

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Setor de Físico-Química**

**Manual de Laboratório**

**Físico-Química Experimental I**

**Edição 2013**

---

Professores Responsáveis:

Prof. Dr. Freddy Fernandes Guimarães

Prof. Dr. Denilson Rabelo

Prof. Dr. Felipe Terra Martins

Campus Samambaia (Campus II), CP 131, CEP 74001-970 – Goiânia – GO

## Conteúdo

Conduta para trabalho em laboratório.....	6
Normas para confecção de tabelas e gráficos nas aulas práticas de físico-química .....	7
1 Tratamento de dados experimentais.....	8
1.1 Introdução.....	8
1.2 Valor mais provável de uma série de medidas .....	8
1.3 Erro ou desvio absoluto e relativo .....	9
1.4 Estimativas do desvio padrão, quando o número de observações é pequeno .....	11
1.5 Variância de uma medida .....	11
1.6 Desvio padrão amostral e desvio padrão da média.....	11
1.7 Algarismos significativos e propagação de erros.....	12
1.7.1 Soma e subtração.....	13
1.7.2 Multiplicação e divisão.....	13
1.8 Método dos mínimos quadrados (Regressão linear).....	15
1.9 Dados de uma experiência de refração molar $R_M$ em unidades de $\text{cm}^3/\text{mol}$ de uma série homóloga de alcoóis a 25 °C.....	17
1.10 Resultados a apresentar .....	17
2 Variação do volume de gases com a pressão (lei de Boyle) .....	18
2.1 Introdução.....	18
2.2 Procedimento experimental .....	18
2.3 Resultados a apresentar .....	19
3 Variação do volume de gases com a temperatura (lei de Charles) .....	20
3.1 Introdução.....	20
3.2 Procedimento experimental .....	20
3.3 Resultados a apresentar .....	21
3.4 Dados da medida da variação do volume em função da temperatura.....	21
4 Densidades de sólidos e líquidos .....	22
4.1 Introdução.....	22
4.2 Procedimento experimental .....	23
4.2.1 Densidade de líquidos .....	23
4.2.2 Densidade de sólidos.....	24
4.3 Resultados a apresentar .....	24
5 Dependência das Densidades de substâncias líquidas com a temperatura .....	26

5.1	Introdução.....	26
5.2	Procedimento experimental .....	26
5.3	Resultados a apresentar .....	27
5.4	Dados .....	27
6	Determinação do coeficiente de viscosidade .....	28
6.1	Introdução.....	28
6.2	Procedimento experimental .....	30
6.2.1	<i>Método do viscosímetro de Ostwald</i> .....	30
6.2.2	<i>Método do viscosímetro de Gilmont (queda de bola)</i> .....	31
6.3	Utilização dos dados .....	31
6.4	Resultados a apresentar .....	32
7	Determinação do coeficiente de viscosidade em função da temperatura.....	34
7.1	Introdução.....	34
7.2	Procedimento experimental .....	34
7.2.1	<i>Método do viscosímetro de Ostwald</i> .....	34
7.3	Resultados a apresentar .....	35
7.4	Dados fornecidos .....	36
8	Refratometria.....	38
8.1	Introdução.....	38
8.2	Objetivos .....	40
8.3	Materiais utilizados.....	40
8.4	Procedimento experimental .....	40
8.5	Utilização dos dados .....	41
8.6	Resultados a apresentar .....	41
9	Tensão Superficial .....	44
9.1	Introdução.....	44
9.2	Objetivos .....	44
9.3	Procedimento.....	44
9.4	Utilização dos dados .....	44
9.5	Resultados a apresentar .....	45
9.6	Dados .....	46
10	Determinação da concentração de uma solução desconhecida .....	48

10.1	Introdução.....	48
10.2	Objetivo.....	48
10.3	Procedimento experimental .....	48
10.4	Resultados a apresentar .....	48
11	Calor de neutralização .....	50
11.1	Introdução.....	50
11.2	Objetivos .....	50
11.3	Materiais utilizados.....	50
11.4	Procedimento experimental .....	50
11.4.1	<i>Determinação da capacidade calorífica do calorímetro .....</i>	<i>50</i>
11.4.2	<i>Determinação do calor de neutralização .....</i>	<i>51</i>
11.5	Utilização dos dados .....	52
11.6	Resultados a apresentar .....	52
12	Equilíbrio químico em soluções .....	54
12.1	Introdução.....	54
12.2	Objetivos .....	54
12.3	Materiais utilizados.....	54
12.4	Procedimento experimental .....	54
12.5	Utilização dos dados .....	55
12.6	Resultados a apresentar .....	56
13	Coeficiente de partição .....	58
13.1	Introdução.....	58
13.2	Objetivo.....	58
13.3	Procedimento experimental .....	58
13.4	Dados .....	59
13.5	Resultados a apresentar .....	59
14	Concentração micelar crítica .....	60
14.1	Introdução.....	60
14.2	Procedimento experimental .....	60
14.3	Resultados a apresentar .....	60
15	Estabilidade de emulsões.....	62
15.1	Introdução.....	62

15.2	Procedimento experimental .....	62
15.3	Resultados a apresentar .....	63
15.4	Dados .....	63
16	Cinética química – Reação de primeira ordem .....	64
16.1	Introdução.....	64
16.2	Objetivos .....	65
16.3	Materiais utilizados.....	65
16.4	Procedimento experimental .....	65
16.5	Utilização dos dados .....	66
16.6	Resultados a apresentar .....	66
17	Cinética química – Lei de Arrhenius.....	68
17.1	Introdução.....	68
17.2	Objetivos .....	70
17.3	Materiais utilizados.....	70
17.4	Procedimento experimental .....	70
17.5	Utilização dos dados .....	71
17.6	Resultados a apresentar .....	71
	Referências bibliográficas .....	74

## Conduta para trabalho em laboratório

As informações a seguir são intencionadas a fornecer noções básicas de segurança de laboratório, como tal elas servem apenas como ponto de partida para a prática laboratorial, portanto não pode ser considerado que não serão necessários precauções e cuidados extras durante o decorrer de certos experimentos.

- Não falar alto para não prejudicar o raciocínio dos colegas.
- Locomover-se o mínimo necessário para não tumultuar o ambiente de trabalho.
- Ao pegar uma solução, agitar o frasco que a contém para homogeneizar a mistura
- Ler cuidadosamente os rótulos.
- Evitar desperdiçar soluções.
- Não pipetar com a boca.
- Ter cuidado ao manusear reagentes tóxicos.
- Não retornar para frascos os restos das soluções que deles forem retiradas, evitando contaminações.
- Não usar uma única pipeta em soluções diferentes.
- Não aquecer vidrarias com graduação volumétrica.
- Nunca colocar um tubo de ensaio que está sendo aquecido, direcionado para um colega.
- Trabalhar na capela quando houver desprendimento de gases tóxicos, irritantes e cheiro desagradável.
- Trabalhar longe de chama quando estiver manuseando produtos inflamáveis.
- Se o líquido de um frasco inflamar acidentalmente, cobrir a boca do frasco com uma toalha molhada.
- Em caso de acidente, chamar imediatamente o professor ou o técnico.
- Seguir as instruções para a realização do experimento.
- Produtos químicos não devem ser inalados ou cheirados. Se necessário verificar o odor de reente não tóxico,

abane os vapores com a mão em direção à sua face.

- Não aquecer bruscamente qualquer matéria, sólida ou líquida.
- Ter cuidado com as torneiras de gás do laboratório.
- Usar sempre vidraria e materiais limpos para não prejudicar os resultados.
- Não fumar no laboratório
- Usar luvas, óculos de segurança e avental
- Tratar os resíduos ou descartar em local adequado
- Limpar todo o material no final da aula e arrumar a banca da mesma maneira que a encontrou.

### **Não será permitido ao aluno assistir a aula quando estiver:**

- Sem o jaleco (avental)
- Sem óculos de segurança
- De bermuda
- Sem sapato fechado
- Mais de 15 minutos de atraso

### **Observações:**

Os trabalhos experimentais devem ser executados com todo rigor da técnica, a fim de que os resultados obtidos sejam dignos de confiança. Para isso é necessário atender os seguintes princípios:

- Estudar a experiência antes da aula a ser realizada.
- Anotar os dados obtidos e as observações no decorrer do experimento.
- Ser prudente, metódico, honesto e produtivo durante o trabalho experimental. O comportamento do aluno durante a aula será acompanhado pelo professor e pelo técnico.

Normas para confecção de tabelas e gráficos nas aulas práticas de físico-química

### Tabelas:

- i. Todas as tabelas devem apresentar um título sucinto, colocando acima das mesmas.
- ii. As tabelas devem ser fechadas nas posições verticais.
- iii. Deve-se indicar as unidades das grandezas envolvidas nas legendas de cada coluna.
- iv. Cada coluna das tabelas representa uma operação matemática.

Por exemplo:

$$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1} = 2.33 \text{ implica que}$$

$$1/T = 2.33 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

- v. Exemplo de tabela:

Tabela 1 – Valores de temperatura  $\theta$ , pressão de vapor  $p$ , inverso da temperatura absoluta  $T^{-1}$  e logaritmo neperiano da pressão de vapor  $\ln p$  do tetracloreto de carbono.

$\theta/^{\circ}\text{C}$	T/K	$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	p/mmHg	$\ln(p/\text{mmHg})$
74,0	347,15	2,88	693,0	6,54
65,5	338,65	2,95	627,0	6,44
63,0	336,15	2,97	608,5	6,41
60,5	333,65	3,00	585,0	6,37
56,5	329,65	3,03	562,0	6,33
52,0	325,15	3,08	524,0	6,26

### Gráficos e Figuras:

- i. Todos os gráficos e as figuras devem apresentar um título informativo colocado abaixo dos mesmos.
- ii. Deve-se indicar as unidades das grandezas representadas nos eixos.
- iii. Cada eixo representa uma operação matemática.
- iv. As escalas devem ser escolhidas levando-se em conta:
  - A precisão da medida;
  - A facilidade de leitura;

- As dimensões do papel, procurando aproveitar a maior área possível, quando os gráficos forem feitos em folha de papel milimetrado.
- v. Os valores experimentais representados por pontos devem ser envolvidos por um círculo ou outra figura geométrica para facilitar sua visualização.
  - vi. É recomendável apresentar resultados experimentais gráficos usando barras de erro para indicação visual do erro. Neste caso traça-se a barra de erro centrada no ponto  $(x_i, y_i)$  como uma reta paralela ao eixo próprio da grandeza e de comprimento igual ou dobro do desvio.
  - vii. A grandeza representada no eixo horizontal, abscissa, chamada de variável controlada ou independente, deve ser aquela cujo valor está sob controle, i.e., aquela que teve seus valores escolhidos previamente e determinados pelas condições experimentais estabelecidas. A grandeza do eixo vertical, ordenada, é aquela cujo valor medido decorre da escolha do valor da variável independente; esta grandeza é chamada de variável dependente.
  - viii. Exemplo de gráfico:

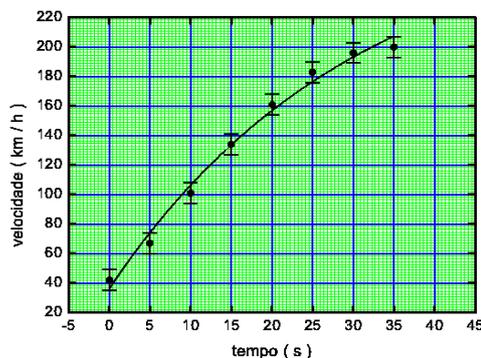


Figura 1: Gráfico da velocidade em função do tempo de um projétil em movimento acelerado variado.

## 1 Tratamento de dados experimentais

### 1.1 Introdução

Quando realizamos uma medida precisamos estabelecer a confiança que o valor encontrado para a medida representa. Medir é um ato de comparar e esta comparação envolve erros dos instrumentos, do operador, do processo de medida e outros. O procedimento de efetuar medidas pode levar, em geral, a obtenção de dois tipos de erros: 1) Erros sistemáticos que ocorrem devidos há falhas no método empregado, defeito dos instrumentos, entre outros. 2) Erros acidentais que ocorrem quando há imperícia do operador, como erros na leitura de escalas, erros na avaliação da menor divisão da escala utilizada, etc. Em qualquer situação em que são efetuadas medidas sistemáticas deve-se adotar como valor da medida aquele que melhor represente a grandeza, considerando uma margem de erro dentro da qual deve estar compreendido o valor real.

Nas seções que se seguem são apresentadas as noções básicas sobre o tratamento de dados experimentais. Apesar de tal procedimento, a princípio, não parecer necessário inicialmente ele é necessário para o correto tratamento dos dados experimentais.

### 1.2 Valor mais provável de uma série de medidas

A determinação do valor de uma grandeza ou variável contínua  $x$  é feita uma série de  $N$  medidas dessa grandeza, a qual é chamada de amostra. Por exemplo, se realizamos medidas para estimar o valor  $x$  situado entre as duas menores divisões do seu aparelho de medida, podemos obter diferentes valores  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ , para uma mesma medida. Considere a medida de uma distância  $S$  utilizando uma régua milimetrada em que a menor divisão seja 1 mm.

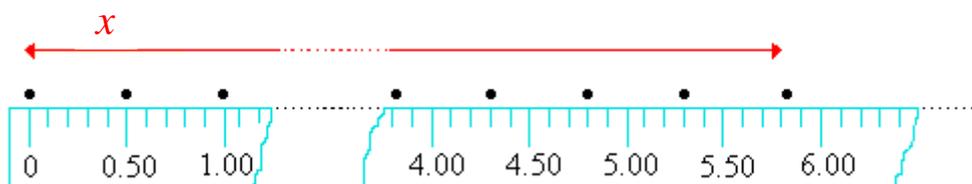


Figura 1.1 – Esquema do uso de uma régua milimetrada para medir uma distância  $x$ .

