



Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

QUI 058 – Laboratório de Equilíbrio e Cinética

Juiz de Fora
2019

1. Análise Refratométrica

1. Introdução

Quando um feixe de luz monocromático atinge a interface entre dois meios transparentes **1** e **2** com ângulo de incidência em relação a uma reta normal à interface i , parte do feixe é refletido, com ângulo a (que tem valor numérico igual e sinal oposto ao incidente), e outra parte é refratada com ângulo r ; ao ser refratado, o feixe muda o ângulo em relação à normal, como está esquematizado na Figura 1.

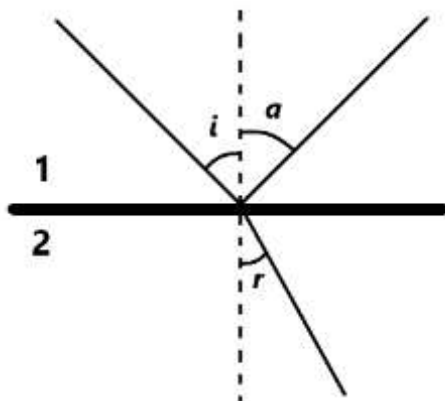


Figura 1. Representação esquemática da refração da luz ao cruzar a interface do meio **1** para o meio **2** com ângulo de incidência i e refração r .

A razão dos *senos* dos ângulos de incidência (i) e de refração (r) é constante, sob um dado conjunto de condições, e igual à razão dos índices de refração e das velocidades da luz em dois meios **1** e **2** (Equação 1).

$$\frac{n_1}{n_2} = n_{12} = \frac{\text{sen}(i)}{\text{sen}(r)} = \frac{v_1}{v_2} \quad (1)$$

A Equação 1 representa a relação conhecida como Lei de Snell e n_1 e n_2 são o índice de refração dos meios **1** e **2**, respectivamente, n_{12} corresponde à relação entre o índice de refração do meio **2** e meio **1**, v_1 e v_2 são as velocidades da luz nos meios **1** e **2**, respectivamente. A relação entre os ângulos incidente e refratado dado pela Lei de Snell permite fazer algumas considerações:

- Se $n_1 < n_2$: o ângulo r é menor que o ângulo i , de modo que, mesmo para incidências próximas a 90° em relação à reta normal, a luz será refratada;

- Se $n_1 > n_2$: O ângulo r é maior que o ângulo i , de modo que pode haver um ângulo i para o qual o ângulo $r = 90^\circ$, de modo que, para valores de i maiores que esse ângulo, todo o feixe seja refletido, e não haja luz refratada. O valor de ângulo i a partir do qual isso ocorre é chamado de “ângulo crítico” ou “ângulo limite”. Se o índice de refração do meio em que a luz incide (meio **1** na Figura 1) for conhecido, é possível determinar o índice de refração do meio **2** a partir do ângulo crítico da refração da luz passando do meio **1** para o meio **2**.

O valor de n para determinada substância pode ser medido em relação ao vácuo, de modo que $v_v = c$; como essa é a maior velocidade possível para a luz, qualquer índice de refração medido com essa referência será maior que 1. O valor de n é uma constante característica de cada substância. Por questões de simplicidade tecnológica, 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 índice de refração medido (em relação ao ar) por 1,0003 que é a relação $v_{\text{vácuo}}/v_{\text{ar}}$, para $\lambda = 589\text{nm}$ (luz amarela do sódio) a 1atm e 20°C .

O índice de refração depende da temperatura, da pressão, da natureza físico-química da substância e do comprimento de onda da luz incidente. Tratando-se de uma solução, o índice de refração depende também da concentração da espécie de interesse. Consequentemente, medidas de índice de refração podem ser utilizadas para identificar substâncias puras e para determinar a composição de misturas binárias.

A refração molar (RM) de uma substância é calculada pela seguinte relação:¹

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (2)$$

onde n corresponde ao índice de refração, M à massa molar e ρ à densidade do material. RM é praticamente independente da temperatura e da pressão, dependendo apenas do comprimento de onda da luz incidente e da natureza da substância.

A refração molar de uma substância é aproximadamente a soma das refrações molares dos "grupos de elétrons" nela existentes. Por exemplo, para a molécula de etanol ($\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), $RM = RM(\text{H}) + 2RM(\text{CH}_2) + RM(\text{OH})$. Portanto, a refração molar pode ser considerada uma propriedade aditiva e constitutiva e com dimensões de volume molar, expressa em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

2. Aparelhagem

A medida do índice de refração é feita em refratômetros e um dos mais usados é o refratômetro de Abbe (Figura 2). Nestes aparelhos, o índice de refração, para a luz amarela do sódio (linha D), é lido diretamente usando luz branca e apenas algumas gotas do líquido em estudo. A luz branca é passada de um prisma de vidro com índice de refração alto conhecido para o meio cujo índice de refração se deseja medir o índice de refração. O prisma dispersa a luz angularmente, de modo que a luz atinge a interface com o material de interesse em muitos ângulos, inclusive o ângulo crítico, a partir do qual toda a luz é refletida pela interface prisma-material. A luz que emerge do material passa por um conjunto de prismas especiais, chamados prismas de Amici, que separam, da luz branca, a correspondente à linha D do sódio e corrigem a dispersão da imagem. Esta luz, assim selecionada, é dirigida através de uma luneta até uma ocular onde existe um retículo. A medida do ângulo crítico é obtida quando o campo de observação 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 pode ser lido na escala do aparelho.

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

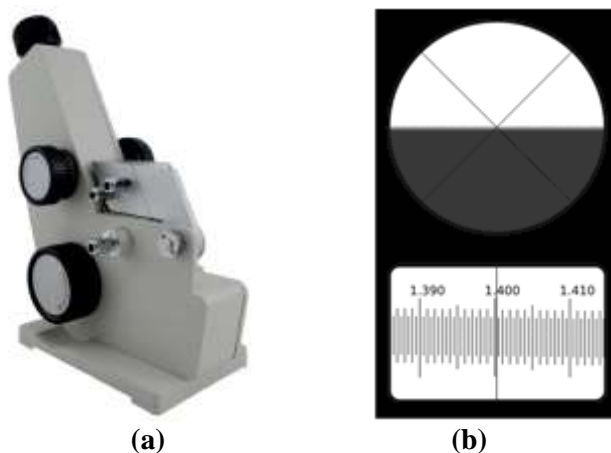


Figura 2: (a) Fotografia de um refratômetro de Abbe típico;² (b) campo visual da ocular e escala de índices de refração em um refratômetro de Abbe.³

3. Objetivos

- 3.1 Determinar o índice de refração de vários líquidos orgânicos de uma série homóloga de álcoois e de um hidrocarboneto, a fim de se calcular a refração molar dos grupos $-\text{H}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$.
- 3.2 Determinar o índice de refração de uma mistura binária em proporções conhecidas, construir uma curva analítica do índice de refração em função da concentração e utilizá-la na obtenção da concentração de uma mistura problema.

