

# **ROTEIRO DE AULAS PRÁTICAS**

**CMN06665 - Físico-Química II**

**Curso: Engenharia Química**

**Profa. Gilmene Bianco /Breno Nonato**

## SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

O laboratório de química é um ambiente de risco, pois nele são manipuladas substâncias tóxicas, inflamáveis, corrosivas, voláteis e explosivas. Para reduzir este risco e evitar acidentes é necessária uma postura séria e responsável por parte do aluno e máxima concentração naquilo que está fazendo. As normas básicas de segurança em laboratório estão listadas abaixo:

- Evitar trabalhar sozinho
- Só realizar experimentos autorizados e seguindo rigorosamente o roteiro de prática
- Usar sempre jaleco, óculos de segurança e sapato fechado, antiderrapante e isolante
- Manipular cuidadosamente todo e qualquer produto químico, não provar ou cheirar qualquer substância (salvo quando autorizado).
- É expressamente proibido fumar no laboratório
- Pipetar sempre com os bulbos de sucção adequados (pêras ou seringas)
- Evitar inalar vapores orgânicos ou inorgânicos
- Nunca aquecer sistema fechado
- Identificar com atenção os rótulos de reagentes e soluções
- Evitar o contato de substâncias químicas com a pele ou a roupa
- Não utilizar lentes de contato no laboratório
- Não manipular ou aquecer qualquer substância próxima ao rosto
- Utilizar a capela para manipular substâncias voláteis ou corrosivas
- Não utilizar solvente volátil ou inflamável próximo de chamas
- Observar o procedimento correto para descarte de substâncias
- Em caso de acidentes, de qualquer tipo, independente da gravidade, informar o professor e seguir as suas instruções.

# EXPERIMENTO 1: NOÇÕES BÁSICAS SOBRE TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

## Algarismos Significativos e Precisão de Medidas

Ao se registrar o valor de uma medida, o resultado ou o valor tabelado de uma grandeza, deve-se ter a preocupação de expressar corretamente o número de algarismos significativos. **Entendem-se como algarismos significativos os algarismos para representar um resultado com a mesma precisão com que as medidas foram realizadas.**

As medidas e, conseqüentemente, os resultados devem ser expressos com o cuidado de que o último algarismo significativo represente o duvidoso. Este procedimento deve ser seguido independente da operação aritmética que se irá efetuar.

Assim, em uma soma ou subtração, o resultado deverá ser expresso com o número de algarismos significativos igual ao da parcela menos precisa.

Por exemplo:  $2,50 + 0,023 + 3,1 = 5,6$  e não  $5,623$   
 $5,49 + 3,5743 + 6,25 + 7,815 = 23,07$   
 $9,524 - 2,78 = 6,47$

Para as operações de multiplicação e divisão, deve-se empregar o mesmo raciocínio.

Por exemplo:  $0,582 \times 1,4217 = 0,827$   
 $8,64 \div 2,2 = 3,9$

Segue-se, portanto, o axioma que operações matemáticas envolvendo uma série de medidas não podem levar a um resultado mais preciso do que a mais imprecisa das suas parcelas.

A representação de uma medida indica a sua precisão e, logo, permite conhecer a sua exatidão. Enquanto a precisão é dada pelo número de algarismos significativos em que a medida é expressa, a exatidão, por sua vez, é obtida pela diferença entre o valor real e o valor medido. Desta maneira, podem ocorrer casos em que se obtém uma medida muito precisa, mas pouco exata. A determinação da exatidão de uma medida do seu erro percentual, ou seja:

$$EXATIDÃO = \left| \frac{(VALORREAL) - (VALORCALCULADO)}{(VALORREAL)} \right| * 100$$

em que o “valor real” entende-se como o valor ou valores encontrados na literatura.

Os erros do observador, também conhecidos como erros incidentais, são os que interferem na precisão. Por sua vez, erros instrumentais, relacionados às limitações das escalas dos aparelhos, e erros sistemáticos, relacionados às condições de execução do experimento, interferem na exatidão de uma medida.

Logo, pode-se deduzir que, dificilmente, uma única medida irá fornecer o melhor valor de uma grandeza e, portanto, deve-se realizar uma série de medidas sobre uma mesma amostra ou conjunto de amostras, de tal forma que o resultado dessa série seja o mais preciso e exato.

Como, algumas vezes, o valor real de uma grandeza não é devidamente conhecido, a precisão de uma medida pode ser obtida através do desvio do valor médio. Para tal a amostra deve ser medida N vezes e o valor médio da grandeza, também chamado de valor mais provável, ser calculado através da expressão:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Sendo assim,  $\bar{x}$ , o valor mais provável da grandeza, nada mais é do que a medida aritmética das  $N$  medidas realizadas.