Como pode ser observado o valor de  $x$  ficou situado entre 5,80 e 5,90. Vamos supor que mentalmente você tenha dividido esse intervalo em 10 partes iguais e fez cinco medidas obtendo os valores de  $S$  apresentados na tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Valores obtidos para S e os respectivos desvios  $\delta(x)$ .

N	$S_N/\text{cm}$	$\delta(x)$
1	5.82	0.01
2	5.83	0.00
3	5.85	0.02
4	5.81	0.02
5	5.86	0.03
N=5	$\sum_{N=1}^5 x_N = 29.17$ $\frac{\sum_{N=1}^5 x_N}{N} = 5.83$	$\sum_{N=1}^5 \delta_N = \frac{0.08}{5}$

Diante deste fato como devemos determinar o valor que melhor representa o verdadeiro valor de  $x$  já que obtivemos diferentes medidas para a mesma grandeza? De acordo com o postulado de Gauss:

*"O valor mais provável que uma série de medidas de igual confiança nos permite atribuir a uma grandeza é a média aritmética dos valores individuais da série."*

Fazendo a média aritmética

$$\bar{x} = \frac{\sum_N x_N}{N} \quad (1.1)$$

dos valores encontrados temos o valor mais provável de  $x$  como sendo:

$$\bar{x} = (5,82 + 5,83 + 5,85 + 5,81 + 5,86) / 5 = 5,83 \text{ cm.}$$

onde o valor médio  $\bar{x}$  é uma estimativa do valor verdadeiro da variável  $x$ . Se representarmos o valor real da variável  $x$  por  $\mu$ , pode ser demonstrado que  $\bar{x}$  tende para  $\mu$  quando o número de valores  $x_N$  medidos tende a infinito, i.e.,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$$

### 1.3 Erro ou desvio absoluto e relativo

O erro absoluto ou desvio absoluto  $\delta(x)$  de uma medida é calculado como sendo a diferença entre valor experimental ou medido e o valor adotado que no caso é o valor médio:

$$\delta_i(x) = |\text{valor adotado } (\bar{x}) - \text{valor experimental medido } (x_i)| \quad (1.2)$$

Calculando os desvios, obtemos:

$$\delta_1 = | 5,83 - 5,82 | = 0,01$$

$$\delta_2 = | 5,83 - 5,83 | = 0,00$$

$$\delta_3 = | 5,83 - 5,85 | = 0,02$$

$$\delta_4 = | 5,83 - 5,81 | = 0,02$$

$$\delta_5 = | 5,83 - 5,86 | = 0,03$$

O desvio médio de  $x$  será dado pela média aritmética dos desvios:

$$\delta_{\text{médio}}x = (0,01 + 0,00 + 0,02 + 0,02 + 0,03) / 5 = 0,02 \text{ cm}$$

O valor medido de  $x$  mais provável, portanto, deve ser representado como:

$$x = \bar{x} \pm \delta_{\text{médio}}x \quad (1.3)$$

$$x = (5,83 \pm 0,02) \text{ cm}$$

Suponhamos que medimos o espaço compreendido entre dois pontos igual a 49,0 cm, sendo que o valor verdadeiro é igual a 50,00 cm. E que com a mesma régua medimos o espaço entre dois pontos igual a 9,00 cm, neste caso o valor verdadeiro é igual a 10,00 cm. Os erros absolutos cometidos nas duas medidas são iguais:

$$\delta_{\text{absoluto } 1}x = | 50,00 - 49,00 | = 1,00 \text{ cm}$$

$$\delta_{\text{absoluto } 2}x = | 10,00 - 9,00 | = 1,00 \text{ cm}$$

Apesar dos erros ou desvios absolutos serem iguais, observamos que a medida 1 apresenta erro menor do que a outra. Neste caso o erro ou desvio relativo é a razão entre o desvio absoluto e o valor verdadeiro,

$$\delta_{\text{relativo } x} = \frac{\delta_{\text{absoluto } x}}{x_{\text{verdadeiro}}} \quad (1.4)$$

Exemplo:

$$\delta_{\text{relativo } 1}x = \frac{1 \text{ cm}}{50 \text{ cm}} = 0,02$$

$$\delta_{\text{relativo } 2}x = \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ cm}} = 0,1$$

Isso nos mostra que a medida 1 apresenta erro 5 vezes menor que a medida 2. Os desvios relativos são geralmente representados em porcentagem, bastando multiplicar por 100 os desvios relativos encontrados anteriormente,

$$\delta_{\text{relativo } 1x} = 2\%$$

$$\delta_{\text{relativo } 2x} = 10\%$$

Concluimos, portanto, que o erro ou desvio relativo de uma medida de qualquer grandeza é um número puro, independente da unidade utilizada. Os erros relativos são de importância fundamental em aplicações tecnológicas.

#### 1.4 Estimativas do desvio padrão, quando o número de observações é pequeno

Frequentemente, uma medida experimental é feita apenas uma vez ou, no máximo duas. Nesses casos o desvio padrão não pode ser determinado conforme descrito anteriormente. Uma alternativa comumente utilizada quando é realizada uma única medida é a de se estimar o desvio padrão como sendo a metade da menor divisão da escala do aparelho de medida. Por exemplo, para uma proveta graduada de 2 em 2 mL assume-se um erro com uma precisão de 1 mL. Assim se for medido um volume de 10 mL com tal proveta será conveniente anotá-lo como:  $(10 \pm 1)\text{mL}$ . No caso da régua esse desvio é 0,05 cm. Uma única medida seria representada como:

$$x_1 = 5.81 \pm 0.02 \text{ cm}$$

Eventualmente quando a medida envolve a observação visual de marcas de escala muito próxima entre si, é mais prudente estimar a precisão como sendo igual à menor divisão da escala.

#### 1.5 Variância de uma medida

Após a determinação do valor mais provável para uma grandeza em estudo é também interessante conhecer como os valores individuais da medida de  $x$  estão distribuídos ou dispersos ao redor da média. Um índice de dispersão conhecido é a variância amostral  $S_x^2$ . Ela é definida como:

$$S_x^2 = \frac{\sum \delta_i^2}{N - 1} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{N(N - 1)} \quad (1.5)$$

#### 1.6 Desvio padrão amostral e desvio padrão da média

Uma vez que  $S_x^2$  tem como unidade o quadrado da grandeza medida, geralmente usamos, como índice de precisão do método o desvio padrão amostral  $S_x$  definido como a raiz quadrada da variância:

$$S_x = \sqrt{S_x^2} \quad (1.6)$$

$S_x$  representa o grau de reprodutibilidade das medidas do método ou aparelho utilizado, isto é, sua precisão. Uma vez que adotamos  $\bar{x}$  para representar o valor mais provável de  $x_{\text{verdadeiro}}$  é importante saber qual é a precisão ou erro de  $\bar{x}$ . Pode ser mostrado que o valor que melhor representa o erro da média amostral de  $N$  observações é o desvio padrão da média amostral,

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{N}} \quad (1.7)$$

É comum representarmos o resultado do experimento utilizando a notação:  $(\bar{x} \pm S_x)$  unidade de grandeza medida.

### 1.7 Algarismos significativos e propagação de erros

Toda medida experimental tem uma precisão que é dependente do aparelho e das condições de medida. Por exemplo, se medirmos o comprimento de uma mesa com uma trena graduada em centímetros, de acordo com o item anterior, teríamos uma precisão aproximada de 0.5 cm. Deste modo, leremos com certeza o algarismo das unidades de centímetros, enquanto o algarismo de décimos de centímetro é um algarismo duvidoso. Digamos que o valor encontrado foi 50 cm, o comprimento da mesa será expresso como:  $(50.0 \pm 0.5)$  cm. O resultado mostrado apresenta três algarismos significativos. O número total de algarismos lidos com certeza ou algarismos corretos mais um algarismo duvidoso. Consideramos *algarismos significativos* de uma medida os algarismos corretos mais o primeiro duvidoso.

Quando consideramos a medidas realizadas com a régua milimetrada (Fig. 1) da distância  $x$ , anotamos o resultado com duas casas decimais. Foi correta a anotação feita? Sim, porque foram considerado todos algarismos significativos.

***Algarismos significativos = algarismos corretos + primeiro algarismo duvidoso.***

↓	↓	↓
<b>5,81</b>	<b>5,8</b>	<b>1</b>

Para a medida  $x = 5,81$  cm com a régua milimetrada temos certeza sobre os algarismos 5 e 8, que são os algarismos corretos (divisões inteiras da régua), sendo o algarismo 1 avaliado denominado duvidoso. As medidas 5,81cm e 5,83m não são fundamentalmente diferentes, porque elas diferem apenas no algarismo duvidoso.

Os zeros à esquerda não são considerados algarismos significativos. Exemplo: o número 0,000123 contém apenas três algarismos significativos.

Freqüentemente, ao realizarmos uma série de cálculos a partir de dados experimentais, surge a dúvida: Com quantos algarismos significativos deve ser expresso o resultado final dos cálculos? Por exemplo, para obtermos a densidade de um corpo temos que medir a massa  $m$  do corpo e o volume  $V$ . A densidade é obtida indiretamente pelo quociente entre a massa e o volume:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Como as grandezas medidas, massa e volume, são afetadas por desvios, a grandeza densidade também será. Para a determinação dos desvios correspondentes às grandezas que são obtidas indiretamente, deve-se investigar como os desvios se propagam através das operações aritméticas.

### 1.7.1 Soma e subtração

Na soma e subtração os desvios se somam, independentemente do sinal.

$$\delta x = \delta x_1 + \delta x_2 + \delta x_3 + \dots + \delta x_N$$

Vamos provar esta propriedade para dois desvios. Por indução pode ser provado que o mesmo vale para  $N$  desvios. Considerando as medidas  $(x_1 \pm \delta x_1)$  e  $(x_2 \pm \delta x_2)$ , fazemos a soma:

$$(x_1 \pm \delta x_1) + (x_2 \pm \delta x_2) = (x_1 + x_2 \pm \delta x_1 + \delta x_2)$$

Portanto na soma, os desvios se somam. Desta forma, pode-se considerar, simplificada, que para soma e subtração o número final obtido deverá ter no máximo o número de casas decimais da parcela de menor número de algarismos significativos. Por exemplo,  $1.355 + 1.2 + 100.12 = 102.7$  e não  $102.675$ . Para obter o resultado final é necessário saber as regras de arredondamento. Resumidamente, para abandonarmos algarismos em um número consideramos que: O último algarismo mantido será acrescido de uma unidade se o primeiro algarismo abandonado for superior a 5; quando o primeiro algarismo abandonado for inferior a 5, o último algarismo permanece invariável, e quando o primeiro algarismo abandonado for exatamente igual a 5 é indiferente acrescentar ou não uma unidade ao último algarismo mantido. Para subtração é válido o mesmo procedimento.

### 1.7.2 Multiplicação e divisão

Na multiplicação e divisão os desvios relativos se somam. Para dois desvios temos:

$$(x_1 \pm \delta x_1) \cdot (x_2 \pm \delta x_2) = (x_1 x_2 \pm x_1 \delta x_2 \pm x_2 \delta x_1 \pm \delta x_1 \delta x_2)$$

Desprezando-se a parcela  $\delta x_1 \delta x_2$  (que é um número muito pequeno) e colocando  $x_1 x_2$  em evidência, obtemos:

$$(x_1 \pm \delta x_1) \cdot (x_2 \pm \delta x_2) = \left( x_1 x_2 \pm \left( \frac{\delta x_1}{x_1} + \frac{\delta x_2}{x_2} \right) \right)$$

Assumindo que o mesmo resultado pode ser obtido por indução para  $N$  desvios obtém-se:

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta x_1}{x_1} + \frac{\delta x_2}{x_2} + \frac{\delta x_3}{x_3} + \dots + \frac{\delta x_N}{x_N}$$

Portanto na multiplicação, os desvios relativos se somam.

Uma forma simples de realizar operações de multiplicação e divisão de algarismos significativos é realizar a operação grifando o algarismo duvidoso de cada dado experimental, assim como, os algarismos que resultem de cálculos obtidos através de operações efetuadas com os algarismos grifados. A resposta final deve conter apenas o algarismo significativo grifado de maior valor, descartando todos os demais algarismos grifados. Por exemplo,

$$\begin{array}{r} \phantom{x} 1,555 \\ x \phantom{00} 1,2 \\ \hline \phantom{00} 3110 \\ \phantom{00} 1555 \\ \hline 1,8660 = 1,9 \end{array}$$

Outra forma simplificada de efetuar multiplicações e divisões e fazer a operação normalmente e adotar a seguinte regra: Verificar qual o fator que apresenta o menor número de algarismos significativos e apresentar no resultado apenas a quantidade de algarismo igual a deste fator, observando as regras de arredondamento. Por exemplo, vamos multiplicar 6,78 por 3,5 normalmente:  $6,78 \times 3,5 = 23,73$ . Neste caso aparece no produto algarismos que não são significativos. Adotando a regra dada acima  $6,78 \times 3,5 = 23,7$ . Para a divisão o procedimento é análogo. As regras para operar com algarismos significativos não são rígidas. Pode-se manter um algarismo a mais no produto. Assim, os dois resultados,  $6,78 \times 3,5 = 23,73$  ou  $6,78 \times 3,5 = 23,7$ , são aceitáveis.

Se as regras para operar com algarismos significativos não forem obedecidas pode-se obter resultados que podem conter algarismos que não são significativos.