4. Procedimento Experimental

- 4.1. Colocar o refratômetro de Abbe próximo a uma fonte de luz de modo a iluminar o sistema do prisma.
- 4.2. Abrir e girar o sistema do prisma de modo que a superfície do componente opaco fique na posição horizontal.
- 4.3. Colocar 2 a 3 gotas de um dos líquidos orgânicos nesta superfície. Fechar o sistema rapidamente e com cuidado para evitar a evaporação do líquido.

- 4.4. Procurar a posição do sistema de prismas de Amici em que a linha de separação claro-escuro fique bem nítida e alterar o ângulo do prisma de análise para que essa separação esteja exatamente no cruzamento das linhas do retículo da ocular.
- 4.5. Ler e anotar o índice de refração.
- 4.6. Abrir o sistema do prisma e limpá-lo com papel macio, seguido de papel macio embebido no líquido que será medido a seguir.
- 4.7. Repetir os passos 4.3 até 4.6 para todos os outros líquidos orgânicos disponíveis.
- 4.8. Medir o índice de refração das misturas de álcool isopropílico e ciclohexano com concentrações conhecidas e da mistura com concentração desconhecida, tomando os cuidados mencionados nos itens 4.1 a 4.6.

5. Resultados e discussões a apresentar

- 5.1. Anotar todos os materiais utilizados na prática e descrever o procedimento como foi efetivamente realizado.
- 5.2. Preencher a Tabela 1 com os valores dos índices de refração medidos e das frações molares calculadas pela Equação 2.

Tabela 1: Valores de índice de refração (**n**) medidos e índice de refração molar (**RM**) calculados para os líquidos apresentados, com os dados de massa molar (**M**) e densidade (**ρ**) dados.

Substância	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	n	RM (cm ³ mol ⁻¹)
Metanol	32,04	0,7961		
Etanol	46,07	0,7891		
1-butanol	74,12	0,8098		
1-octanol	130,23	0,824		
n-hexano	86,17	0,6605		

- 5.3. Utilizando os valores de **n** da Tabela 1 e as propriedades da refração molar, determinar RM(-H), RM(-CH₂-) e RM(-OH). Escrever as expressões para cada situação e preencher a Tabela 2.

Tabela 2: Valores de RM calculada para os grupos -CH₂-; -H e -OH e comparação com os valores da literatura.

Grupo	RM _{calculado} (cm ³ mol ⁻¹)	RM _{literatura} (cm ³ mol ⁻¹)	Desvio (%)
-CH ₂ -		4,62	
-H		1,10	
-OH		2,63	

- 5.4. Preencher a Tabela 3 com os valores de **n** medidos para as diferentes misturas de álcool isopropílico e ciclohexano. Utilizando as densidades da ciclohexano e do álcool isopropílico e os volumes da Tabela 3, determinar a fração molar (**$x_{isoprop}$**) do álcool isopropílico em cada frasco e completar a Tabela 3.

Tabela 3: Valores de **n** e fração molar de álcool isopropílico para misturas com diferentes volumes dos dois solventes, além do valores para uma amostra dos dois solventes com concentração desconhecida (amostra X).

Amostra	V _{cicloex} / mL	V _{isoprop} / mL	n	$x_{isoprop}$
1	1,0	0,0		
2	0,9	0,1		
3	0,8	0,2		
4	0,7	0,3		
5	0,6	0,4		
6	0,5	0,5		
7	0,4	0,6		
8	0,3	0,7		
9	0,2	0,8		
10	0,1	0,9		
11	0,0	1,0		
X				

- 5.4. Utilizando os valores de n e $x_{isoprop}$ da Tabela 3, construir uma curva analítica de $n \times x_{isoprop}$.
- 5.5. Determinar a composição da mistura problema (amostra X na Tabela 3).
- 5.6. Na introdução do relatório: discutir porque se lê diretamente o valor do índice de refração quando se tem a separação claro-escuro exatamente na posição correta do refratômetro de Abbe.

Descarte de resíduos: as misturas de cicloexano-isopropanol devem ser descartadas em frascos identificados sobre as bancadas.

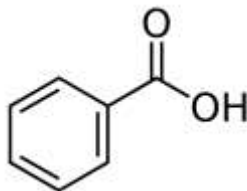
6. Referências Bibliográficas

- 1 – Rangel, R. N. *Práticas de Físico-Química*, 3ª Ed., Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006, p. 215-218.
- 2 – Disponível em: <https://www.instrutherm.net.br/laboratorio/refratometros-de-bancada/refratometro-mod-rta-100.html> - Acessado em 13/11/2018.
- 3 – Disponível em : <http://www.refractometer.pl/Abbe-refractometer> - Acessado em 13/11/2018.

2. Distribuição de um sólido entre dois líquidos imiscíveis

1. Introdução

Sólidos podem ser solúveis em diferentes solventes, dependendo de suas peculiaridades em termos de estrutura química. O ácido benzoico, por exemplo, apresenta em sua estrutura porções que podem ser classificadas de diferentes tipos, ou mais especificamente estruturas polares e apolares.



Tais porções moleculares podem muito bem interagir com diferentes solventes, o que propicia determinar o que se chama de coeficiente de partição, ou seja, a quantidade de ácido benzoico que se solubiliza em solventes polares e apolares, no caso água e cicloexano. A lei de partição ou lei de distribuição de Nernst é uma generalização que governa a distribuição de um soluto entre dois solventes imiscíveis. A lei foi proposta em 1931 por Walther Nernst, que estudou a distribuição de numerosos solutos em diversos solventes. Suponha que em um líquido A esteja dissolvida uma certa quantidade de soluto S, caso uma segunda fase B imiscível com A seja colocada em contato com essa solução ocorrerá um processo de extração, onde o soluto S será transferido lentamente para a fase B. A transferência de matéria ocorre até um determinado ponto, onde os sistemas entram em equilíbrio. Observa-se que as concentrações na fase A e B podem ser relacionadas de acordo com a expressão matemática da lei de partição:

$$K_{A/B} = C_A/C_B$$

Onde C é a concentração do soluto em cada solvente e K é o coeficiente de distribuição ou partição. No exemplo acima quanto maior o coeficiente de partição maior a concentração do soluto em A.

2. Objetivos

Determinar o coeficiente de partição do ácido benzoico entre água e cicloexano e comprovar a validade da lei de distribuição de Nernst.

