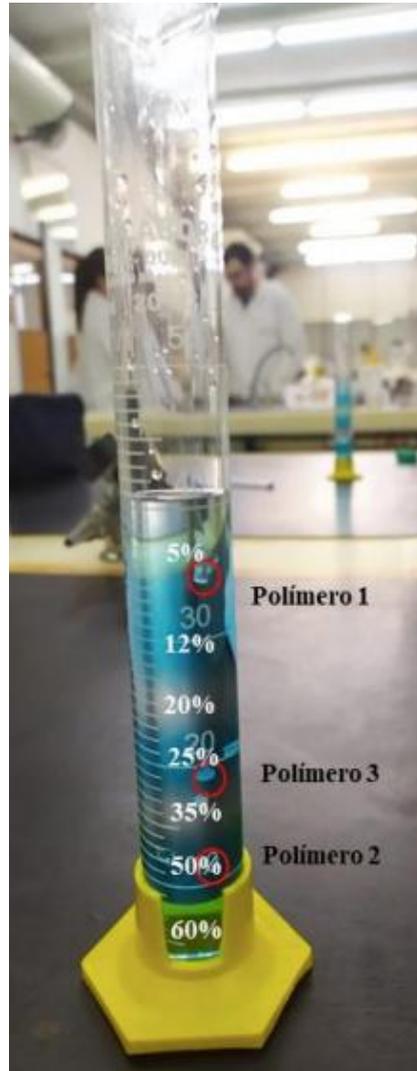


Figura 1: Coluna de gradiente de densidade. Polímeros 1, 2 e 3 estão indicados na figura.

PARTE B: PICNOMETRIA

A picnometria continua sendo uma técnica muito usada, tanto na indústria quanto na academia. Neste experimento a picnometria é usada na identificação da densidade de três amostras de polímeros. Primeiramente, os dados de massa e volume do picnômetro foram reunidos na Tabela 2.

Questão 2: Demonstre como o volume do picnômetro foi determinado na Tabela 2. O volume do picnômetro poderia ser determinado com auxílio de uma proveta? Qual alternativa apresentaria maior precisão. Explique.

Tabela 2: Massa e volume do picnômetro, 25°C

	Medida 1	Medida 2
Massa do Picnômetro vazio	15,1089 g	15,1625 g
Massa da água	11,5031 g	11,5421 g
Volume do Picnômetro		:

Parte das amostras dos polímeros foram pesadas em balanças de precisão (ver Tabelas 3, 4 e 5). A determinação dos volumes das amostras de polímeros, pequenos pedaços sólidos de formas irregulares, podem ser obtidos com grande precisão através da picnometria.

Questão 3: Explique como o volume das amostras de polímeros podem ser obtidas, indiretamente, através da picnometria. Estas medidas são precisas? Justifique sua resposta.

Tabela 3: Massa e volume do polímero 1.

	Medida 1	Medida 2
Massa do Polímero	0,3055 g	0,3065 g
Massa da água + polímero	11,5392 g	11,5467 g
Volume do Picnômetro		:
Densidade do Polímero		-

Tabela 4: Massa e volume do polímero 2.

	Medida 1	Medida 2
Massa do Polímero	0,3031 g	0,3045 g
Massa da água + polímero	11,3792 g	11,3409 g
Volume do Picnômetro		
Densidade do Polímero		3

Tabela 5: Massa e volume do polímero 3.

	Medida 1	Medida 2
Massa do Polímero	0,3085 g	0,3157 g
Massa da água + polímero	11,5244 g	11,5553 g
Volume do Picnômetro		
Densidade do Polímero		

PARTE C: IDENTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE GUARANÁ NORMAL E GUARANÁ ZERO POR PICNOMETRIA E REFRACTOMETRIA.

A picnometria também foi aplicada na determinação da densidade de amostras de refrigerantes com diferentes composições. As densidades obtidas são apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

Questão 4: Os valores obtidos para as densidades de guaraná “normal” e “zero” eram esperados? A partir de dados obtidos, a quantidade aproximada de sacarose na amostra de guaraná normal é consistente com o declarado pelo fabricante? Explique.

Tabela 6: Massa e volume da amostra de guaraná.