## 1.8 Método dos mínimos quadrados (Regressão linear)

Em geral no trabalho em laboratório obtemos dados experimentais que guardam uma relação descrita por uma função matemática. Funções matemáticas possuem parâmetros que podem ser ajustados. O ajuste de tais parâmetros na obtenção da melhor curva que representa os valores é uma técnica frequentemente utilizada no laboratório para a determinação de quantidades químicas. O método dos mínimos quadrados é uma técnica de otimização matemática que procura encontrar o melhor ajuste dos parâmetros para um conjunto de dados experimentais. Isto é feito minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre a curva ajustada e os dados.

Suponha que tenhamos um conjunto de  $N$  pontos entre as variáveis  $x_i$  e  $y_i$  que têm uma relação de linearidade, ou seja,  $y = ax + b$ . Graficamente, em princípio pode-se traçar uma reta utilizando o bom senso, de maneira tal que as distâncias da reta aos pontos experimentais seja a menor possível. Neste caso o que desejamos minimizar é o desvio da derivação do valor experimental de  $y_i$  a partir do valor calculado  $(y_i)_{\text{calc}}$  obtido através da equação da reta, ou seja,

$$d_i = y_i - (y_i)_{\text{calc}} = y_i - ax_i - b$$

Se a função for uma boa representação dos dados e os erros forem ao acaso,  $d_i$ , poderá ser tanto negativo como positivo e o somatório dos  $d_i$  sobre todos os pontos será próximo de zero. Entretanto, este resultado não seria necessariamente. Uma melhor forma para se medir a proximidade de ajuste é elevar  $d_i$  ao quadrado e então somá-los. Dessa maneira, os desvios positivos e negativos não serão cancelados. Essa é uma quantidade que indica quão bom é o ajuste da curva. Para isto definimos a variância como:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (d_i^2) \quad (1.8)$$

Quanto menor for o valor de  $\sigma^2$  melhor será o ajuste da curva aos dados. Como depende das constantes  $a$  e  $b$  escolhemos essas para serem minimizadas. Assim o valor da soma dos quadrados de

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2$$

será um valor mínimo. Portanto, para minimizar essa expressão derivamos em relação a  $a$  e depois em relação a  $b$ ,

$$\frac{\partial \sigma^2}{\partial a} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 2(y_i - ax_i - b)(-x_i)$$

$$\frac{\partial \sigma^2}{\partial b} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 2(y_i - ax_i - b)(-1)$$

Se fizermos as derivadas iguais a zero e em seguida multiplicarmos por  $-\frac{N}{2}$  as condições de mínimo serão:

$$\sum_{i=1}^N y_i x_i - a \sum_{i=1}^N x_i^2 - b \sum_{i=1}^N x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^N y_i - a \sum_{i=1}^N x_i - b \sum_{i=1}^N 1 = 0$$

Lembrando que  $\sum_{i=1}^N 1 = N$ , podemos resolver este sistema de equações e finalmente obter:

$$a = \frac{N \sum y_i x_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (1.9)$$

$$b = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i x_i)}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (1.10)$$

Um algoritmo prático para determinar a melhor reta que passa por um conjunto de pontos experimentais é construir uma tabela similar a Tab. 1.2 abaixo.

Tabela 1.2 - Dados experimentais e cálculos necessários para o ajuste de uma reta a uma série de pontos  $(x_i, y_i)$  pelo método dos mínimos quadrados.

$i$	$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$y_i x_i$
1	$x_1$	$y_1$	$x_1^2$	$y_1^2$	$y_1 x_1$
2	$x_2$	$y_2$	$x_2^2$	$y_2^2$	$y_2 x_2$
$N$	$x_N$	$y_N$	$x_N^2$	$y_N^2$	$y_N x_N$
Soma	$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum y_i^2$	$\sum y_i x_i$

Para validar se a hipótese de linearidade é aceitável, utilizamos o coeficiente de correlação linear

$$r = \frac{N \sum y_i x_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\left( \sqrt{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \right) \cdot \left( \sqrt{N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2} \right)} \quad (1.11)$$

cujo valor varia de 0 a  $\pm 1$ . O valor zero é obtido quando não existe correlação linear entre  $x$  e  $y$  e  $\pm 1$  significa que a correlação é completa.

### 1.9 Dados de uma experiência de refratividade molar $R_M$ em unidades de $\text{cm}^3/\text{mol}$ de uma série homóloga de alcoóis a 25 °C.

Metanol ( $M=32,04 \text{ g/mol}$ ): 8.22; 8.19; 8.22; 8.21; 8.17; 8.18; 8.28; 8.16; 8.22; 8.18; 8.28; 8.23; 8.16; 8.23;  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

Etanol ( $M=46,07 \text{ g/mol}$ ): 12.92; 12.89; 12.98; 12.94; 12.90; 12.92; 12.93; 12.95; 12.92; 12.90; 12.92; 12.90; 12.88; 12.90;  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

1-Propanol ( $M=60,09 \text{ g/mol}$ ): 17.45; 17.41; 17.45; 17.43; 17.39; 17.38; 17.43; 17.43; 17.44; 17.45; 17.45; 17.43; 17.45; 17.44; 17.46;  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

1-Butanol ( $M=74,12 \text{ g/mol}$ ): 22.06; 22.02; 22.04; 22.31; 22.97; 22.60; 22.10; 22.04; 22.01; 22.07; 22.06; 22.08; 22.06; 22.07; 22.05;  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

### 1.10 Resultados a apresentar

- Colocar adequadamente os valores de  $R_M$  fornecidos no item 1.9 em uma tabela.
- Determinar o valor mais provável de refratividade molar para cada álcool.
- Determinar o desvio padrão amostral da média em cada caso.
- Incluir na tabela o valor mais provável de  $R_M$ , a massa molar  $M$  e o desvio padrão dos alcoóis.
- Fazer um gráfico de  $R_M$  em função de  $M$ .
- Ajustar os dados experimentais a uma curva teórica (regressão linear).

## 2 Variação do volume de gases com a pressão (lei de Boyle)

### 2.1 Introdução

As experiências das medidas quantitativas do comportamento pressão volume dos gases foram feitas por Boyle. Ele observou que a variação da pressão do gás é inversamente proporcional a variação de volume, quando a temperatura é mantida constante. A Lei de Boyle diz que:

*“Sob temperatura constante (condições isotermas), o produto da pressão e do volume de uma massa gasosa é constante, sendo, portanto, inversamente proporcionais. Qualquer aumento de pressão produz uma diminuição de volume e qualquer aumento de volume produz uma diminuição de pressão.”*

Em um gráfico do produto da pressão pelo volume, sob uma temperatura constante, o produto entre pressão e volume deveria ser constante, se o gás fosse perfeito. Existe uma temperatura onde o gás real aparentemente obedece à lei de Boyle. Esta temperatura é chamada de temperatura de Mariotte. Além disto, também pode ser observado que a constante que relaciona a variação do volume em relação à variação da pressão é uma constante que independe da natureza do gás, quando esse se comporta idealmente. Desta forma a Lei de Boyle pode ser expressa matematicamente por:

$$p_1V_1 = p_2V_2 = K. \quad (2.1)$$

### 2.2 Procedimento experimental

A experiência é realizada com o auxílio de dois tubos de raio  $r$  (ver Figura 2.1). Sendo que um dos tubos é fixo e fechado em uma das extremidades, tendo a outra extremidade ligada ao segundo tubo móvel por intermédio de uma mangueira. Na extremidade aberta do sistema coloca-se uma quantidade de mercúrio, deixando-se na outra uma pequena quantidade de gás (o ar). Para iniciar o experimento é necessário igualar os níveis nos tubos dos dois lados. Isto é feito com o auxílio da torneira T, que deve ser aberta cuidadosamente. Após a torneira ser fechada mantendo os tubos na posição vertical varia-se a altura da coluna móvel para se obter diferentes valores para o volume do gás, realizando uma série de medidas pressão-volume. A pressão será dada pela diferença entre as alturas das colunas de mercúrio nos dois tubos. Observe que existe uma escala fixa ao lado dos tubos com divisões de 1,0 mm. Esta mesma escala deve ser lida para determinar o volume do gás do tubo que contém o ar. A experiência é toda realizada à temperatura constante, que é a temperatura ambiente.

Sugestão: Varie a altura do tubo móvel do sistema de modo a obter diferenças sucessivas de cerca de 10 mm entre os níveis das colunas de Hg. Anote a temperatura ambiente.

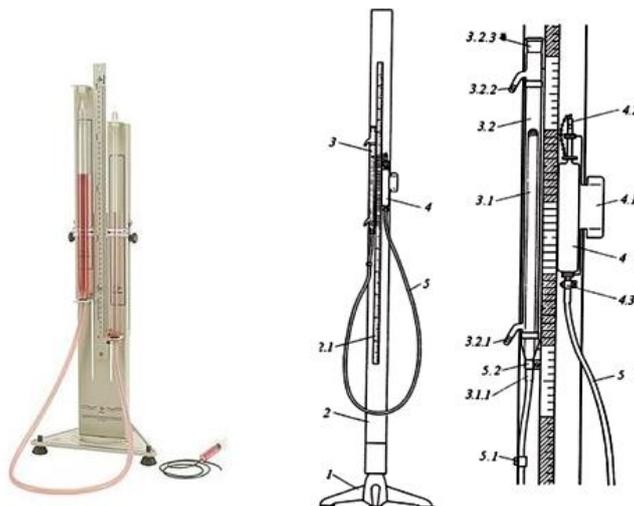


Figura 2.1 – Equipamento experimental utilizado na verificação experimental da lei de Boyle.

### 2.3 Resultados a apresentar

- Organize uma tabela com valores da pressão e o volume do primeiro experimento.
- Calcule a estimativa do desvio padrão das medidas ( $pV$ ) e o erro relativo.
- Faça um gráfico de  $p$  versus  $V$  e escreva a equação da curva.
- Faça um gráfico de  $p$  versus  $\frac{1}{V}$  e escreva a equação da curva.
- Estime o valor do número de mols de ar preso no tubo.

### 3 Variação do volume de gases com a temperatura (lei de Charles)

#### 3.1 Introdução

Em 1787 o físico Jaques Charles interessado no uso de gases aquecidos em balões estudou a variação dos volumes de gases em função da temperatura. A lei de Charles é uma lei dos gases perfeitos: à pressão constante, o volume de uma quantidade constante de gás aumenta proporcionalmente com a temperatura. A lei de Charles é enunciada pelo seguinte:

*“O volume de uma determinada massa de gás a pressão constante é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta, ou seja, a elevação da temperatura produz um aumento do volume do gás e a redução da temperatura uma diminuição pressão constante.”*

Desta maneira, em transformações isocóricas ou isométricas, isto é, aquelas que se processam a volume constante, o aumento da temperatura leva a uma elevação da pressão, e a diminuição a temperatura a redução da pressão.

Um século após os estudos de Charles, o inglês William Thomson estabeleceu uma escala de temperatura chamada escala termodinâmica ou escala Kelvin, onde o zero termodinâmico (ou zero kelvin) representa a temperatura que  $V = 0$  na qual se supões que o gás deixaria de existir (gás ideal). A escala termodinâmica é aquela em que o zero corresponde a temperatura de  $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.2 Procedimento experimental

Aprisione uma quantidade de ar utilizando em um tubo de ensaio utilizando uma gota de mercúrio. Mergulhe este tubo em banhos de gelo e água a diferentes temperaturas em sistemas semelhante ao da Figura3.1. Observe a variação do volume do gás com a variação da temperatura. Como pode ser visto, quando a temperatura se eleva o ar se expande elevando a gota de mercúrio. Já quando a temperatura decresce o volume se reduz e a gota de mercúrio desce. O uso de um tubo graduado possibilita a leituras do volume da coluna de ar a diferentes temperaturas. Como a extremidade superior do tubo é mantida aberta a pressão exercida sobre a amostra gasosa é constante e igual a soma da pressão atmosférica mais pressão relativa ao peso da gota de mercúrio.

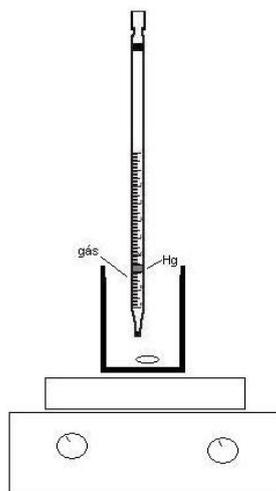


Figura 3.1– Esquema do sistema utilizado para o experimento da lei de Charles

### 3.3 Resultados a apresentar

- Construa um gráfico de  $V$  vs.  $T$ .
- Escreva a equação que descreve a variação entre  $V$  e  $T$  nesse gráfico
- Prolongue a linha obtida no gráfico (extrapolação) até o eixo da temperatura,  $V = 0$ , e determine o valor da temperatura nesse ponto.
- Faça a regressão linear e obtenha o valor da temperatura para  $V = 0$ .

### 3.4 Dados da medida da variação do volume em função da temperatura

Tabela 3.1 - Medidas da variação do volume de um gás aprisionado por uma gota de mercúrio em função da variação da temperatura.

Medida	Temp. (°C)	Volume (mm <sup>3</sup> )
1	0	64.4
2	27	70.7
3	40	73.8
4	60	78.5
5	100	87.95

## 4 Densidades de sólidos e líquidos

### 4.1 Introdução

A *massa volúmica* ou *massa volumétrica* é definida como a propriedade da matéria correspondente à massa contida por unidade de volume, ou seja, a proporção existente entre a massa de um corpo e seu volume. Na língua portuguesa o termo *densidade* é geralmente usados como sinónimo de massa volúmica. Na língua inglesa, o nome "*density*" designa massa volúmica. *Densidade relativa* é a relação entre a massa volúmica da matéria em causa e a massa volúmica de matéria de referência (a água é geralmente tomada como referência). A densidade relativa é uma grandeza adimensional, devido ao quociente. Por exemplo, quando se diz que um corpo tem uma densidade de 5, quer dizer que tem uma massa volúmica 5 vezes superior à da água (no caso dos sólidos e líquidos). A unidade mais utilizada para a densidade é o "gramas por mililitro" (g/mL) ou em "gramas por centímetro cúbicos" (g/cm<sup>3</sup>), embora a densidade padrão pelo Sistema Internacional de Unidades (SI) seja o quilograma por metro cúbico (kg/m<sup>3</sup>). A densidade é geralmente designada pela letra grega  $\rho$  e é representada matematicamente pela fórmula:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (4.1)$$

Freqüentemente, a expressão densidade também é utilizada para indicar a densidade relativa. Neste caso, é utilizada a densidade da água a temperatura de 25 °C como substância padrão.