3. Parte Experimental

Deve ser verificado e anotado para ser reportado e discutido no relatório.

4. Procedimento experimental

I. Preparativos iniciais

Prepare uma bureta de 25 mL ou 50 mL, fixa em um suporte metálico, contendo uma solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH.

II. Procedimento

a) Meça a temperatura ambiente pela leitura da temperatura da água colocada em um becker e deixada em repouso por alguns minutos.

- b) Coloque em 6 funis de separação limpos, secos e numerados, 25 mL de água destilada e 25 mL de ciclohexano.
- c) Adicione cerca de 0,10 g (funil 1), 0,15 g (funil 2), 0,20 g (funil 3), 0,25 g (funil 4), 0,30 g (funil 5) e 0,35 g (funil 6) de ácido benzoico em cada um dos funis de separação, respectivamente.
- d) Tampe e agite os funis durante 5 a 8 minutos. Tenham o cuidado para não aquecer os líquidos com o calor das mãos. Também, abra regularmente a torneira dos funis, para eliminar vapor em excesso formado no seu interior.
- e) Deixe os funis em repouso até que as fases se separem completamente. A fase aquosa irá se acomodar na parte inferior do funil.
- f) Colete cuidadosamente em um becker aproximadamente 20 mL da fase aquosa.
- g) Transfira 3 alíquotas de 5 mL da fase aquosa para 3 erlenmeyers. Adicione 25 mL de água destilada e uma gota de fenolftaleína em cada desses erlenmeyers.
- h) Titule as amostras coletadas da fase aquosa com a solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Anote os volumes do hidróxido de sódio gasto.
- i) Descarte o volume remanescente da fase aquosa ainda presente no funil de separação em um Becker. Descarte também a interface entre a fase aquosa e a fase orgânica presente no funil de separação,
- j) Colete cuidadosamente em um becker aproximadamente 20 mL da fase orgânica.
- k) Transfira 3 alíquotas de 5 mL da fase orgânica para novos 3 erlenmeyers. Adicione 25 mL de água destilada e uma gota de fenolftaleína em cada desses erlenmeyers.
- l) Titule as amostras coletadas da fase orgânica com a solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Anote os volumes do hidróxido de sódio gasto.

III. Análise dos resultados obtidos

Com os volumes médios dos volumes de NaOH gastos para as titulações da fase aquosa e orgânica, respectivamente, calcule as concentrações do ácido benzoico presentes em cada uma dessas fases líquidas. Sejam C_A e C_O as concentrações de ácido benzoico encontradas nas fases aquosa e orgânica, respectivamente. Com esses dados:

- a) Construa um gráfico do logaritmo (base 10) de C_A em função do logaritmo (base 10) de C_O . Este gráfico deve se ajustar a uma reta com equação geral

$$\log(C_A) = n \log(C_O) + \log(K),$$

para algum número n , inteiro e positivo.

- b) Através do gráfico construído no item anterior, determine o número n e a constante K que aparecem na reta que deve representar os resultados experimentais.
- c) A constante K obtida no item anterior depende da temperatura do experimento? Justifique a resposta dada.
- d) Dê uma interpretação físico-química para a constante K e o número n determinados no item (b).
- e) Explique, do ponto de vista microscópico e utilizando os argumentos das teorias das interações solvente-soluto que existem em uma solução, a razão provável para o valor do número n encontrado neste experimento.

3. Equilíbrio sólido-líquido: misturas eutéticas

1. Introdução

Uma das aplicações do conceito de equilíbrio pode ser no equilíbrio de fases, como em uma mistura sólida e as soluções destes na fase líquida. Como em todo sistema em equilíbrio, tem-se a igualdade entre os potenciais químicos entre as fases. Desta forma, em um equilíbrio sólido-líquido tem-se a igualdade dos potenciais químicos de cada espécie (i) do sistema (equação 1.1).

$$\mu_i^*(s) = \mu_i(l) \quad (1.1)$$

Essa equação pode ser representada em função da concentração (fração molar) da fase líquida.

$$\mu_i^*(s) = \mu_i^*(l) + TR \ln x_i \quad (1.2)$$

Sendo μ^* o potencial da espécie pura.

Se o processo ocorrer a pressão constante de 1,0 bar e apresentar um comportamento ideal, a equação 1.2 pode ser escrita em função da variação de entalpia do processo (fusão) (equação 1.3)

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_{fusão}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (1.3)$$

A curva que representa a variação da temperatura de fusão da mistura em função da composição da mesma é denominada de diagrama de fase. Para uma mistura sólida simples, o diagrama de fase apresenta o aspecto mostrado na Figura 1 e a curva de resfriamento na Figura 2.

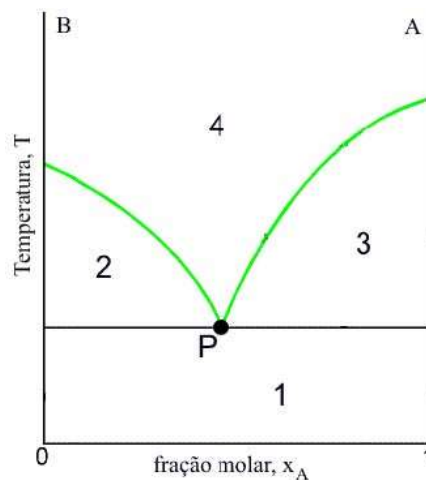


Figura 1. Diagrama de fase sólido-líquido.

Onde as regiões de 1 a 4 mostram as fases em equilíbrio e o ponto P representa a composição da mistura eutética.

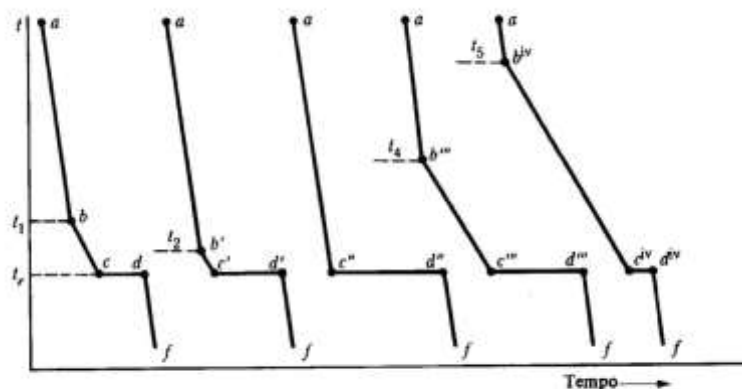


Figura 2. Curvas de resfriamento.

Nestas curvas, o trecho a-b representa o resfriamento do sistema líquido, b-c resfriamento do líquido misturado a uma fase sólida e b é o ponto de inflexão; c-d é a formação do sólido eutético e o trecho d-f é o resfriamento do sólido.