Uma vez conhecido o valor mais provável de uma grandeza, pode-se conhecer a **dispersão dos valores medidos em torno do valor médio**, ou seja, variância  $S_x^2$  de uma medida, através da fórmula:

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

É comum, em tratamento de dados, haver a necessidade de se conhecer a precisão do método empregado e o erro acrescido a cada medida. Essas informações são obtidas através do desvio padrão amostral,  $s_x$ , que é, por definição, a raiz quadrada da variância:

$$S_x = \sqrt{S_x^2}$$

O **desvio padrão** amostral relaciona-se à capacidade de se reproduzir às medidas, logo, relaciona-se à confiabilidade do instrumento ou método empregado e é um índice da precisão do método. Já o desvio padrão da média amostral indica o erro da medida em si, e pode ser calculado pela expressão:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{N}}$$

Dessa forma, o resultado do experimento, o melhor valor de uma medida,  $\mu$ , deve ser representado por:

$$\frac{\mu}{\text{unidades}} = \bar{x} \pm S_{\bar{x}}$$

Quando o número de medidas é pequeno (duas ou três medidas) não há sentido em se calcular o desvio padrão da média amostral utilizando o tratamento descrito acima. Nesses casos, o desvio padrão da média amostral pode ser considerado como sendo a metade da menor divisão da graduação da escala empregada na medida.

Por exemplo, se a medida de um volume foi realizada em uma bureta graduada de 1 em 1 mililitro, o valor a ser registrado deverá ser:

$$\frac{\mu}{\text{mL}} = \bar{x} \pm 0,5$$

### **Representação Gráfica de Resultados Experimentais**

Quando, experimentalmente, se obtém duas ou mais grandezas dependentes entre si, os resultados podem ser representados graficamente. Entretanto, a curva que descreve essa dependência representa tão-somente um comportamento médio de fato observado pois, como dito, medidas experimentais contêm erros inerentes ao processo e ao método utilizado.

Caso a curva obtida possua uma inclinação constante, seja uma reta, o *método dos mínimos quadrados* pode ser utilizado para se obter os coeficientes do polinômio do primeiro que representa,

$$y = a + bx$$

Ou seja, esse método pode ser empregado para se determinar a reta que melhor se ajusta ao conjunto de dados e à dispersão por eles apresentada.

A melhor reta que passa por um conjunto de pontos experimentais  $x_i$ ,  $y_i$  é obtida minimizando-se a soma dos quadrados dos desvios dos valores de  $y$ , em relação à reta calculada ou ajustada.

Os desvios de  $y_{i, \text{exp}}$   $d_i$  em relação à reta calculada por regressão linear,  $y_{\text{calc}} = a + bx$  são determinados pela expressão:

$$d_i = (y_{i, \text{calc}} - y_{i, \text{exp}}) = (bx_i + a - y_{i, \text{exp}})$$

A condição de mínimo que deve ser satisfeita é:

$$\sum_{i=1}^N d_i^2 = \sum_{i=1}^N (y_{i, \text{calc}} - y_{i, \text{exp}})^2 = \sum_{i=1}^N (bx_i + a - y_{i, \text{exp}})^2$$

e é observada quando:

$$\frac{\partial \left( \sum_{i=1}^N (bx_i + a - y_{i, \text{exp}})^2 \right)}{\partial b} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^N (bx_i + a - y_{i, \text{exp}})^2 \right)}{\partial a} = 0$$

Os valores mais prováveis de  $a$  e  $b$  obtidos dessas condições são:

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

em que:

$$\Delta = N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2$$

Pode-se demonstrar, a partir das devidas equações de propagação de erros, que os desvios associados aos parâmetros  $a$  e  $b$  são:

$$S_b^2 = \frac{NS_y^2}{\Delta} \quad S_a^2 = \frac{NS_y^2}{\Delta} \sum x_i^2$$

A variância associada a grandeza  $y$ ,  $S_y^2$  pode ser calculada considerando verdadeira a relação linear entre  $y$  e  $x$ , e supondo que os erros na experiência sejam exclusivamente aqueles associados à determinação experimental de  $y$ . O resultado assim encontrado é:

$$S_y^2 = \frac{1}{N-2} \left( \sum y_i^2 + Na^2 + b^2 \sum x_i^2 - 2ab \sum x_i - 2a \sum y_i - 2b \sum x_i y_i \right)$$

Pode-se, entretanto, fazer uso de um algoritmo prático, como o abaixo, para se determinar a melhor reta que passa por um conjunto de pontos experimentais. No caso, deve-se construir uma tabela similar à Tabela 1 e em seguida, determinar os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $s_a^2$ ,  $s_b^2$ ,  $s_y^2$ .