A massa volúmica depende da massa dos átomos ou moléculas individuais e do volume efetivo ocupado pelas mesmas, seja no sólido, no líquido ou no gás. Quando uma certa quantidade fixa de matéria é expandida ocorre a diminuição de sua massa volúmica e a contração de uma quantidade de matéria fixa leva ao aumento da sua densidade. Intuitivamente é esperado que o aumento a temperatura de uma determinado quantidade de matéria leve ao aumento do volume desta, pois haverá a dilatação ocasionada pela maior separação dos átomos e moléculas. Ao contrário, ao se diminuir a temperatura espera-se uma diminuição deste volume fixo. Um contra exemplo de uma substância bastante comum no nosso cotidiano é a água. A densidade da água à pressão normal e à temperatura de 25 °C, é de 1,00 g/cm<sup>3</sup>. Ela atinge sua densidade máxima (1,03 g/cm<sup>3</sup>) a 4 °C. Entretanto, o gelo ou, água no estado sólido, que é obtido a temperaturas abaixo de 0 °C possui uma massa volúmica inferior àquela apresentada pela água em seu estado líquido (0,97 g/cm<sup>3</sup>), propriedade rara nos líquidos, que se explica pela conformação formada molécula da água no estado sólido que aumenta a distância média entre as partículas.

A densidade de líquidos tanto puros ou soluções podem ser determinadas pela medida de massa do líquido que ocupa um volume conhecido, método do picnômetro, e ou pelo método baseado no princípio de Arquimedes. Picnômetros são frascos de gargalo capilar nos quais um volume de líquido é pesado. A obtenção da densidade de líquidos pelo método do picnômetro é de grande precisão, uma vez que o cálculo do volume é feito pela medida da massa. Nesse método é necessário tomar algumas precauções para evitar erros, como por exemplo, os causados por bolhas de ar formadas dentro do líquido.

Uma outra maneira de obter a densidade é utilizar uma balança de densidades, a qual determina a massa volumétrica pela medida do empuxo que um corpo, de densidade conhecida suspenso por um fio, sofre quando mergulhado em um líquido. Esse método é baseado no princípio de Arquimedes. Os densímetros são aparelhos que permitem a determinação da densidade de líquidos onde são mergulhados, com a leitura direta numa escala, sem necessidade de cálculo ou de balança. São aparelhos de peso constante e constam, em geral, de um cilindro fechado, contendo na parte inferior um lastro de chumbo ou mercúrio. Os densímetros servem para determinar a densidade ou as concentrações de soluções. O alcoômetro de Gay Lussac é um densímetro especialmente concebido para determinar a concentração do álcool etílico numa solução de água.

## 4.2 Procedimento experimental

### 4.2.1 Densidade de líquidos

- 1) Pese um balão volumétrico vazio e seco.
- 2) Com o auxílio de uma bureta, previamente calibrada, colocar no balão volumétrico um dado volume de etanol absoluto. Com o auxílio de uma segunda bureta adicione um volume de água de maneira que a soma dos volumes (água + etanol) seja igual a 100 mL. Anote os volumes de etanol e água utilizados.
- 3) Pese o balão volumétrico com a solução preparada.
- 4) Pese um picnômetro vazio e seco.
- 5) Encher o picnômetro vazio com água destilada e pesá-lo.
- 6) Lave o picnômetro e faça ambiente com a solução problema.
- 7) Pese o picnômetro com a solução problema.

#### 4.2.2 Densidade de sólidos

- 1) Pesar as amostras sólidas na balança analítica e anotar.
- 2) Determinar o volume dos sólidos.
- 3) Calcular a densidade dos sólidos em estudo e compare o resultado obtido com valores tabelados.

Se a amostra sólida for pequena o suficiente para ser inserida no picnômetro a densidade pode ser obtida pelo seguinte procedimento. Pesa-se a amostra e o picnômetro cheio de água destilada. Anote os valores obtidos e a temperatura. Coloque a amostra dentro do picnômetro. Se necessário complete o picnômetro com água de modo a elevar o nível do líquido à mesma altura anterior.

#### 4.3 Resultados a apresentar

- a. Determinar o volume do picnômetro.
- b. Determinar o volume da solução água etanol
- c. Densidade das soluções em estudo
- d. Densidade dos sólidos
- e. Determine as massas volumétricas dos dois compostos que você recebeu.
- f. Preencher a Tabela 4.1.
- g. Preencher a Tabela 4.2.
- h. Analisar os dados. Discuta se o procedimento proposto é adequado.
- i. Construir gráficos do volume da solução Vs. concentração m/m e densidade Vs. concentração v/v.
- j. Construir gráficos da densidade Vs. concentração m/m e densidade Vs. concentração v/v.

Tabela 4.1 -

Amostra	$V_{(água)}/\text{cm}^3$	$V_{(etanol)}/\text{cm}^3$	$V_{(final)}/\text{cm}^3$	$\rho_s/\text{g cm}^{-3}$	
				Método do picnômetro	Método da balança de densidade
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Tabela 4.2 -

Amostra	Concentração	
	% m/m	% v/v
1		
2		
3		
4		
5		
6		

## 5 Dependência das Densidades de substâncias líquidas com a temperatura

### 5.1 Introdução

Como foi visto na experiência anterior, a densidade relativa de uma substância é dada pela relação entre a massa específica da substância e a massa específica da água, em seu estado de referência, que é 3,98 °C (aproximadamente 4°C), portanto

$$\rho = \frac{\frac{m}{v}(\text{substância a } T \text{ } ^\circ\text{C})}{\frac{m}{v}(\text{Água a } 4 \text{ } ^\circ\text{C})} \quad (5.1)$$

Nesse experimento será determinada a densidade relativa da água e do acetato de metila, acetato de etila e acetato de n-butila a temperatura ambiente, 40°C e 50°C e 60°C.

Neste experimento será utilizado um densímetro. Densímetros são aparelhos que permitem a determinação da densidade de líquidos onde são mergulhados, com a leitura direta numa escala, sem a necessidade de cálculos ou de balanças. São aparelhos de peso constante e consta, em geral, de um cilindro fechado, contendo a parte inferior um lastro de chumbo ou mercúrio. Os densímetros são utilizados também para determinar a concentração de soluções, por exemplo, o alcoômetro de Gay Lussac é um densímetro especialmente concebido para determinar a concentração de álcool etílico em uma solução de etanol em água.

### 5.2 Procedimento experimental

- 1) Pesam-se os picnômetros vazios com as respectivas tampas e identifique-os.
- 2) Preencher um dos picnômetros com água destilada e o outro com o acetato e pesá-los novamente para determinar a densidade.
- 3) Colocar os picnômetros cheios em um banho termostatizado a 40°C e aguardar 20 min para ter equilíbrio térmico (confira a temperatura do banho com um termômetro e anote o valor exato). Retirar o picnômetro do banho térmico e pesá-lo. Tampe o picnômetro com um pedaço de papel alumínio ou um filme

plástico e leve-o a um banho a temperatura ambiente para resfriá-lo e pese-o novamente. Observe qual é substância que resfria mais rápido.

- 4) Volte a encher o picnômetro e repita os itens 2 e 3 em diferentes temperaturas.
- 5) Prepare uma solução utilizando exatamente 200 mL de água destilada e a massa de sal fornecida, utilizando um densímetro determine a densidade da solução e calcule a massa do sal que foi fornecida.

### 5.3 Resultados a apresentar

- a. Fazer um gráfico da densidade vs. Temperatura para os acetatos e para a água.
- b. Fazer um gráfico da densidade dos acetatos em função do número de carbono da cadeia
- c. Qual é o comportamento da densidade das substâncias em função da temperatura e em função do número de carbono, por que isso ocorre?
- d. Qual substância tem maior coeficiente de expansão térmica? Qual substância se resfria mais rápido? Justifique.

### 5.4 Dados

Tabela 5.1 – Valores de densidade da água a diversas temperaturas

Temp. (° C)	Densidade (g/mL)	Temp. (° C)	Densidade (g/mL)
0.0	0.999861	17.0	0.99880
1.0	0.9999267	18.0	0.99862
2.0	0.9999679	19.0	0.99843
3.0	0.9999922	20.0	0.9982343
4.0	1.00000000	25.0	0.9970770
5.0	0.9999919	26.0	0.99681
6.0	0.9999682	27.0	0.9965
7.0	0.9999296	28.0	0.99626
8.0	0.9998764	29.0	0.99597
9.0	0.9998091	30.0	0.9956780
10.0	0.9997282	35.0	0.9940610
15.0	0.99913	40.0	0.9922479

## 6 Determinação do coeficiente de viscosidade

### 6.1 Introdução

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade em que o fluido se movimenta. A viscosidade pode ser definida como a resistência de um fluido ao fluxo, ou a uma alteração da forma. Ela é uma medida de atrito interno de um fluido. Viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por um torque, sendo comumente percebida como a "grossura", ou resistência ao despejamento. Viscosidade descreve a resistência interna para fluir de um fluido e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido. Assim, a água é "fina", tendo uma baixa viscosidade, enquanto óleo vegetal é "grosso", tendo uma alta viscosidade.

A definição matemática da viscosidade é baseada na lei de Newton, onde o líquido é interpretado como um arranjo de placas paralelas (ver Fig. 6.1):

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \quad (6.1)$$

onde a constante  $\mu$  é o coeficiente de viscosidade, viscosidade ou viscosidade dinâmica e  $\frac{\partial v}{\partial y}$  é o gradiente da velocidade na direção perpendicular as placas.

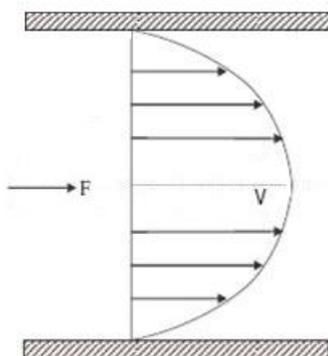


Figura 6.1 - Pressão laminar de um fluido entre duas placas ilustrando o escoamento de um líquido viscoso entre duas lâminas. O atrito entre o fluido e a superfície móvel causa a torção do fluido. A força necessária para essa ação é a medida da viscosidade do fluido.

O coeficiente de viscosidade  $\mu$  de um líquido é definido como a força tangencial  $f$  necessária para deslocar um plano de área unitária  $A$  com velocidade unitária  $v$  em relação a outro plano paralelo situado à distância unitária  $x$ , sendo o espaço entre eles ocupado pelo líquido em estudo. A aplicação de forças sobre um líquido produz diferenças de velocidade entre as camadas adjacentes no interior deste. Assim, em um líquido escoando

através de um tubo de seção circular as suas camadas se movem com velocidades que aumentam da periferia para o centro. Esta forma de escoamento é conhecida como escoamento laminar. Portanto, quando as placas forem movimentadas em sentidos opostos com uma certa diferença de velocidade  $\Delta v$ , deve ser aplicada uma força  $f$  da direção  $x$  para contrabalançar a força de cisalhamento do fluido. Nessas condições, o coeficiente de viscosidade  $\mu$  pode ser escrito como

$$\mu = \frac{f/A}{\partial v/\partial y}$$

A tensão tangencial ou a tensão de cisalhamento é dada por  $\tau = \frac{f}{A}$ .

Muitos fluidos, como a água ou a maioria dos gases, satisfazem os critérios de Newton e por isso são conhecidos como fluidos newtonianos. Se a viscosidade  $\mu$  é constante, e independente da tensão de cisalhamento,  $\tau$  exibindo um comportamento de fluxo ideal, o fluido é dito newtoniano. Os fluidos não newtonianos têm um comportamento mais complexo e não linear. Água, óleos minerais, soluções salinas, soluções de açúcares, gasolina, etc, são exemplos de fluidos newtonianos. Como fluidos não newtonianos tem-se o asfalto, a maioria das tintas, soluções de amido, sacarose, entre outras. Fluidos com composições variadas, como mel, podem ter uma grande variedade de viscosidades. A viscosidade dinâmica depende da natureza do fluido, da temperatura e da pressão.

Existem vários métodos de determinação do coeficiente de viscosidade para líquidos com escoamento laminar. A maioria deles consiste em determinar as velocidades de escoamento do líquido no interior de um tubo capilar, ou a queda de um corpo esférico, de densidade conhecida, no líquido. Estes métodos são baseados, respectivamente, nas leis de Poiseuille e de Stokes  $\mu = 2gr^2 \frac{\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{fluido}}}{9v_{\text{terminal}}}$ . Nesta equação  $g$  representa a aceleração da gravidade expressa em  $\text{m/s}^2$ ,  $r$  o raio do corpo em unidades de  $\text{m}$ ,  $\rho_{\text{esfera}}$  e  $\rho_{\text{fluido}}$  as massas volúmicas (densidade) da esfera e do fluido em  $\text{kg/m}^3$ , e  $v_{\text{terminal}}$  a velocidade terminal que a esfera atinge no fluido em  $\text{m/s}$ .