2. Objetivos

Determinar o comportamento térmico do resfriamento, até o estado sólido, de misturas líquidas de naftaleno-difenilamina para várias proporções desses dois componentes. Construir o diagrama de equilíbrio de fase sólido-líquido para o sistema binário naftaleno-difenilamina.

3. Parte Experimental

Deve ser verificado e anotado para ser reportado e discutido no relatório.

Procedimento experimental

Preparativos iniciais

Diferentes amostras de misturas sólidas de naftaleno-difenilamina são preparadas em diferentes tubos de ensaio (resistentes ao calor). As proporções desses dois componentes são mostradas na Tabela 4.1. Os tubos de ensaio são tampados com rolhas contendo um furo central que pode ser atravessado pela haste metálica de um termômetro (de haste metálica). Na fenda lateral da rolha, um agitador mecânico (um fio de arame rígido) é colocado. Este agitador deverá, obviamente, permanecer mergulhado na amostra.

Tabela 4.1: Composição para diferentes amostras de misturas de naftaleno-difenilamina.

Amostra	Massa de naftaleno (g)	Massa de difenilamina (g)
1	10,0	0,0
2	8,0	2,0
3	6,0	4,0
4	4,0	6,0
5	3,0	7,0
6	2,0	8,0
7	0,0	10,0

Procedimento

- a) Aqueça as misturas sólidas naftaleno-difenilamina em um banho térmico até aproximadamente 90° C, agitando regularmente a mistura. Prossiga com o aquecimento até que seja verificado a completa fusão dos sólidos.
- b) Com a fusão completa, retire o tudo do banho térmico e fixe-o em um suporte. Leia, e anote, esta temperatura do sistema. Simultaneamente dispare o cronômetro e registre o tempo da leitura da primeira temperatura como o tempo 0 (zero).
- c) Mantenha a agitação mecânica suave na mistura e faça novas leituras de temperatura a cada 30 segundos transcorridos. Registre os valores dessas temperaturas e os tempos transcorridos. Continue com essas leituras de temperaturas até 2 a 3 minutos após verificar a solidificação completa da amostra.

4. Análise dos resultados obtidos

- a) O que é uma mistura eutética?
- b) Construa as curvas de resfriamento para as amostras estudadas, fazendo um único gráfico com os sete respectivos conjuntos de temperaturas e tempos de resfriamento anotados para todas as amostras.
- c) Construa o diagrama de fase do sistema naftaleno-difenilamina, utilizando as composições de cada mistura expressas em %m/m do naftaleno ou sua fração molar.
- d) Quais os pontos de fusão (equivalente aos pontos de solidificação) de cada mistura investigada?
- e) Marque no diagrama de fase construído no item (c), as regiões que correspondem à mistura no estado sólido e líquido. Identifique as regiões do diagrama de fase que corresponde ao equilíbrio de fase das misturas sólido (rica no naftaleno)-líquido e das misturas sólido (rica em difenilamina)-líquido.
- f) A temperatura eutética e a composição eutética do sistema naftaleno-difenilamina
- g) Por que a velocidade de resfriamento diminui com a solidificação de um dos componentes da mistura naftaleno-difenilamina? Este comportamento deve ser observado para outras misturas sólidas?

4. Equilíbrio líquido-vapor: Misturas azeotrópicas

1. Introdução

Mistura Azeotrópica é uma mistura líquida de duas ou mais substâncias que ferve a uma temperatura característica constante inferior ou superior a qualquer dos seus componentes e que retém a mesma composição no estado de vapor como no estado líquido. Uma solução de dois ou mais líquidos, cuja composição não muda após a destilação. A composição da fase líquida no ponto de ebulição é idêntica à do vapor em equilíbrio com ela, e tais misturas ou azeótropos formam soluções de ebulição constante. A composição exata do azeótropo muda se o ponto de ebulição for alterado por uma alteração na pressão externa. Uma solução de dois componentes que formam um azeótropo pode ser separada por destilação num componente puro e no azeótropo, mas não em dois componentes puros. As soluções padrão são frequentemente preparadas por destilação de soluções aquosas até a composição azeotrópica ser atingida. São conhecidos dois tipos de azeótropos: azeótropo de ebulição mínimo: Para as soluções com desvio positivo existe uma composição intermédia para a qual a pressão de vapor da solução é máxima e, portanto, o ponto de ebulição é mínimo. Nesta composição a solução destila em temperatura constante sem alteração na composição; e azeótropo máximo de ebulição: Para as soluções com desvios negativos existe uma composição intermédia para a qual a pressão de vapor da solução é mínima e, portanto, o ponto de ebulição é máximo. Nesta composição a solução destila sob temperatura constante sem a alteração na composição. Na indústria, o azeótropo tem utilidade porque é uma mistura de produtos químicos em solução e não um composto onde esses produtos químicos exibem fortes ligações moleculares que não são facilmente quebrados. Esta característica torna possível idealizar um azeótropo onde a mistura consiste de um produto químico inflamável e outro não inflamável, que globalmente demonstra características não inflamáveis. Uma vez que os produtos químicos não se separam durante a evaporação, os derramamentos não resultarão em condições de incêndios perigosos.

2. Objetivos

Construir o diagrama de temperatura de ebulição em função da composição para o sistema binário formado pelos líquidos ciclohexano/álcool isopropílico, que constitui um azeótropo.

3. Parte Experimental

I. Material necessário

Deve ser verificado e anotado para ser reportado e discutido no relatório.

II. Preparativos iniciais

Verifique a montagem a ser utilizada e certifique se todas as conexões estão bem feitas. Faça a água fluir pelo condensador. As misturas ciclohexano/álcool isopropílico que serão estudadas nesta aula estão especificadas na Tabela 1.

III. Procedimento

- a) Coloque o ciclohexano ou álcool isopropílico (ver Tabela 1) no balão de destilação.
- b) Ligue a manta aquecedora e espere que a ebulição se inicie.
- c) Quando a temperatura do sistema estabilizar retire o suporte da manta aquecedora e o aquecimento do sistema. Coloque o termostato no seu valor mínimo.
- d) Colete uma amostra do resíduo do balão de destilação.
- e) Colete uma amostra do destilado, com auxílio de uma pipeta de ponta curva.
- f) Retorne o excesso de destilado, se houver, para o balão de destilação.

g) Adicione pela entrada lateral do balão de destilação o volume de álcool isopropílico ou ciclohexano, conforme indicado na Tabela 1.

h) Repita os procedimentos (b) até (h).

i) Encerrando as adições indicadas na Tabela 1, desligue a manta aquecedora e feche o fluxo de água que alimenta o condensador.