	Medida
Massa guaraná normal	12,0684 g
Volume do Picnômetro	
Densidade do Guaraná	

Tabela 7: Massa e volume da amostra de guaraná “zero”.

	Medida
Massa guaraná zero	11,5855 g
Volume do Picnômetro	
Densidade do Guaraná	

Após os resultados obtidos, faça uma análise crítica das técnicas em relação a custo, dificuldade de execução e precisão, e responda:

Questão 5: Estando as técnicas de picnometria e o gradiente de densidade disponíveis, em que situação escolher cada uma? Justifique.

A última parte do experimento consistiu em aplicar a refratometria na determinação de sacarose em amostras de guaraná. Apenas algumas gotas de amostras foram analisadas através de um refratômetro de Abbe, sendo obtido um índice de refração (n) igual a **1,3492** e **Brix de 12%** para o guaraná “normal” e $n = 1,3335$ e **Brix de 0,51%** para o guaraná “zero”. O fabricante afirma que para o guaraná “normal” há 20 g de açúcar por 200 ml de refrigerante. Enquanto para o guaraná “zero”, o fabricante indica 0 g de açúcar em 200 ml de refrigerante.

Questão 6: Os dados obtidos na picnometria e refratometria estão de acordo com as concentrações de açúcar declaradas pelo fabricante? Discuta.

PARTE D: DENSIDADE DE AMOSTRAS DE MISTURAS NÃO IDEAL DE LÍQUIDOS

Densidade de misturas não ideais de líquidos pode apresentar resultados que nos exijam maior análise de interações intermoleculares da mistura.

Imaginem a mistura de dois líquidos, A e B, que formem uma mistura ideal, a média das interações A-B deve ser igual à média das interações A-A e B-B; porém, em misturas reais, as interações A-A, B-B e A-B são todas diferentes umas das outras. Ou seja, a idealidade está intimamente ligada à natureza das interações intermoleculares, que podem ser mensuradas pelas grandezas parciais de excesso.

A mistura de dois solventes orgânicos, normalmente, leva à uma diferença de entalpia. Se a mistura envolve dois líquidos ideais, a variação de entalpia seria igual a zero. Qualquer valor diferente de zero corresponde à entalpia de excesso (Figura 2).

O volume molar de excesso é uma das grandezas de excesso mais calculadas. Para se determinar o volume molar de excesso para misturas de duas substâncias, a partir das densidades dos componentes puros e das soluções, pode-se usar a equação a seguir:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right)$$

onde x_i representa a fração molar, M_i é a massa molar, ρ_i a densidade dos componentes puros e ρ é a densidade da solução.

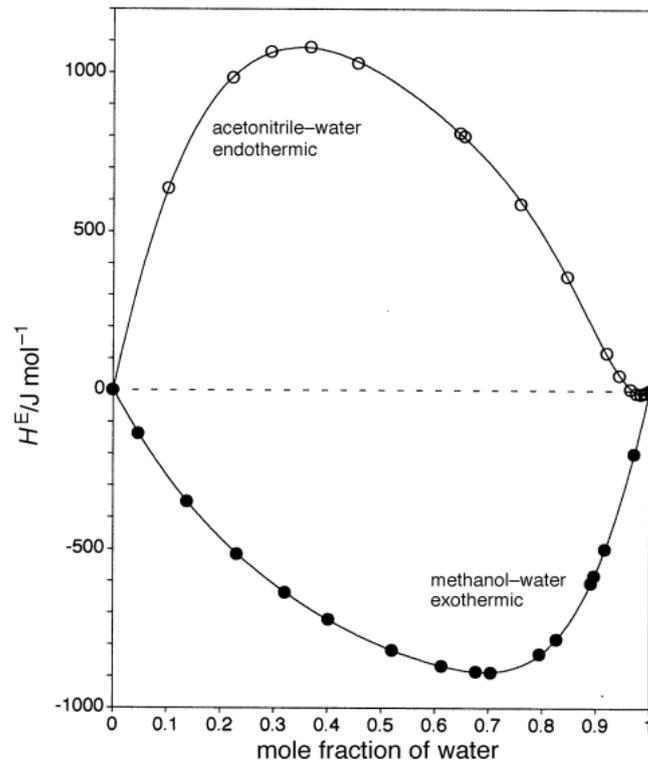


Figura 2. Entalpia parcial de excesso a 25°C para misturas de água-metanol e água-acetonitrila em função da fração molar de água. A linha pontilhada corresponde à mistura ideal, a qual a entalpia parcial de excesso é zero.