Os viscosímetros mais utilizados em medidas de viscosidade de líquidos são os viscosímetros de Ostwald, Hoppler e Gilmont. Para fluidos newtonianos, a viscosidade pode ser determinada tanto a partir da velocidade da vazão do fluido através do capilar (viscosímetro de Ostwald), quanto pela velocidade com que uma esfera cai no fluido (viscosímetros de Hoppler e Gilmont). Para líquidos muito viscosos, em geral, emprega-se preferencialmente o método baseado na velocidade com que uma esfera, de raio e densidade conhecidos, desce em um cilindro contendo o líquido de viscosidade desconhecida. Nesse caso, a viscosidade é determinada utilizando a lei de Stokes, segundo a qual a velocidade com que a esfera cai em um tubo contendo o líquido é inversamente proporcional à viscosidade do líquido.

A utilização do viscosímetro de Ostwald baseia-se na observação do tempo gasto para o líquido fluir, sob a influência da gravidade através de um tubo capilar de raio e comprimentos conhecidos escoando de um reservatório superior de volume definido para um segundo reservatório inferior. O coeficiente de viscosidade neste caso é determinado através da equação de Poiseuille:

$$\mu = \frac{\pi r^4 \rho g h}{8 V l} t \quad (6.2)$$

onde  $r$  é o raio do capilar;  $g$  é a aceleração da gravidade;  $h$  é a diferença de altura entre as superfícies do líquido nos reservatórios superior e inferior;  $\rho$  é a densidade do líquido;  $t$  é o tempo gasto para o líquido fluir através do tubo capilar entre os dois reservatórios;  $V$  é o volume do reservatório superior e  $l$  é o comprimento do tubo capilar. A determinação direta da viscosidade absoluta é muitas vezes difícil de ser feita. O procedimento usual é o de se determinar a viscosidade do líquido em relação a uma substância de referência em uma dada temperatura. A viscosidade relativa de um líquido é definida como sendo a razão entre a sua viscosidade absoluta e a da água à mesma temperatura. Para obtê-la, mede-se em um viscosímetro os tempos de escoamento de volumes iguais do líquido em estudo e da água a uma dada temperatura. Como os valores de  $r$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $V$  e  $l$  na equação acima são os mesmos para ambos os líquidos a razão entre os coeficientes de viscosidade do líquido e da água é dado por:

$$\frac{\mu_{\text{líquido}}}{\mu_{\text{água}}} = \frac{\rho_{\text{líquido}} t_{\text{líquido}}}{\rho_{\text{água}} t_{\text{água}}} \quad (6.3)$$

Assim, conhecendo o valor da viscosidade da água, o que pode ser obtido através de tabelas, calcula-se a viscosidade do líquido em estudo.

A unidade da viscosidade é o poise P que equivale a um pascal por segundo,  $\text{Pa s}^{-1}$ , e um cP centipoise equivale a um centésimo de poise.

## 6.2 Procedimento experimental

### 6.2.1 Método do viscosímetro de Ostwald

- 1) Colocar no viscosímetro limpo e seco, com uma proveta e através do tubo de maior diâmetro, uma quantidade de água destilada tal que, quando esta vier a ocupar o volume delimitado pelas marcas  $m$  e  $n$  do bulbo B, tenha a sua superfície no terço inferior do bulbo A (isso equivale a aproximadamente 10 ml).

- 2) Adaptar ao braço do viscosímetro de menor diâmetro uma pêra de borracha e aspirar lentamente com o auxílio desta o líquido até a metade do bulbo C.
- 3) Desconectar a seringa do tubo de modo a permitir o escoamento livre do líquido.
- 4) Marcar o tempo gasto para o menisco superior passar sucessivamente pelas duas marcas de calibração *m* e *n*. Fazer 3 determinações deste tempo.
- 5) Repetir, no mesmo viscosímetro, depois de limpo e seco, o procedimento acima, usando, agora, a mistura etanol-água, tendo o cuidado de empregar um volume igual ao da água.
- 6) Anotar a densidade da água e da mistura, a temperatura da experiência, obtidas em tabelas ou determinadas na prática *Densidade de Líquidos*, se as temperaturas coincidirem.

### 6.2.2 Método do viscosímetro de Gilmont (queda de bola)

- 1) Encher o tubo central do aparelho com a mistura etanol-água em estudo, evitando a formação de bolhas.
- 2) Colocar a esfera escolhida dentro do líquido, sem a formação de bolhas de ar, e fechar o aparelho.
- 3) Marcar o tempo gasto para a esfera passar entre o primeiro e último traços de calibração, fazendo 3 determinações deste tempo.

### 6.3 Utilização dos dados

Substituindo os valores dos dados obtidos para os tempos médios (em segundos) e dos dados fornecidos de densidade (em  $\text{g cm}^{-3}$ ) na equação, calcula-se em cP, o coeficiente de viscosidade  $\mu$  para as misturas de etanol-água pelos dois métodos.

A constante do viscosímetro Gilmont, *K*, é calculada a partir da equação:

$$K = \frac{\mu_{\text{água}}}{(\rho_{\text{esfera}} - \rho_{\text{água}})t}$$

Para os viscosímetros de Gilmont, o valor de *K* é aproximadamente igual a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ , segundo o fabricante.

### 6.4 Resultados a apresentar

- Tabelas 6.1 e 6.2.
- Análise dos resultados.
- Discutir se a mistura etanol-água é ideal ou não.

Tabela 6.1 -

Amostra	$V_{\text{água}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{etanol}}/\text{cm}^3$	tempo/s	
			Viscosímetro de Ostwald	Viscosímetro de Gilmont

Tabela 6.2 -

Amostra	$V_{\text{água}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{etanol}}/\text{cm}^3$	$\mu/\text{cP}$	
			Viscosímetro de Ostwald	Viscosímetro de Gilmont



## 7 Determinação do coeficiente de viscosidade em função da temperatura

### 7.1 Introdução

A viscosidade de um líquido deve ser atribuída ao efeito das coesivas entre as moléculas relativamente próximas entre si. O coeficiente de viscosidade  $\mu$ , ou simplesmente a viscosidade de um líquido, é definido como a força tangencial  $f$  necessária para deslocar um plano de área unitária  $A$  com velocidade (Não seria “unitária”)  $v$  em relação a outro plano paralelo situado a distância unitária  $x$ , considerando que o espaço entre os planos é ocupado pelo líquido em estudo.

A aplicação de forças sobre um líquido produz diferenças de velocidade entre as camadas adjacentes no interior deste. Assim, em um líquido escoando através de um tubo de seção circular, as suas camadas se movem com velocidades que aumentam da periferia para o centro. Esta forma de escoamento é conhecida como escoamento laminar.

Existem vários métodos de determinação do coeficiente de viscosidade para líquidos com escoamento laminar. A maioria consiste em se determinar as velocidades de escoamento do líquido no interior de um tubo capilar, ou a queda de um corpo esférico no líquido, utilizando as leis de *Poiseuille* e de *Stokes*, respectivamente.

### 7.2 Procedimento experimental

#### 7.2.1 Método do viscosímetro de Ostwald

- 1) Com uma pipeta volumétrica, coloque no viscosímetro, limpo e seco, através do tubo de diâmetro maior o líquido em estudo.
- 2) Coloque o viscosímetro, contendo o líquido no banho termostatizado e espere atingir o equilíbrio térmico (aproximadamente 20 min)
- 3) Adaptar o braço de diâmetro menor do viscosímetro no sugador para elevar o líquido ao bulbo e deixá-lo escoar e marcar o tempo de escoamento do líquido.
- 4) Repita os itens 2 e 3 para diferentes temperaturas.

### 7.3 Resultados a apresentar

- Preencher Tabelas 7.1 e 7.2.
- Análise dos resultados.
- Discutir se a mistura etanol-água é ideal ou não.

Tabela 7.1 -

Amostra	$V_{\text{água}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{etanol}}/\text{cm}^3$	Temperatura /°C	tempo/s
				Viscosímetro de Ostwald

Tabela 7.2 -

Amostra	$V_{\text{água}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{etanol}}/\text{cm}^3$	Temperatura /°C	$\mu/\text{cP}$
				Viscosímetro de Ostwald

#### 7.4 Dados fornecidos

Tabela7.3 - Viscosidade e densidade da água em função da temperatura

Temperatura/°C	$\mu/\text{cP}$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
20	1,0050	0,9982343
21	0,9810	
22	0,9579	
23	0,9358	
24	0,9142	
25	0,89378	0,9970770
26	0,8737	0,99681
27	0,8545	0,9965
28	0,8360	0,99626
29	0,8180	0,99597
30	0,8007	0,9956780



## 8 Refratometria

### 8.1 Introdução

Quando um raio de luz monocromático passa de um meio transparente para outro ele é refratado. A razão  $n_D$  dos senos dos ângulos de incidência e de refração é constante, sob um dado conjunto de condições, é igual a razão das velocidades da luz nos dois meios (ver Fig 8.1),

$$n_D = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} \quad (8.1)$$

Esta é a lei de Snell e  $n$  é o índice de refração do meio (2) em relação ao meio (1). O ângulo  $r$  aumenta com o ângulo  $i$ , e atinge o seu valor máximo, ângulo crítico, quando o raio de luz incidente for horizontal, i.e., quando  $i = 90^\circ$ . De modo a tornar  $n_D$  uma constante característica de cada substância,  $v_1$  é referida à velocidade da luz no vácuo e como esta velocidade é máxima, o índice de refração é sempre maior do que 1. Usualmente, o ar é escolhido como meio de referência, e para se obter o valor real do índice de refração da substância, deve-se multiplicar o seu índice de refração em relação ao ar, por 1.0003, que é a relação  $v_1/v_2$ , para  $\lambda = 589 \text{ nm}$ , luz amarela do sódio (linha D) a 1 atm e  $20^\circ\text{C}$ . Usa-se esta correção apenas em trabalhos de grande precisão.

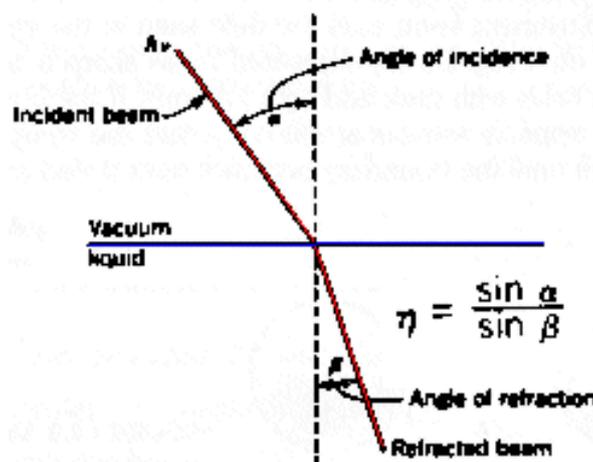


Figura 8.1 - Refração da luz ao passar do vácuo para o líquido.

O índice de refração depende da temperatura, da pressão, da natureza da substância e do comprimento de onda  $\lambda$  da luz. Tratando-se de uma solução, o índice de refração depende também da sua concentração. Conseqüentemente, o índice de refração é usado para identificar substâncias puras e para determinar a concentração de misturas binárias.

A refração específica  $r$  ou refratividade de uma substância, é dada pela equação

$$r = \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \frac{1}{\rho} \quad (8.2)$$

conhecida como equação de Lorentz-Lorenz, onde  $\rho$  é a densidade da substância, e é praticamente independente da temperatura e da pressão; depende, apenas, da natureza da substância e de  $\lambda$ . Seu valor multiplicado pela massa molar  $M$  da substância,

$$R_M = \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (8.3)$$

é a refração molar ( $R_M$ ). A refração molar de uma substância é aproximadamente a soma das refrações molares dos grupos de elétrons nela existentes. Portanto, a refração molar é uma propriedade aditiva e constitutiva e com dimensões de volume, expressa em  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ . A medida do índice de refração é feita em refratômetros e um dos mais usados é o refratômetro de Abbe, Figs. 8.2 e 8.3.

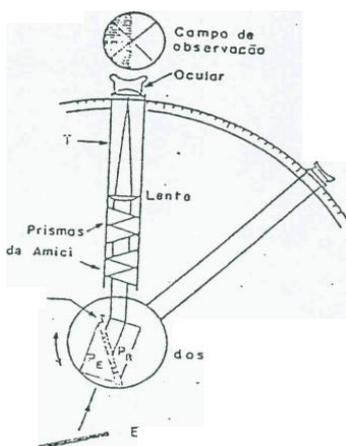


Figura 8.2 - Percurso da luz através do refratômetro de Abbe.



Figura 8.3 - Campo de visão do refratômetro.

Para se determinar a concentração de uma solução binária de líquidos, por meio do índice de refração, utiliza-se um gráfico do índice de refração em função da concentração de várias soluções dos dois líquidos, isto é, uma curva padrão.

Nestes aparelhos o índice de refração, para a linha D do sódio, é lido diretamente usando luz branca e apenas algumas gotas do líquido em estudo. Para a obtenção do índice de refração com estes aparelhos, a luz branca é passada, com ângulo crítico de incidência, do meio cujo índice de refração se deseja determinar para um prisma de vidro de índice de refração elevado e conhecido. A luz emergente passa por um conjunto de prismas especiais, prismas de Amici, que separam da luz branca, a linha D do sódio. Esta luz, assim selecionada, é dirigida através de uma luneta até uma ocular onde existe um retículo. A incidência de  $90^\circ$  é obtida quando o campo da ocular se apresenta dividido em duas partes,

clara e escura, cuja separação coincide exatamente com a interseção das linhas do retículo. Atingida esta condição, o índice de refração, entre 1,300 e 1,700 é lido na escala do aparelho.

A fim de tornar mais nítida e sem cores a linha de separação entre as partes clara e escura do campo da ocular, os prismas de Amici são girados, simultaneamente e em direções opostas, de modo a produzir uma dispersão da luz igual e oposta a produzida pelo líquido em estudo.