Tabela 1: Temperatura de ebulição (pressão aprox. 1 atm), índice de refração e composição do destilado e do resíduo líquido para diferentes misturas de ciclohexano-isopropanol.

Amostra	$V_{\text{isopropanol}}$ adicionado (mL)	$V_{\text{ciclohexano}}$ adicionado (mL)	$T_{\text{ebulição}}$ (°C)	Índice de refração		$X_{\text{ciclohexano}}$	
				Destilado	Resíduo	Destilado	Resíduo
1	0,0	150,0					
2	2,0						
3	+3,0						
4	+5,0						
5	+10,0						
6	+25,0						
7	150,0	0,0					
8		10,0					
9		+15,0					
10		+20,0					
11		+30,0					
12		+40,0					

IV. Determinação das concentrações das soluções coletadas

As concentrações das soluções coletadas para o resíduo líquido e o destilado nos processos sucessivos de destilação do sistema ciclohexano/álcool isopropílico são determinadas através da medida de seus índices de refração.

Meça os índices de refração de todas as amostras coletadas e, com auxílio de uma curva padrão determine as concentrações de cada uma dessas amostras. Anote cuidadosamente os resultados encontrados. A curva padrão que será utilizada é um gráfico mostrando a variação do índice de refração das soluções ciclohexano-álcool isopropílico em função da fração molar de um de seus componentes.

V. Construção do diagrama de temperatura de ebulição para as soluções de ciclohexano-álcool isopropílico.

Obtenha o diagrama de temperatura de ebulição para as soluções de ciclohexano/álcool isopropílico, construindo o gráfico da temperatura de ebulição de cada solução em função da fração molar das amostras dos resíduos líquidos e o vapor de cada amostra coletada. Duas curvas irão compor este gráfico: a curva correspondente às concentrações do resíduo líquido do processo de destilação e outra para o vapor formado em equilíbrio na temperatura de ebulição medida.

VI. Análise dos resultados obtidos

a) O que é uma mistura azeotrópica? Responda em termos termodinâmicos e microscópicos.

b) Construa o diagrama de fases para o sistema ciclohexano/álcool isopropílico em termos de frações molares de um dos componentes.

c) O sistema ciclohexano/álcool isopropílico forma uma mistura azeotrópica? Se sim, determine a composição e sua temperatura de ebulição da mistura azeotrópica.

c) Quais são as composições das fases líquida e vapor, e suas quantidades relativas, de uma solução ciclohexano/álcool isopropílico de composição $\chi_{\text{ciclohexano}}=0,85$, aquecida até a temperatura de 70 °C?

5. Misturas Ternárias (diagrama de três fases)

1. Introdução:

A diversidade de possíveis estruturas moleculares e interações intermoleculares permite que duas substâncias imiscíveis B e C sejam totalmente miscíveis, quando na presença de certa quantidade da substância A. A observação experimental indica que capacidade de A, de solubilizar e ser solúvel tanto em B quanto em C, leva geralmente à possibilidade de formar soluções contendo A, B e C ao menos para certas proporções entre essas três substâncias.

Nesta experiência, o papel da substância A será feito pelo ácido acético e as substâncias B e C serão água e o tolueno. Essa escolha é feita porque o ácido acético é completamente solúvel em água e em tolueno, sendo ambos, líquidos parcialmente miscíveis. Serão testadas as possíveis proporções onde a mistura de água, tolueno e ácido acético formam uma solução. Para isso, são misturados água e tolueno em diferentes proporções, formando misturas bifásicas. Essas misturas serão tituladas com ácido acético até que toda a turbidez desapareça e sejam formadas soluções. A quantidade de ácido acético será anotada e poderão ser calculadas as porcentagens dos componentes para os “pontos de virada”.

2. Objetivo:

Construir experimentalmente o diagrama de fase ternário a T e p constantes, para o sistema ácido acético, tolueno e água, indicando a curva de solubilidade.

3. Material:

Deve ser verificado e anotado para ser reportado e discutido no relatório.

4. Procedimento:

- 4.1. Os erlenmeyers devem estar limpos e secos para a adição de tolueno e água, conforme indicado na Tabela I.
- 4.2. Titular com ácido acético até que a mistura turva se torne uma solução límpida. Após cada virada, deve ser adicionada a quantidade de água indicada no Quadro I e feita nova titulação. Todo o líquido resultante da titulação anterior deve ser mantido no erlenmeyer para a nova titulação. A coluna com quantidade de ácido acético no Quadro I deve ser completada com o volume de ácido gasto em cada titulação.

Importante: Esta experiência deve ser feita na capela.

5. Resultados a apresentar e análise dos dados:

- 5.1. Tabela 1 preenchida.
- 5.2. Construir uma Tabela 2 a partir dos dados contidos na Tabela 1 com os percentuais em volume de água tolueno e ácido acético para o ponto de virada de cada titulação.
- 5.3. Desenhar um diagrama triangular de três fases, onde os três lados do triângulo sejam os percentuais (em volume) dos constituintes das misturas (0 a 100%) e os pontos inseridos correspondam às proporções entre os constituintes nas viradas das titulações.

Tabela 1: Quantidade de tolueno, água e ácido acético adicionados em cada titulação.

Erlenmeyer	Titulação	Tolueno (mL)	Água (mL)	HAc (mL)	Vol. Total (mL)
E1	1	5	2,0		
	2	-	+2,0		
	3	-	+3,0		
	4	-	+4,0		
	5	-	+5,0		
	6	-	+6,0		
E2	7	2	25,0		
	8	-	+25,0		
	9	-	+25,0		
	10	-	+25,0		
	11	-	+25,0		
	12	-	+25,0		
E3	13	20	0,5		
	14	-	+0,5		
	15	-	+0,5		
	16	-	+0,5		
	17	-	+1,0		
	18	-	+1,0		

6. Oxidação da Vitamina C

1. Introdução

A dose diária indicada de vitamina C (ácido ascórbico) é 60 mg. Algumas pessoas têm a recomendação de ingerir mega doses de vitamina C (250 -10,000 mg/dia) para prevenção do câncer, resfriado comum, etc. Nesta experiência estudaremos a cinética da oxidação da vitamina C por I_2 como indicado na reação da figura abaixo. Como indicador do término da oxidação, utiliza-se o amido. Quando a vitamina C não estiver presente para ser oxidada, o I_2 reagirá com o indicador de amido para dar uma cor azul-escura, característica do complexo de amido-iodo. Isto permitirá determinar o conteúdo (mg) de vitamina C que está sendo consumida.