Considere a curva para o volume molar de excesso para misturas de água e etanol mostrada na Figura 3 e responda:

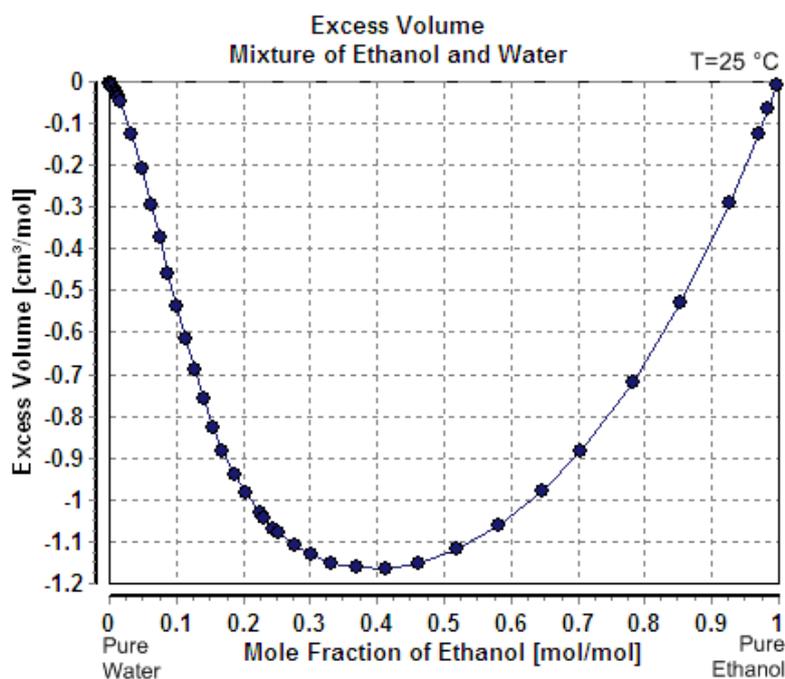


Figura 3. Volume molar de excesso da mistura etanol e água em função da fração molar de etanol a 25 °C.

Questão 7: Por que, para esse sistema, o valor do volume molar de excesso é sempre negativo? Como exemplo da sua resposta, descreva o que ocorreria com o volume total de um sistema resultado da mistura de 1 ml de água com 1 ml de etanol.

Questão 8: A partir do conhecimento das técnicas descritas neste experimento, proponha um protocolo para determinar a densidade de uma solução aquosa de 0,4 em fração molar de etanol.

Outra maneira de analisar misturas não ideal de líquidos seria usando a refratometria. As misturas da Figura 4 mostram misturas de formamida (FA) com quatro diferentes álcoois: 1,3-butanediol, 2-butanol, 1-butanol e 1,4 butanediol. A Figura 4 mostra não exatamente os índices de refração, mas, seus desvios relativos (Δn), obtidos pela expressão a seguir:

$$\Delta n = n - (\phi_i n_i + \phi_j n_j) \quad (1)$$

sendo ϕ a fração volumétrica e os subscritos i e j representam os componentes puros. Após se obter estes valores ajustaram-se os dados com um polinômio (Redlich-Kister) e os gráficos da Figura 4 foram construídos.

Os valores de n (índice de refração) na Eq. 1 são obtidos para cada mistura, enquanto os valores n_i e n_j se referem aos valores dos índices de refração para as substâncias puras. Neste caso particular, i se refere à formamida e j aos álcoois, respectivamente. Ou seja, o Δn expressa o desvio entre os índices de refração obtidos em uma mistura ideal (soma entre parênteses na Eq. 1) e o n da mistura binária real (respeitando a fração volumétrica). Estas interações, de maneira geral, podem ser classificadas como mais fortes ($\Delta n > 0$) ou mais fracas ($\Delta n < 0$) entre a formamida e cada um dos álcoois. Quando a interação entre a formamida e um dos álcoois na mistura for fraca significa que as interações formamida-formamida e álcool-álcool são, comparativamente, mais fortes que a interação formamida-álcool no meio, respectivamente.