## 8.2 Objetivos

- ✓ Medir o índice de refração de uma série homóloga de alcoóis e de um hidrocarboneto a fim de se calcular a refração molar dos grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) e hidroxila ( $-\text{OH}$ ).
- ✓ Medir o índice de refração de uma mistura binária (água-álcool), de proporções conhecidas, e construir a curva-padrão do índice de refração, em função da concentração.

## 8.3 Materiais utilizados

Refratômetro de Abbe, pipetas, tubos de ensaio arrolhados, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, n-hexano, misturas de água-etanol de concentrações conhecidas.

## 8.4 Procedimento experimental

- 1) Colocar o aparelho próximo a uma fonte de luz de modo a iluminar o sistema do prisma. Os aparelhos mais modernos possuem uma fonte de luz acoplada.
- 2) Abrir e girar o sistema do prisma, de modo que a superfície do componente opaco fique na posição horizontal. Colocar 3 gotas de metanol nesta superfície. Fechar o sistema rapidamente, a fim de evitar a evaporação do líquido.
- 3) Procurar a posição do sistema do prisma em que a linha de separação luz-sombra fique bem nítida e exatamente no cruzamento das linhas do retículo da ocular.
- 4) Ler e anotar o índice de refração.
- 5) Abrir o sistema do prisma e limpá-lo com papel macio ou algodão embebido em etanol.

- 6) Obter os índices de refração do etanol, 1-propanol, 1-butanol, n-hexano e das misturas de ciclohexano-isopropanol, de frações molares de 0,0 a 1,0 e o da mistura problema, como nos itens acima.

*Nota: O aparelho deve ser calibrado periodicamente.*

## 8.5 Utilização dos dados

Com os valores dos índices de refração dos alcoóis e do n-hexano, e com suas densidades a temperatura em que foram feitas as medidas, calculam-se as refrações específica e molar de cada substância pelas equações (8.2) e (8.3).

Para se ter a contribuição do grupo etileno ( $-\text{CH}_2-$ ) calcula-se a diferença entre a refração molar de dois alcoóis que diferem entre si por um grupo ( $-\text{CH}_2-$ ). Conseqüentemente, com os 3 resultados obtidos, tem-se o valor médio de  $R_M$  do grupo etileno.

Da refração molar do n-hexano obtém-se a refração molar do radical  $-\text{H}$ ,

$$R_M(-\text{H}) = \frac{R_M(\text{C}_6\text{H}_{14}) - 6 \cdot R_M(-\text{CH}_2-)}{2}$$

Subtraindo-se da refração molar de um álcool a refração molar dos grupos  $-\text{CH}_2-$  e a do  $-\text{H}$ , e obtida a refração molar do grupo hidroxila. Para cada um dos 4 alcoóis, faz-se este cálculo.

Com os valores encontrados, tem-se o valor médio de  $R_M(-\text{OH})$ .

## 8.6 Resultados a apresentar

- Cálculo da refração molar dos alcoóis e do n-hexano.
- Cálculo de  $R_M(-\text{CH}_2-)$  pelo processo algébrico.
- Cálculo de  $R_M(-\text{H})$  e  $R_M(-\text{OH})$ .
- Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3 preenchidas.
- Gráfico índice de refração Vs. concentração das misturas água-etanol.
- Análise dos resultados.





## 9 Tensão Superficial

### 9.1 Introdução

As moléculas que se encontram na superfície de um líquido são objeto das intensas forças de atração das moléculas interiores. Uma força resultante, cuja direção acha-se em um plano tangente a superfície em um ponto particular, atua para fazer com que a superfície do líquido seja a menor possível. A magnitude dessa força atuando perpendicular a longitude de uma linha na superfície se chama tensão superficial  $\gamma$ . A superfície, ou interface, onde existe a tensão, encontra-se entre o líquido e o seu vapor saturado no ar, ordinariamente a pressão atmosférica. Também pode existir uma tensão na interface entre líquidos imiscíveis ordinariamente a essa. Nesse caso, tem-se uma tensão interfacial. As dimensões da tensão superficial são força por unidade de comprimento. No sistema CGS, é expressa em dina  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.2 Objetivos

- ✓ Medir a tensão superficial relativa de líquidos puros e de soluções;
- ✓ Verificar o efeito de algumas substâncias sobre a tensão superficial da água.

### 9.3 Procedimento

- 1) Prender uma bureta/pipeta pequena em um suporte;
- 2) Encher a bureta com água destilada;
- 3) Determinar o número de gotas que se formam por mL.
- 4) Repetir os passos 1 a 3, abaixo, pelo menos três vezes, e tirar a média.
- 5) Repetir o procedimento para as soluções de álcool etílico, detergente e uma solução de NaCl.

### 9.4 Utilização dos dados

Quando uma gota se forma na ponta de um tubo, como ilustrado na figura, tem-se a força peso,  $P$ , e a força capilar,  $F_C$ , atuando. O peso é definido como  $P = mg$ , onde  $m$  é a massa da gota e  $g$  a aceleração da gravidade. A massa pode ser escrita como uma função da densidade  $\rho$  do líquido, ou seja,  $m = V\rho$ . E deste modo optemos simplesmente,

$$P = V\rho g. \quad (9.1)$$

Para a força capilar temos que  $F_C \propto \gamma$  e  $F_C \propto L$ , onde  $L$  é a linha de contato entre a gota e o tubo (perímetro do tubo). Por definição  $\gamma = \frac{F_C}{L}$  e  $L = 2\pi r$ , portanto,

$$\gamma = F_C/2\pi r, \text{ ou seja, } F_C = 2\pi\gamma r$$

Para que a gota se destaque do tubo e caia, é necessário que as duas forças.  $P$  e  $F_C$  se igualem:

$$\gamma 2\pi r = Vg\rho$$

$$\gamma = \frac{\rho Vg}{2\pi r}$$

Para contornar o problema da determinação do raio do tubo, usa-se um método comparativo para a determinação de  $\gamma$ . Esse método baseia-se no conhecimento prévio do valor da tensão superficial de um líquido A. Primeiramente, faz-se a medida do número de gotas,  $n_A$ , formadas por um volume fixo  $V$  do líquido A. O Volume de cada gota  $V_A$  é dado por:

$$V_A = \frac{V}{n_A} \quad (9.2)$$

Essa medida é repetida para outro líquido B, medindo o número de gotas  $n_B$  e por consequência o volume de cada gota do líquido B:

$$V_B = \frac{V}{n_B}$$

Desta maneira obtém-se para os dois líquidos que,

$$\gamma_A = \frac{\rho_A V_A g}{2\pi r} \quad \text{e} \quad \gamma_B = \frac{\rho_B V_B g}{2\pi r}.$$

Substituindo os valores de  $V_A$  e  $V_B$ , temos:

$$\gamma_A = \frac{\rho_A V g}{2\pi r n_A} \quad \text{e} \quad \gamma_B = \frac{\rho_B V g}{2\pi r n_B},$$

e finalmente dividindo  $\gamma_A$  e por  $\gamma_B$

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{\rho_A n_B}{\rho_B n_A} \quad (9.3)$$

A equação acima permite determinar tensão superficial do líquido B se conhecermos a tensão superficial do líquido A. A determinação da tensão superficial do líquido A é obtida indiretamente.

## 9.5 Resultados a apresentar

- Cálculo da tensão superficial das misturas água-álcool.
- Cálculo da tensão superficial com o detergente.
- Gráfico da tensão superficial Vs. concentração das misturas água-etanol.

d. Análise dos resultados.

## 9.6 Dados

$$\gamma \frac{20\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{água}} = 72,75 \text{ dina cm}^{-1}$$

$$\gamma \frac{25\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{água}} = 71,97 \text{ dina cm}^{-1}$$

$$\gamma \frac{30\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{água}} = 71,18 \text{ dina cm}^{-1}$$



## 10 Determinação da concentração de uma solução desconhecida

### 10.1 Introdução

No mundo científico existe um grande esforço na determinação e quantificação de substâncias. Existem diversas técnicas analíticas propostas para este fim. Dentre elas pode-se citar: a espectrometria de absorção atômica, espectrofluorimetria, espectrofotometria de absorção molecular, uso de resinas de troca iônica condicionadas com agentes complexantes. O uso de tais técnicas na quantificação de substâncias consiste na construção de curvas padrão utilizando soluções de concentração conhecidas. A utilização de curvas padrão é uma técnica bastante geral e não está somente relacionada a aplicações onde é utilizada instrumentação sofisticada.

A mistura homogênea dos solventes consiste em uma única fase líquida formada por uma fase aquosa, um líquido orgânico (álcool). Pode ser, muitas vezes determinada através de curvas padrões são de experimentos simples como a densidade. A determinação da concentração de água em álcool tem várias aplicações tecnológicas: Com o aumento a cada dia do consumo de álcool como combustível e com a abertura do comércio de combustíveis houve aumento do número de casos de adulterações. A determinação da concentração de álcool é importante também no setor de alimentação (e.g. fabricação de cachaça), controle de qualidade das indústrias e na medição de águas pluviais a fim de controlar contaminação.

### 10.2 Objetivo

- ✓ Determinar da concentração de uma solução água-álcool.

### 10.3 Procedimento experimental

Utilizando as várias técnicas e curvas padrões obtidas nas práticas anteriores o estudante deve determinar concentração de uma solução desconhecida de água-álcool.

### 10.4 Resultados a apresentar

- a. Determinar a densidade da solução de concentração desconhecida.
- b. Determinar a viscosidade da solução.
- c. Determinar o índice de refração da solução.
- d. Determinar a tensão superficial da solução.
- e. Estimar a concentração da solução. Justifique.

*Obs.: É necessário utilizar o tratamento de dados adequadamente.*



## 11 Calor de neutralização

### 11.1 Introdução

Quando soluções diluídas de ácidos fortes, como HCl e HNO<sub>3</sub> são neutralizadas com soluções diluídas de bases fortes, como NaOH e KOH, observa-se que o calor de neutralização liberado, por mol de água formado, e praticamente constante e independe da natureza do ácido e da base. Esta constância do calor de neutralização, igual a 13.700 cal mol<sup>-1</sup> a 25°C, é o resultado da ionização completa dos ácidos e bases fortes, bem como dos sais correspondentes formados na reação de neutralização. Assim, quando uma solução diluída de um ácido forte é adicionada a uma solução diluída de uma base forte, a única reação química que ocorre é:



Quando ácidos ou bases fracas são neutralizados, o calor associado ao processo depende do seu grau de ionização.

### 11.2 Objetivos

- ✓ Determinar o calor de neutralização de um ácido forte por uma base forte.

### 11.3 Materiais utilizados

Frascos térmicos, termômetro com escala decimal, cronômetro, cilindros graduados de 250 cm<sup>3</sup> soluções de HCl 0,25 mol L<sup>-1</sup> e de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

### 11.4 Procedimento experimental

#### 11.4.1 Determinação da capacidade calorífica do calorímetro

- 1) Colocar em um frasco térmico (calorímetro) 150 cm<sup>3</sup> de água destilada a temperatura ambiente.
- 2) Fazer, tomando nota, leituras da temperatura em intervalos de 30 segundos até que ela se mantenha constante.
- 3) Verter, rapidamente dentro do calorímetro, 50 cm<sup>3</sup> de água previamente gelada, de temperatura rigorosamente conhecida e anotada.

- 4) Agitar a mistura imediatamente após a adição da água gelada a água do calorímetro e, anotando, fazer leituras de temperatura a cada 30 segundos, até que ela tenha atingido um valor constante.
- 5) Esvaziar e secar o calorímetro e repetir o mesmo procedimento três vezes.

#### 11.4.2 Determinação do calor de neutralização

*Obs.: Utilizar o mesmo termômetro para os dois calorímetros. No início da experiência ele deve permanecer no calorímetro A.*

- 1) Medir  $110\text{ cm}^3$  de HCl  $0,25\text{ mol L}^{-1}$  e transferi-los para o frasco térmico, limpo e seco, calorímetro. (Especificar o calorímetro)
- 2) Após molhar as paredes do frasco e o termômetro, retirar a solução do ácido, colocando-o em um béquer.
- 3) Medir  $100\text{ cm}^3$  da mesma e transferi-los, novamente para o mesmo frasco térmico do calorímetro A.
- 4) Medir  $100\text{ cm}^3$  de NaOH  $0,25\text{ mol L}^{-1}$  e transferi-los para o outro frasco térmico, calorímetro B.

*Nota<sub>1</sub>: É conveniente tomar a solução da base numa concentração ligeiramente superior a da solução do ácido para se ter a certeza de que o ácido foi totalmente neutralizado, depois de misturadas. De preferência as duas soluções devem estar a mesma temperatura para facilitar os cálculos.*

- 5) Fazer, anotando, cinco leituras de temperatura, com intervalos de 30 segundos, no termômetro mergulhado na solução do ácido.
- 6) Logo após a última leitura, retirar o termômetro lavá-lo, secá-lo e, em seguida, mergulhá-lo na solução da base no calorímetro B, procurando não gastar nesta operação mais do que 30 segundos.
- 7) Continuar as leituras da temperatura da solução da base, com o mesmo intervalo de tempo e, após a quinta leitura, transferir rapidamente os  $100\text{ cm}^3$  da solução de HCl do calorímetro A para o calorímetro B agitando moderadamente para assegurar a homogeneização.
- 8) Continuar com as leituras da temperatura da mistura a cada 30 segundos, até que a temperatura atinja um máximo e depois se mantenha constante ou tenha diminuído muito pouco. Fazer, no mínimo, dez leituras após esta observação.