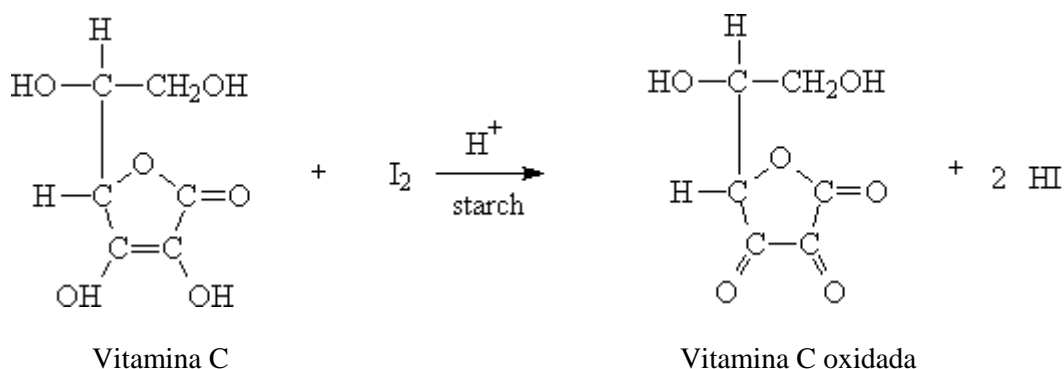
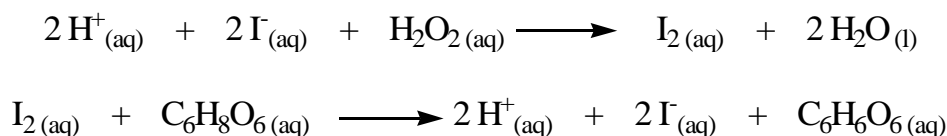


Figura 1. Reação de oxidação da vitamina C (ácido ascórbico).

Se for adicionado excesso de I_2 , o mesmo reagirá também com o amido, dificultando a determinação do final da oxidação da vitamina C. Para que isso não ocorra, adiciona-se uma pequena quantidade de I_2 que ao oxidar a vitamina C, é reduzido a I^- . O íon iodeto formado é então oxidado pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formando o I_2 de acordo com a reação abaixo:



Vale a pena destacar o significado do termo "taxa da reação". O profissional químico mede taxas de reação em termos da taxa de aparecimento de um produto ou a taxa de desaparecimento de um reagente. Neste laboratório será medido o tempo de reação ao invés da taxa de reação. As taxas seriam na verdade proporcionais a $1/t$. Na medida em que o tempo da reação fica menor, a taxa aumenta.

2. Objetivo

Medir o tempo de reação da vitamina C e determinar o efeito da concentração e da temperatura na velocidade da reação.

3. Materiais

Devem ser verificados e anotados para serem reportados e discutidos no relatório.

4. Procedimento

A) Tempo de Reação

- 4.1. Fazer uma solução esmagando 1000 mg de tabletes de vitamina C e dissolvê-la em 60 mL d'água destilada. Rotular como "Solução de vitamina C".
- 4.2. Preparar as soluções de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Soluções da vitamina C em concentrações diferentes.

solução	Vit. C / mL	I₂ / mL	Água / mL	H₂O₂ / mL	Amido / mL
A1	5	5	30		
A2	5	5	45		
A3	5	5	60		
A4	5	5	75		
A5	5	5	90		
B1			30	15	2
B2			45	15	2
B3			60	15	2
B4			75	15	2
B5			90	15	2

- 4.3. Verter a solução A na solução B, e misturar completamente. Começar a cronometrar assim que as soluções comecem a se misturar e continuar até obter uma mudança de cor. Registrar o tempo que leva a mudança de cor.

B) O efeito de Temperatura na Reação

- 4.4. Repetir a atividade 1 que usa 60 mL de água para preparar as soluções A e B, mas esfriar as soluções até 5 °C antes de misturar em um banho de gelo. Misturar como antes e, enquanto isso, manter o cronômetro andando e registrar o resultado.
- 4.5. Repetir novamente o procedimento para as temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C.

5. Resultados Experimentais

Tabela 2. Velocidade de oxidação da vitamina C em função da concentração.

Solução	Conc. Vit. C / g/L	Conc. Vit. C / mol/L	Tempo / s	velocidade / g.L⁻¹.s⁻¹	Velocidade / mol. L⁻¹.s⁻¹
Estoque					
A1					
A2					
A3					
A4					
A5					

Tabela 3. Velocidade de oxidação da vitamina C em função da temperatura.

Temperatura / °C	Tempo / s	Velocidade / g.L⁻¹.s⁻¹	Velocidade / mol.L⁻¹.s⁻¹
5			
15			
25			
35			
45			

- 5.1. Gráfico $\ln(1/t) \times 1/T$. Discuta o significado do ajuste de uma reta a esses dados.

7. Hidrólise da Sacarose

1. Introdução

O presente experimento visa a determinação do coeficiente de velocidade de uma reação de primeira ordem, mais especificamente, a hidrólise da sacarose em meio ácido. A presença dos íons hidrogênio é requerida devido ao fato da reação ser muito lenta, e o íon hidrônio ter a função de catalisar o processo. As reações de primeira ordem frequentemente ocorrem em solução, sendo que o solvente é em geral um dos reagentes. Sua equação geral, na forma diferencial, é:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (1)$$

sendo “a” uma concentração inicial; “x” a quantidade transformada após decorrer um tempo “t” e “k” o coeficiente de velocidade, também denominado constante de velocidade. Integrando-se (1), tem-se:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (2)$$

Embora frequentemente haja coincidência entre a ordem e a molecularidade das reações, no caso, como a água estará presente em quantidade acentuadamente predominante (aproximadamente 85 mols de água para um de sacarose), a reação, embora bi-molecular será traduzida pela expressão de primeira ordem, transformação esta denominada pseudo-primeira ordem. A reação química é a seguinte:

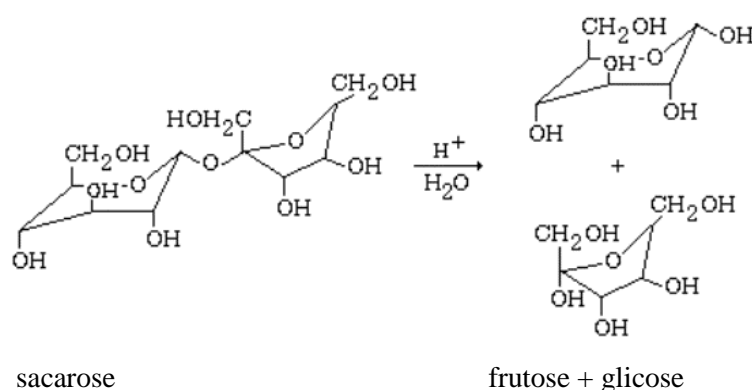


Figura 1. Reação de hidrólise da sacarose.