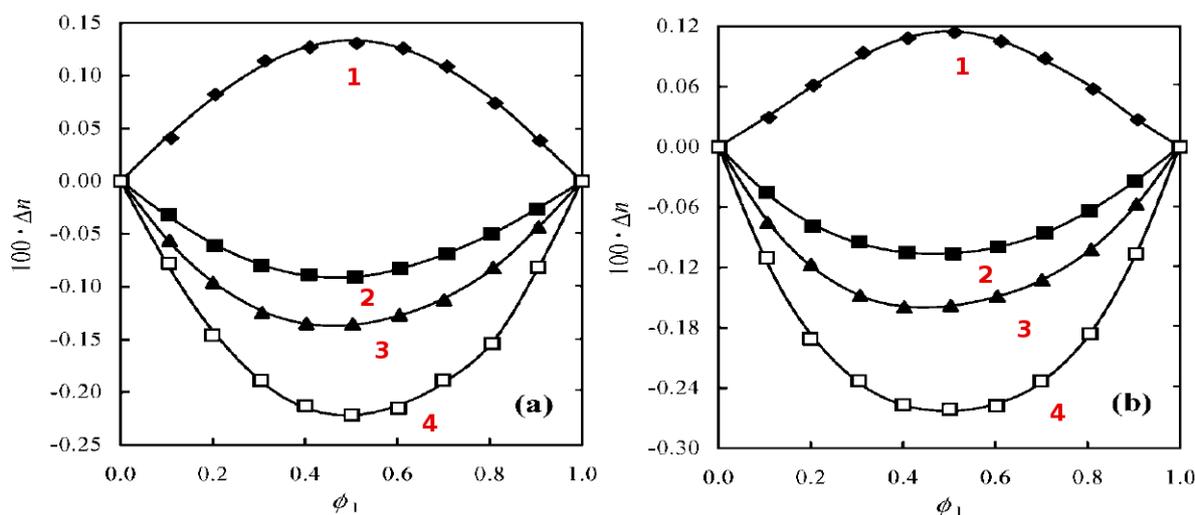


Figura 4: Gráficos obtidos em diferentes temperaturas: (a) 298,15 K e (b) 318,15 K, mostrando o comportamento do desvio do índice de refração, Δn , versus a fração volumétrica das misturas binárias **1**, **2**, **3** e **4**. Todas as misturas contêm a formamida e um dos álcoois: 1,3-butanediol, 2-butanol, 1-butanol e 1,4 butanediol, não necessariamente nesta ordem. Todas as medidas do índice de refração foram feitas com um refratômetro de Abbe.

Questão 9: Com auxílio das referências sugeridas, identifique cada uma das misturas binárias (1, 2, 3 e 4) na Figura 4. Justifique suas escolhas com base nas interações intermoleculares entre FA e os álcoois.

Questão 10: O efeito da temperatura é significativo? Este comportamento poderia ser uma vantagem do uso do Δn ? Explique.

REFERÊNCIAS DE APOIO

1. Benson, G. C.; Halpin, C. J.; Treszczanowicz, A. J. Excess Volumes and Isentropic Compressibilities for (2-Ethoxyethanol + N-Heptane) at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1981, 13 (12), 1175–1183.
2. Wakisaka, A.; Abdoul-Carime, H.; Yamamoto, Y.; Kiyozumi, Y. Non-Ideality of Binary Mixtures Water-Methanol and Water-Acetonitrile from the Viewpoint of Clustering Structure. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1998, 94 (3), 369–374.
3. Nain, A. K. Densities and volumetric properties of binary mixtures of formamide with 1-butanol, 2-butanol, 1,3-butanediol, and 1,4-butanediol at temperatures between 293.15 and 318.15 K. *J. Solution Chem.* 2007, 36, 497–516.
4. Brocos, P.; Pineiro, A.; Bravo, R.; Amigo, A. Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 550–557.