*Nota<sub>2</sub>: Durante toda a experiência, o cronômetro é mantido em funcionamento.*

### 11.5 Utilização dos dados

No cálculo da capacidade calorífica  $C$  do calorímetro, consideramos o fato de que o calor ganho pelos  $50\text{cm}^3$  de água gelada é igual, numericamente, ao calor perdido pelo calorímetro e os  $100\text{ cm}^3$  de água. Esta igualdade é representada pela equação:

$$-50(t_f - t_i) = 150 \Delta T + C \Delta T,$$

Onde  $t_f$  é a temperatura final do sistema do calorímetro,  $t_i$  é a temperatura inicial da água gelada,  $\Delta T$  é a variação da temperatura do calorímetro e considerando a densidade da água igual a  $1\text{ g/cm}^3$  e a sua capacidade calorífica igual a  $1\text{ cal K}^{-1}\text{ g}^{-1}$ .

Como foi dito anteriormente, foi neutralizado o ácido contido em  $100\text{ cm}^3$  de uma solução  $0,25\text{ mol L}^{-1}$ . A elevação da temperatura no sistema do calorímetro (soluções, frasco, agitador e termômetro) e, portanto, devida a liberação de calor associado a neutralização de  $0,25$  mols de ácido ou de base. Esta quantidade de calor  $Q$  é dada pela equação:

$$Q = 100 \Delta T_A + 100 \Delta T_B + C \Delta T_B,$$

onde  $\Delta T_A$  e  $\Delta T_B$  são as elevações de temperatura das soluções do ácido e da base e  $C$  é a capacidade calorífica do calorímetro.

Como as soluções são diluídas, suas densidades e suas capacidades caloríficas foram, nas equações acima, consideradas iguais a da água, com os valores unitários.

### 11.6 Resultados a apresentar

- Capacidade calorífica do calorímetro.
- Valor de  $\Delta H$  por mol de ácido (ou base) neutralizado.
- Erros percentuais dos valores encontrados em a. e b.
- Causas de erros.

Tabela 11.1 -

HCl		NaOH		MISTURA	
$\theta/^{\circ}\text{C}$	$t/s$	$\theta/^{\circ}\text{C}$	$t/s$	$\theta/^{\circ}\text{C}$	$t/s$

## 12 Equilíbrio químico em soluções

### 12.1 Introdução

Um álcool e um ácido reagem dando éster e água, reação direta, enquanto o éster hidrolisado produz ácido e álcool, reação reversa. Estas reações opostas atingem o equilíbrio quando suas velocidades se igualam. A constante termodinâmica de equilíbrio,  $K$ , é definida em termo das atividades dos vários componentes do sistema. Para as soluções diluídas, consideradas ideais, as constantes de equilíbrio são calculadas simplesmente em termo das concentrações dos reagentes e dos produtos.

O exemplo específico a ser considerado aqui é a formação de acetato de etila a partir de ácido acético e etanol.



A constante de equilíbrio da reação reversa hidrólise do éster é dada por:

$$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]} \quad (12.2)$$

onde [ ] representa a concentração dos componentes da reação. Como a hidrólise de ésteres é, normalmente, um processo lento utiliza-se um catalisador (por exemplo, ácido clorídrico) para se alcançar mais rapidamente o equilíbrio.

### 12.2 Objetivos

- ✓ Determinar a constante de equilíbrio de hidrólise de um éster em solução.

### 12.3 Materiais utilizados

Frascos de vidro com tampa, bureta, erlenmeyers, pipetas, béqueres, acetato de etila, ácido acético glacial, etanol, soluções de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, de HCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> e fenolftaleína.

### 12.4 Procedimento experimental

- 1) Pipetar 3 alíquotas de 2 cm<sup>3</sup> da solução de cada frasco da Tabela 12.1, previamente preparada de acordo com a nota abaixo, e transferir cada uma para um erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup>.

- 2) Adicionar uma gota de fenolftaleína a cada amostra e titular com uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. Anotar o volume gasto em cada titulação e preencher a Tabela 12.2.

*Nota: As misturas da Tabela 12.1 foram preparadas previamente e mantidas em frascos de vidro bem tampados, para evitar evaporação até que o equilíbrio tenha sido atingido ( $\pm 7$  dias a 25°C). Não é necessário conservar os frascos em um termostato, porque este equilíbrio é muito pouco afetado por variações da temperatura.*

Tabela 12.1: Volumes iniciais (cm<sup>3</sup>) das substâncias químicas envolvidas na reação em 10 cm<sup>3</sup> de solução

Frasco	Acetato de etila	Água	Etanol	Ácido Acético	Solução de HCl 3 mol L <sup>-1</sup>
1	0	5	0	0	5
2	5	0	0	0	5
3	4	1	0	0	5
4	4	0	1	0	5
5	4	0	0	1	5
6	3	2	0	0	5
7	3	0	0	2	5
8	3	1	1	0	5
9	3	0	2	0	5
10	3	0	1	1	5
11	3	1	0	1	5
12 *	3	2	0	0	5
p/g cm <sup>-1</sup> (20 °C)	0,9003	0,9982	0,7893	1,0492	1,0640
M/g mol <sup>-1</sup>	88	18	46	60	36,5

\* Esta mistura foi preparada na data da experiência

## 12.5 Utilização dos dados

- i. A massa de água na solução inicial  $m_{\text{H}_2\text{O}}^0$ , de cada frasco e dada por:
  - a.  $m_{\text{H}_2\text{O}}^0 = m' + m_a$
  - b. onde,  $m'$  é a massa de água pura usada no preparo das misturas da Tabela 12.1,  $m_a$  é a massa da água contida em 5 cm<sup>3</sup> da solução 3,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Essa massa é calculada utilizando a densidade da solução de ácido clorídrico, dada na Tabela 12.1, e a massa de HCl contida nos 5 cm<sup>3</sup> de solução.

- ii. A quantidade de ácido acético, no equilíbrio, nas soluções dos frascos de números 2 a 11, é calculada a partir do volume da solução de hidróxido de sódio. Esse volume é igual ao volume de base gasto na titulação menos o volume de hidróxido gasto na titulação do branco (frasco 1).
- iii. No preparo das soluções dos frascos de números 5,7,10 e 11 foi adicionado ácido acético e estas quantidades devem ser usadas no cálculo das massas, no equilíbrio, dos outros reagentes. Da relação estequiométrica, observa-se que para cada um mol de ácido acético produzido, 1 mol de etanol é produzido e são consumidos 1 mol de acetato de etila e 1 mol de água.
- iv. As massas e, conseqüentemente, o número de mols dos quatro reagentes, nas misturas originais, são calculadas utilizando as suas densidades e massas molares (Ver Tabela 12.1).
- v. A partir dos dados obtidos, calcula-se o número de moles no equilíbrio, dos quatro reagentes para as soluções dos frascos de números 2 a 11.
- vi. Pela equação (12.2), calcula-se a constante de equilíbrio  $K$  para as dez soluções.

## 12.6 Resultados a apresentar

- a. Cálculos referentes a obtenção do número de mols dos reagentes nas soluções iniciais e no equilíbrio.
- b. Tabelas 12.2 e 12.3 preenchidas.
- c. Valor médio da constante de equilíbrio, a temperatura ambiente.
- d. Cálculo do desvio padrão da média.
- e. Discuta as características da amostra do frasco 12 comparando-as com as da amostra do frasco 6.



## 13 Coeficiente de partição

### 13.1 Introdução

Quando existem duas fases líquidas em equilíbrio e se junta um terceiro componente, mantendo-se a temperatura constante, esse se distribuirá nas duas fases de acordo com o equilíbrio definido. Uma vez alcançado o equilíbrio, o potencial químico do soluto será igual nas duas fases líquidas,  $\alpha$  e  $\beta$ .

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta \quad (13.1)$$

A relação da concentração do soluto entre as duas fases,  $\frac{C_s^\alpha}{C_s^\beta}$  é uma constante independente da concentração total. Essa relação é conhecida como coeficiente de partição, ou de distribuição, de Nernst,  $K_c$ , dadas temperatura e pressão constante. Observa-se que essa relação só é obedecida quando as soluções são muito diluídas. Com o aumento da concentração, a relação  $\frac{C_s^\alpha}{C_s^\beta}$  deixa de ser constante. Por isso,  $K_c$  deve ser determinada extrapolando-se os resultados experimentais da concentração do soluto nas duas fases para a condição de diluição infinita.

### 13.2 Objetivo

- ✓ Verificar a distribuição de um soluto entre dois líquidos imiscíveis.

### 13.3 Procedimento experimental

1. Prepare as misturas, em erlenmeyers de 125 mL, conforme a Tabela 13.1, para medir os volumes pode ser utilizada provetas para a água e o clorofórmio, e bureta para o ácido acético.
2. Prepare soluções de NaOH de 0,02; 0,04 e 0,4 mol L<sup>-1</sup>
3. Agite fortemente cada uma das misturas, manualmente, por aproximadamente 10 min.
4. Deixe as soluções em repouso à temperatura ambiente por 15 min
5. Retire alíquotas de 5 ml de cada uma das fases, adicione 40 ml de água estilada e agite bastante e determine, por titulação com NaOH, a quantidade de ácido acético

presente em cada uma das fases, use a tabela 13.2. Em todas as titulações, use fenolftaleína como indicador.

### 13.4 Dados

Tabela 13.1 - Volume dos reagentes utilizados para preparar as soluções.

Mistura	V <sub>água</sub> /mL	V <sub>clorofórmio</sub> /mL	V <sub>ácido acético</sub> /mL
1	15	15	0,3
2	15	15	0,5
3	15	15	0,8
4	15	15	1,0
5	15	15	1,2
6	15	15	1,5

Como as concentrações de ácido variam consideravelmente de uma amostra para outra, é conveniente utilizar as concentrações de NaOH dadas na Tabela 2 para titula cada fase.

Tabela 13.2 – concentração de não adequada para titular a fase orgânica e a fase aquosa.

Mistura	Fase orgânica / mol L <sup>-1</sup>	Fase aquosa / mol L <sup>-1</sup>
1	0,02	0,4
2	0,02	0,4
3	0,04	0,4
4	0,04	0,4
5	0,04	0,4
6	0,04	0,4

### 13.5 Resultados a apresentar

- Determine a concentração do ácido acético na fase aquosa e na fase orgânica.
- Discuta a distribuição do ácido nas diferentes fases.

## 14 Concentração micelar crítica

### 14.1 Introdução

Soluções de surfactantes, ou tensoativos, apresentam propriedades físicas incomuns. Em soluções diluídas esses tensoativos atuam como eletrólitos normais, mas em concentrações razoavelmente definidas ocorrem variações bruscas em diversas propriedades físicas, como pressão osmótica, condutância, turbidez e tensão superficial. Essas propriedades podem ser explicadas teoricamente, em termos da formação de agregados organizados, ou micelas, dos íons das substâncias tensoativas, sendo as cadeias lipofílicas orientadas para o interior da micela, deixando assim os grupos polares em contato com o meio aquoso. A concentração acima da qual a formação de micelas se torna apreciável é chamada de concentração micelar crítica, CMC. A formação de micelas diminui a condutância molar de soluções de substâncias tensoativas.

### 14.2 Procedimento experimental

Adicione 160,0 mL de água destilada em um béquer apropriado e meça a condutância da água pura; em seguida, adicione alíquotas de 2 mL de solução 0,08 mol L<sup>-1</sup> de lauril sulfato de sódio à água, e meça a condutância. Faça no mínimo 20 medidas de condutância.

### 14.3 Resultados a apresentar

Determine a CMC por meio do gráfico de condutância molar vs. Concentração do tensoativo.



## 15 Estabilidade de emulsões

### 15.1 Introdução

Substâncias anfifílicas (possuem uma parte polar e outra apolar) possuem propriedades de se adsorverem nas interfaces líquido/ar, líquido/líquido e sólido/líquido, afetando fortemente as tensões superficiais. Por isso, são denominadas tensoativos, ou surfactantes.

Na formulação de fármacos, muitas vezes as substâncias ativas são insolúveis em água, o que dificulta sua administração. Para contornar esse problema, essas substâncias são dispersas em água na forma de emulsão.

Uma emulsão é composta de uma fase dispersa, na forma de pequenas gotas, e uma fase dispersora. As emulsões mais comuns são emulsões de óleo em água e de água e óleo. Dado a grande área interfacial presente no sistema, o mesmo é considerado termodinamicamente instável. Essa instabilidade leva a separação espontânea de fases do sistema, devido à coalescência das gotículas da fase dispersa. A adição de surfactante confere uma maior estabilidade ao sistema, pois esse se acumula nas interfaces, diminuindo a tensão interfacial e facilitando a formação de gotículas menores e mais estáveis.

### 15.2 Procedimento experimental

- 1) Preparar cinco misturas nos tubos de ensaio, conforme a Tabela 15.1, o tensoativo é uma solução de lauril sulfato de sódio, 3%.
- 2) Agitar os tubos em seguida deixá-los em repouso, a estabilidade da emulsão deve ser analisada observando-se os tubos em repouso e o tempo necessário para a separação das fases.
- 3) Durante o repouso, deve-se tomar com uma pipeta de Pasteur, uma gota da emulsão em uma lâmina de vidro e observar em um microscópio óptico. Comparar as características da emulsão com surfactantes e sem surfactantes.
- 4) Após 20 minutos de repouso, os tubos devem ser agitados novamente e colocados em banho térmico para verificar o efeito da temperatura sob a estabilidade da emulsão.

### 15.3 Resultados a apresentar

- Qual emulsão é mais estável?
- Qual é mais instável?
- O que se observa a olho nu e no microscópio óptico?
- Qual é o efeito da temperatura na estabilidade das emulsões?