À medida que o tempo passa, a quantidade de sacarose destinada à hidrólise diminui alterando a velocidade, logo, a reação não pode ser de ordem zero, pois neste caso a velocidade não dependeria da concentração de reagentes.

Dado que todos os açúcares são opticamente ativos, o progresso da reação pode ser seguido medindo a variação total do ângulo de rotação ótica da mistura da reação no tempo. Neste estudo, a grandeza que será medida, para acompanhar o comportamento cinético da reação, será a rotação do plano de luz polarizada, por meio de um polarímetro. Sabe-se que:

A sacarose é dextrógira	$(\alpha)_D^{20^\circ\text{C}} = +66,53^\circ$
A glucose também	$(\alpha)_D^{20^\circ\text{C}} = +52,7^\circ$
A frutose é levógira	$(\alpha)_D^{20^\circ\text{C}} = -92,4^\circ$

Pela reação química apresentada conclui-se que o processo vai iniciar **dextrógiro** e terminar **levógiro**. Na equação (2), “a” representa a concentração inicial e “a - x” a concentração num tempo qualquer “t”, como a rotação do plano de luz polarizada depende diretamente das concentrações dos açúcares, pode-se considerar a equação:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (3)$$

Onde α_0 é o ângulo observado no instante inicial, α_t é o ângulo lido no tempo t e α_∞ é o ângulo anotado após um período mínimo de 48 horas. Um fato importante a ser destacado é que a temperatura deve permanecer constante, para a medida dos ângulos. Sabe-se que, no caso particular dessa solução de sacarose, uma elevação de 10°C causa um aumento no coeficiente de velocidade de aproximadamente 3,5 vezes.

Como é impossível medir α_0 , pelas condições experimentais, faz-se uma estimativa a partir dos valores de “ a ” obtidos pela medida com a solução de sacarose preparada sem a adição do ácido e pela representação gráfica da equação:

$$kt = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha_t - \alpha_\infty) \quad (4)$$

Com $-\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ nas ordenadas e “ t ” nas abscissas (reescreva a equação acima) obtém-se uma reta que define $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, por intersecção (coeficiente linear). Como α_∞ pode ser medido, por cálculo obtém-se α_0 .

É interessante lembrar que a hidrólise da sacarose nesse experimento é catalisada por ácido. Nesse sentido, convém destacar o efeito do pH sobre o coeficiente de velocidade. Sabe-se que a constante em estudo depende da concentração de íons hidrogênio, como segue;

$$k = k_{nc} + k_{H^+} [H^+]$$

k_{H^+} denomina-se coeficiente catalítico e k_{nc} a constante de velocidade da reação não catalisada.

2. Objetivo

Fazer o estudo cinético da hidrólise da sacarose.

3. Materiais

Polarímetro, balão volumétrico de 25 mL, tubos padrões polarimétricos, pipetas volumétricas de 20 mL, soluções aquosas de sacarose 20% e HCl 2,0 mol/L, béqueres.

4. Procedimento

- 4.1. Preparar 25 mL de uma solução de sacarose 20% (m/V).
- 4.2. Encher o tubo padrão com água destilada e determinar o zero do aparelho a 25°C. O tubo padrão de observação do polarímetro deve ter a sua temperatura mantida constante por meio de uma camisa d'água, de tal maneira que a temperatura não varie mais do que 0,1°C. Neste tubo deve estar adaptado um termômetro, para o devido controle da temperatura.
- 4.3. Encher o tubo padrão com a solução de sacarose 20% e determinar o ângulo de rotação.
- 4.4. Misturar 20 mL de solução de HCl 2,0 mol/L à 20 mL da solução de sacarose e neste instante registre o tempo zero.
- 4.5. Prosseguindo, deve-se lavar rapidamente o tubo padrão com um pouco dessa solução e depois enchê-lo com a mesma, de maneira que não fiquem bolhas de ar.
- 4.6. Colocá-lo no polarímetro e proceder às medidas de rotação do plano de luz polarizada.
- 4.7. Como logo no início a rotação é bem maior, deve-se proceder às leituras o mais rapidamente possível. As leituras devem ocupar um período de aproximadamente 80 minutos em intervalos iniciais de 5 minutos e logo em intervalos maiores.
- 4.8. A leitura final deverá ser procedida após 48 horas, ou aqueça a mistura até a fervura durante 2 minutos, esfrie-a até 25°C e leia o ângulo de rotação.

8. Determinação de Ordem de Reação da Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

1. Introdução

A ordem de uma reação química está ligada às espécies que fazem parte da formação do estado de transição ligado à sua etapa lenta. Pode-se acompanhar a cinética de uma reação pela medição das concentrações dos reagentes ou produtos ao longo do tempo e verificar a ordem de reação pela forma da evolução temporal dessas concentrações.

No caso desta experiência em particular, a cinética de reação da degradação do H_2O_2 em água será acompanhada pela medição do reagente na reação:



A concentração de H_2O_2 será monitorada por titulações com KMnO_4 ao longo do tempo, que será monitorado por um cronômetro. A partir do conhecimento das relações entre concentração e tempo de reação para diferentes ordens de reação, pode ser determinada a ordem de uma reação química. De posse dessa informação, é também possível determinar os valores da constante de velocidade e o tempo de meia-vida da reação estudada.

2. Objetivo

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

3. Material

Deve ser verificado e anotado para ser reportado e discutido no relatório.

4. Procedimento

- 4.1. Colocar 5 mL de H_2SO_4 (1:5) em 7 erlenmeyers de 125 mL, numerados.
- 4.2. Colocar 100 mL de solução de peróxido de hidrogênio ($0,16 \text{ mol L}^{-1}$) em um erlenmeyer de 250 mL e ajustar bureta com a solução de KMnO_4 ($0,008 \text{ mol L}^{-1}$).
- 4.3. Transferir 10 mL de solução de FeCl_3 (3 %m) para erlenmeyer do item 4.2 usando pipeta graduada. Acione um cronômetro assim que o nível da solução de FeCl_3 tiver passado pela marca de 5 mL. **Manter o cronômetro funcionando até o final da experiência.** Homogeneizar a mistura reacional (H_2O_2 com FeCl_3). Aguardar ~10 min.
- 4.4. Pipetar e transferir rapidamente, utilizando a pipeta volumétrica, 5,0 mL da mistura reacional no primeiro erlenmeyer (item 4.1). Faça a titulação do H_2O_2 presente no menor tempo possível e anote os tempos marcados no cronômetro na adição da primeira e da última gota de titulante (t_i e t_f respectivamente). Anote também o volume de titulante gasto.
- 4.5. Repetir o procedimento 4.4. a cada 5 min. Para os outros erlenmeyers (2, 3, 4, 5, 6 e 7).

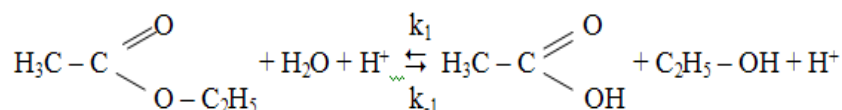
5. Resultados a apresentar

- 5.1. Preparar uma tabela contendo número da titulação (ou número do erlenmeyer); tempo inicial (t_i) e tempo final (t_f) da titulação e o tempo médio, $t = (t_i + t_f) / 2$, volume de titulante $V(\text{KMnO}_4)$; expressar a(s) equação(ões) química(s) envolvida(s) na titulação.
- 5.2. Determinar a concentração de H_2O_2 a partir da titulação e adicionar à tabela do item anterior.
- 5.3. Fazer gráficos $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ vs. t ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs. t ; $[\text{H}_2\text{O}_2]^{-1}$ vs. t e outros eventualmente necessários.
- 5.3. Determinar a ordem de reação e a constante de velocidade (k) para a decomposição do peróxido de hidrogênio.
- 5.4. Determinar o tempo de meia-vida do peróxido de hidrogênio.
- 5.5. Discutir o papel de cada espécie química utilizada no experimento.

9. Determinação da Energia de Ativação da hidrólise do acetato de etila em meio ácido.

1. Introdução

A hidrólise do acetato de etila, catalisada por um ácido, tem uma velocidade de reação que é mensurável em torno de 25°C. A equação estequiométrica é dada por:



A reação é reversível e a velocidade da hidrólise num tempo qualquer é igual à diferença entre a velocidade da decomposição e a velocidade da reação da reação inversa. Assim, sua lei de velocidade pode ser escrita como:

$$d[\text{acetato}] / dt = k_1 [\text{água}] [\text{acetato}] - k_{-1} [\text{etanol}] [\text{ac. acético}]$$

Para soluções diluídas, a concentração da água está em excesso e sua variação com o tempo pode ser desprezada com relação à concentração do éster. Então,

$$d[\text{acetato}] / dt = k_1 [\text{acetato}] - k_{-1} [\text{etanol}] [\text{ac. acético}]$$

Nos tempos iniciais da hidrólise as concentrações de etanol e ácido acético são muito pequenas, podendo ser desprezadas. Assim, a lei da velocidade pode ser reescrita como:

$$d[\text{acetato}] / dt = k_1 [\text{acetato}]$$

o que caracteriza uma reação de pseudo primeira ordem.

1.1. Cálculo de V_∞

O volume da solução inicialmente formada por uma mistura de 100 mL de ácido clorídrico 1 mol/L com 5 mL de acetato de etila é designado por V_s . A 25 °C, V_s é igual a 104,6 mL (portanto, menor que 105 mL, porque a solução não é ideal). V_x é o volume do hidróxido de sódio 0,25 mol/L necessário para neutralizar o ácido clorídrico presente na alíquota de 5 mL do ácido clorídrico. O volume necessário para neutralizar o ácido clorídrico presente na alíquota da reação é dado por $(V_x \times 100)/V_s$, desde que o volume total da mistura da reação permaneça constante durante a hidrólise.

A massa de 5 mL de acetato de etila é $5 \rho_2$, onde ρ_2 é a densidade do acetato de etila (0,92454 g/ml a 25°C) e o número de mols em 5 mL da amostra é dado por $5\rho_2/M_2$, onde M_2 é a massa molar do acetato de etila.

O número de moles do acetato de etila inicialmente presente numa alíquota de 5 mL da mistura em reação é dado por $\frac{5\rho_2 \cdot 5}{M_2 V_s}$.

Desde que $[1 \text{ mol} \times \frac{1000}{M}]$ mililitros de hidróxido de sódio de concentração M mol/L são necessários para titular o ácido acético produzido na hidrólise de 1 mol de acetato de etila, $\frac{1000}{M} 25\rho_2/M_2 V_s$ mililitros são necessários para titular o ácido acético produzido na hidrólise completa do acetato de etila inicialmente contido na alíquota de 5 mL da mistura em reação.

Portanto, o volume total da hidrólise do sódio, V_∞ , necessário para titular o ácido clorídrico e o ácido acético produzidos na hidrólise completa do acetato de etila contido na alíquota de 5 mL da mistura em reação é dado por:

$$V_\infty = V_x \frac{100}{V_s} + \frac{1000}{M} \frac{25\rho_2}{M_2 V_s}$$

2. Objetivo

Determinar a ordem e a constante de velocidade da hidrólise de um éster catalisada por ácido.

3. Materiais e Reagentes

Deve ser verificado e anotado para ser reportado e discutido no relatório.

4. Procedimento

- Pré-aqueça a cerca de 35°C em banho-maria 100 mL das soluções de acetato de etila 0,02 mol L⁻¹ (**a**) e de HCl 0,02 mol L⁻¹ (**b**). Controle a temperatura com um termômetro em cada béquer.
- Em um terceiro béquer (**c**) também no banho-maria, misture 30 mL de cada uma das duas soluções dos béqueres anteriores (**a**) e (**b**) e acione o cronômetro.
- Imediatamente após a mistura, retire uma alíquota de 5,0 mL da mistura reacional, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e a transfira para um erlenmeyer. *ATENÇÃO – esta operação deve ser feita cuidadosamente, mas de forma rápida.*
- Titular as amostras do item 4 com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ usando fenolftaleína como indicador.
- São sugeridos tempos de amostragem a cada 3 minutos, até que sejam feitas as titulações de 5 alíquotas, de acordo com a Tabela 1.
- Repetir o experimento para as duas outras temperaturas acima da temperatura inicial. Lembre-se que é possível utilizar a mesma solução do item a) e apenas ajustar as novas temperaturas.

Tabela 1. Tempo de reação de hidrólise do acetato de etila e volumes da solução de NaOH utilizados para três temperaturas diferentes.

T ₁ =	V _{NaOH}	T ₂ =	V _{NaOH}	T ₃ =	V _{NaOH}
t = 0 min		t = 0 min		t = 0 min	
3 min		3 min		3 min	
6 min		6 min		6 min	
9 min		9 min		9 min	
12 min		12 min		12 min	
15 min		15 min		15 min	

5. Resultados e Discussões a Apresentar

- Tabela com o volume de NaOH gasto na titulação em função do tempo para as três temperaturas;
- Determinar a constante de velocidade da hidrólise através do gráfico apropriado para tal ordem de reação.
- Calcular a energia de ativação para a hidrólise ácida do acetato de etila.