### 15.4 Dados

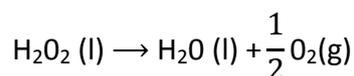
Tabela 15.1 – volume dos reagentes utilizados na preparação das emulsões

Mistura	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /mL	V <sub>tensoativo</sub> /mL	V <sub>óleo</sub> /mL
1	-	0,6	4
2	0,6	-	4
3	-	4	0,6
4	4	-	0,6
5	-	4	0,3

## 16 Cinética química – Reação de primeira ordem

### 16.1 Introdução

O peróxido de hidrogênio se decompõe lentamente e a estequiometria da reação é a seguinte:

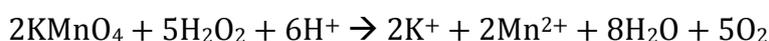


A adição de um catalisador, como o cloreto férrico, acelera a sua decomposição. Nesta experiência será estudada a cinética desta reação na presença de cloreto férrico em concentração conhecida. Esta reação é de primeira ordem, isto é, a sua velocidade é proporcional a concentração de peróxido,

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (16.1)$$

onde  $c$  é a concentração do peróxido de Hidrogênio,  $t$  é o tempo e  $k$  é a constante de velocidade.

A concentração do peróxido de Hidrogênio pode ser determinada por titulação com permanganato de potássio em meio ácido, e a reação que ocorre é a seguinte:



A equação acima, quando integrada entre os limites  $c_0$  e  $c$ , sendo  $c_0$  a concentração inicial do peróxido e  $c$  a concentração depois de decorrido o tempo  $t$ , torna-se

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (16.2)$$

Pela equação (16.2), obtém-se uma reta em um gráfico  $\ln c$  versus  $t$ . A inclinação desta reta é igual a constante de velocidade e o coeficiente linear fornece o valor de  $\ln C_0$ . Como

$$c = \left[ \frac{C_{\text{aliquota}}}{V_{\text{aliquota}}} \right]_x V_{\text{KMnO}_4}$$

pode-se substituir as concentrações pelos volumes respectivos na construção do gráfico, desde que o volume das alíquotas seja o mesmo.

Quando a concentração do peróxido de hidrogênio atinge a metade do seu valor inicial,  $c = C_0/2$ , a equação (16.2) pode ser simplificada e depois rearranjada, tendo-se

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (16.3)$$

onde  $t_{1/2}$  é o tempo de meia vida, intervalo de tempo necessário para que a quantidade de reagente se reduza a metade. Seu valor é determinado graficamente ou pela equação (16.3).

## 16.2 Objetivos

- ✓ Determinar a constante de velocidade e o tempo de meia vida da decomposição do peróxido de hidrogênio, reação de primeira ordem.

## 16.3 Materiais utilizados

Bureta, pipeta de 5 cm<sup>3</sup>, pipeta graduada de 10 cm<sup>3</sup>, provetas de 5 e 100 cm<sup>3</sup>, erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, erlenmeyers de 125 cm<sup>3</sup>, cronômetro, peróxido de hidrogênio 0,16 mol L<sup>-1</sup>, permanganato de potássio 8 x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, solução aquosa de cloreto férrico a 6 % em massa e ácido sulfúrico diluído a 1:5.

## 16.4 Procedimento experimental

**ATENÇÃO:** *Três pessoas, no mínimo, são necessárias para a execução da experiência. Uma para cronometrar e anotar o tempo de reação, outra para pipetar as amostras e outra para titular as amostras.*

- 1) Colocar 5 cm<sup>3</sup> de solução de ácido sulfúrico em sete erlenmeyers de 125 cm<sup>3</sup> numerados.
- 2) Colocar 100 cm<sup>3</sup> da solução de peróxido de hidrogênio em um erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>.
- 3) Transferir para o erlenmeyer do item (2) 10 cm<sup>3</sup> da solução de cloreto férrico, utilizando uma pipeta graduada. Acionar o cronômetro quando 5 cm<sup>3</sup> da solução do catalisador (cloreto férrico) tiverem sido adicionados. Agitar a mistura durante 6 a 8 minutos.

**ATENÇÃO:** *Manter o cronômetro funcionando até o final da experiência.*

- 4) Colocar 5 cm<sup>3</sup> da mistura reativa no erlenmeyer de número 1 e titulá-la rapidamente com permanganato de potássio.

Obs: O catalisador FeCl<sub>3</sub> perde o efeito na presença de um ácido forte e portanto o processo catalisado deixa de ser efetivo.

- 5) Seguir o progresso da reação titulando como no item (04), sucessivamente, 5cm<sup>3</sup> de amostras da mistura reativa com intervalos aproximados de 2 minutos, até completar sete titulações.

### 16.5 Utilização dos dados

Construir o gráfico de logaritmo dos volumes de permanganato de potássio versus tempo e, pela inclinação da reta obtida, calcula-se a constante de velocidade. O tempo de meia vida é calculado pela equação 16.2 e/ou graficamente pela determinação do tempo em que a metade do peróxido é decomposta.

### 16.6 Resultados a apresentar

- a. Completar a Tabela 16.1.
- b. Construir o gráfico  $\ln C$  Vs.  $t$
- c. Calcular a constante de velocidade
- d. Calcular o tempo de meia vida, pela equação e pelo gráfico.
- e. Respostas as seguintes perguntas:
  - i. Como seriam as variações nas medidas e nos resultados desta experiência se o cronômetro fosse acionado no início ou no fim da adição do catalisador ao peróxido de hidrogênio.
  - ii. Como poderia ser determinada a concentração do peróxido de hidrogênio no "tempo zero", istoé, no instante antes de ser adicionado o catalisador.

Tabela 16.1 -

Frasco	Tempo/s	Volume de $\text{KMnO}_4/\text{cm}^3$	$\ln C$
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			



## 17 Cinética química – Lei de Arrhenius

### 17.1 Introdução

A constante de velocidade de uma reação química varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius,

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (17.1)$$

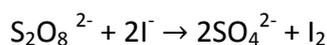
ou, na forma logarítmica

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (17.2)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade,  $A$  é o fator de frequência de colisão,  $E_a$  é a energia de ativação por mol,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

Pela representação gráfica dos valores de  $\ln k$  em função de  $1/T$ , pode-se calcular a energia de ativação e o fator de frequência de uma reação.

Nesta experiência será estudada, em diferentes temperaturas, a velocidade de reação de redução do persulfato de potássio pelo íon iodeto em meio aquoso. A equação balanceada entre estes íons é a que segue:



Esta reação é de segunda ordem e a expressão de sua velocidade é

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [S_2O_8^{2-}] \times [I^-] \quad (17.3)$$

Se a concentração do íon iodeto for mantida constante, esta se torna uma reação de "pseudoprimeira ordem", tendo-se

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k'[S_2O_8^{2-}] \quad (17.4)$$

onde :

$$k' = k[I^-] \quad (17.5)$$

Representando por  $[S_2O_8^{2-}]_0$  a concentração inicial dos íons persulfatos, por  $[S_2O_8^{2-}]$  a concentração presente de tiosulfato em um tempo  $t$ , a equação (17.4), quando integrada resulta em:

$$\ln \left\{ \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} \right\} = -k't \rightarrow \ln \left\{ \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} \right\} = k' t \rightarrow k' = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} \right\} \quad (17.6)$$

Para se manter constante a concentração do íon iodeto, este deve ser regenerado pela reação entre íon tiosulfato e o iodo resultante da oxidação do iodeto pelo persulfato.



Como esta reação é muito mais rápida do que a reação problema, o iodo não será liberado antes dos íons tiosulfato terem sido inteiramente consumidos. Para uma quantidade definida de íons tiosulfato adicionada a mistura inicial de proporções conhecidas de íons iodeto e persulfato, pode-se medir o tempo,  $t$ , correspondente ao consumo de uma fração preestabelecida de persulfato. Quando todo o tiosulfato for consumido, os primeiros traços de iodo, produzido na reação entre os íons persulfato e iodeto, formarão um complexo com o amido que tornará azul a solução. Nesta experiência é comum a cor azul ser logo substituída por uma coloração verde, porque o iodo livre, que aumenta continuamente após o consumo do tiosulfato em presença de excesso do iodeto, fornece



produzindo a coloração verde observada na experiência. Entretanto, é bom enfatizar que o momento da viragem, o tempo  $t$ , é aquele onde a cor azul aparece.

Neste experimento, tem-se que 1,0 mol de persulfato reage com 2,0 mol de iodeto, formando 1,0 mol de iodo o qual, por sua vez, consome 2,0 mol de tiosulfato, o que implica que cada mol de persulfato é responsável pelo consumo de dois mols de tiosulfato.

Assim, temos:

$$\begin{aligned} n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \\ n_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \quad (17.7) \end{aligned}$$

$$K' = -\frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{V_{\text{total}} \cdot n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot V_{\text{total}}} \right\} \rightarrow k' = \frac{1}{t \{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})\}} \rightarrow k' = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})} \right\} \quad (17.8)$$

$$n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - \frac{n_0(S_2O_3^-)}{2}$$

Calcula-se, então, a constante  $k'$  em diferentes temperaturas pela medida do tempo,  $t$ , necessário para que uma pré determinada quantidade de tiosulfato seja consumida pelo iodo liberado na reação entre os íons iodeto e persulfato.

## 17.2 Objetivos

- ✓ Determinar a energia de ativação de uma reação química iônica através da constante de velocidade em diferentes temperaturas.

## 17.3 Materiais utilizados

Béqueres de 200 cm<sup>3</sup>, tubos de ensaio de 100 cm<sup>3</sup>, agitadores, buretas, cronômetros, soluções de iodeto de potássio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, de persulfato de potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup> e de tiosulfato de sódio 0,01 mol L<sup>-1</sup> e solução de amido preparada recentemente.

## 17.4 Procedimento experimental

- 1) Colocar em um tubo de ensaio 20 cm<sup>3</sup> da solução de iodeto de potássio e 10cm<sup>3</sup> da solução de tiosulfato de sódio e, em um segundo tubo de ensaio, 20 cm<sup>3</sup> da solução de persulfato de potássio e algumas gotas da solução de amido.
- 2) Colocar os dois tubos de ensaio em um béquer de 2 litros contendo água resfriada, entre 5 a 10°C. Aguardar alguns minutos para que as soluções entrem em equilíbrio térmico com o banho. Anotar a temperatura.
- 3) Adicionar rapidamente à solução do primeiro tubo a solução do segundo, acionando simultaneamente o cronômetro. Agitar a mistura e anotar o tempo quando a solução se tornará azul.
- 4) Repetir o procedimento dos itens 1), 2) e 3) nas temperaturas aproximadas de 15, 20, 25, 30 e 35°C.

### 17.5 Utilização dos dados

O número de mols iniciais dos íons persulfato na mistura, é calculado a partir da sua concentração molar,  $B(S_2O_8^{2-})$ , na solução estoque, da qual se utilizou  $20\text{ cm}^3$ . O número de mols iniciais de tiosulfato pode ser calculado a partir da concentração molar,  $B(S_2O_3^{2-})$ , da solução estoque deste íon e do volume,  $10\text{ cm}^3$ , que desta utilizou-se. O número de mols de persulfato presente no tempo  $t$ , corresponde ao número de mols iniciais do persulfato menos a metade do número de moles de tiosulfato originalmente acrescentado. O volume total do sistema,  $50\text{ cm}^3$ , é devidamente simplificado, (17.7), e  $k'$  pode ser calculado segundo (17.8).

Com os dados de  $\ln k'$  em função de  $1/T$ , obtém-se uma reta que permite o cálculo da energia de ativação e do fator de frequência da reação entre os íons persulfato e iodeto, estando a concentração deste último constante.

### 17.6 Resultados a apresentar

- a. Valores de  $k'$
- b. Tabela 17.1 preenchida.
- c. Gráfico de  $\ln k'$  Vs.  $1/T$ .
- d. Valores da energia de ativação  $E_a$  e do fator de frequência  $A$
- e. Respostas as seguintes perguntas:
  - i. Qual é a fração de íons persulfato que reage durante o intervalo de tempo cronometrado?
  - ii. Qual a dependência entre o tempo que a solução leva para tornar azul e a temperatura da experiência? Como são afetados os valores de  $k^{-1}$ ,  $k$  e  $E_a$  em relação aquele tempo?

Tabela 17.1 -

$t / s$	$\theta / ^\circ\text{C}$	$1/T / 10^{-3}\text{K}^{-1}$	$k'$	$\ln k'$



## Referências bibliográficas

- BARROW, G.M. *Physical Chemistry*, New York, McGraw Hill Book Co., 1973.
- BUENO, W.A., DEGREVE, L. *Manual de Laboratório de Físico-Química*, McGraw Hill do Brasil, 1980.
- CASTELLAN, G.W. *Físico-Química*, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S. A ., 1973.
- CROCKFORD, H.D., NOWELL, J.W. *Laboratory Manual of Physical Chemistry*, Nova Iorque, John Wiley and Sons, Inc., 1970.
- DANIELS, F. e ALBERTY, R. A. *Physical Chemistry*, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1975.
- DANIELS, F.; MATHEWS, J. H.; WILLIAMS, J. W.; BENDER, P. e ALBERTY, R. A. *Experimental Physical Chemistry*, New York, McGraw Hill Co., 1962.
- DAVISON, A. W.; van KLOOSTER, H. S.; BAUER, W. H. e JANZ, F. J. *Laboratory Manual of Physical Chemistry*, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1966.
- HALLIDAY, D. e RESNICK, R. *Physical for Students of Science and Engineering*, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1961.
- JAMES, A. M. *Practical Physical Chemistry*, Londres, J.A Churchill Ltd., 1967.
- MARON, S. H. PRUTTON, C.F., *Principles of Physical Chemistry*, New York, McMillan Co., 1967.
- MOORE, W. J., *Físico-Química*, São Paulo, Editoras Edgard Bliicher, Ltda., (Ed. USP), 1976.
- OHLWEILER, O. A. *Fundamentos de Análise Instrumental*, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A , 1981.
- SHURVELL, H. F. *J. Chem. Phys.* **43**, 555, 1966.