**Tabela 1:** Dados experimentais e cálculos necessários para o ajuste de uma reta a uma série de pontos ( $x_i$ ,  $y_i$ ) pelo método dos mínimos quadros

i	$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
1					
2					
N					
Soma	$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum y_i^2$	$\sum x_i y_i$

Para saber se a hipótese de linearidade é pertinente, utiliza-se o *coeficiente de correlação linear*,  $r$ , cujo valor varia de  $-1 \leq r \leq +1$ , que é determinado pela expressão:

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\Delta^{\frac{1}{2}} \left[ N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Quando  $|r| \rightarrow 1$ , a função pode ser representada por uma reta e quando  $|r|$  se afasta de 1, a função não pode, ou não deve, ser representada por uma reta, o sinal de  $r$  é o mesmo de  $a$ .

### Tabelas e Gráficos

De acordo com as normas de publicação da maioria dos periódicos científicos e dos textos publicados recentemente, incluindo-se aí as novas edições de livros-textos de Físico-Química de terceiro grau dos mais renomeados autores. O corpo de uma tabela é aberto nas laterais e, nas devidas células, encontram-se números puros, desta maneira, nas células que contém os títulos das colunas ou linhas, escreve-se o símbolo da grandeza física dividido pela respectiva unidade. Finalmente, toda tabela deve possuir um título claro e sucinto, sendo este apresentado acima da mesma.

Os gráficos, por sua vez, devem apresentar, em cada eixo, a razão entre o símbolo da grandeza física e a unidade apropriada, e um título claro e informativo (que não deve ser uma simples repetição das grandezas dos eixos), colocando abaixo do mesmo.

As escalas devem ser escolhidas com base na precisão das medidas, na facilidade de leitura e na facilidade da discriminação dos valores nela representados. Na abscissa, eixo horizontal, deve-se representar a variável independente, aquela que teve seus valores escolhidos previamente ou inerentes às condições de controle do experimento ou método.

No eixo vertical, representa-se a variável dependente, isto é, a variável cujo valor foi obtido experimentalmente ou calculado, após o controle de outra variável ou variáveis.

### Aplicações

#### Exercício 1:

O calor de neutralização de um ácido forte por uma base forte foi determinado em diversos experimentos por diferentes estudantes, e os resultados obtidos foram:  $\Delta_{\text{neut}} H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$ : 59,8; 58,9; 57,7; 53,5; 58,1; 55,2; 56,4; 53,9; 56,9; 54,3.

Pede-se:

1. Determinar o valor mais provável de  $\Delta_{\text{neut}}H_m^\circ$
2. Calcular o erro percentual sabendo-se que o valor tabelado é  $53,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Exercício 2

O índice de refração,  $n$ , para o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) foi determinado e os valores encontrados foram:

$n = 1,4429; 1,4430; 1,4427; 1,4432; 1,4428$

Sabendo-se que a equação matemática que permite calcular a refração específica,  $r$ ,

também chamada de refratividade de uma substância, é  $r = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} * \frac{1}{\rho}$ , e que a

refração molar de uma substância,  $R_M$ , é a refratividade multiplicada pela massa molar da

substância,  $R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} * \frac{M}{\rho}$ , pede-se:

Calcular o valor médio do índice de refração para o clorofórmio.

Calcular a refração molar do clorofórmio.

### Exercício 3

Na tabela que se segue a seguir estão os valores de pressão do vapor do tetracloreto de carbono e as respectivas temperaturas de ebulição.

Tabela:

$p_1/\text{mm Hg}$	$p_2/\text{mm Hg}$	$\theta/^\circ\text{C}$
696,0	693,0	74,0
636,0	639,0	65,5
608,5	605,0	63,0
574,0	578,0	60,5
556,0	554,0	56,6
525,0	520,0	52,0

Pede-se:

1. Dar um título para esta tabela
2. Construir uma nova tabela onde estejam representadas as medidas das temperaturas em graus Celsius, a temperatura em graus Kelvin, o recíproco da temperatura absoluta, o respectivo valor médio, da pressão a ela associada, a razão  $p/p^\circ$ , onde a pressão padrão,  $p^\circ$ , é  $760 \text{ mmHg}$ , e o logaritmo dessa razão.
3. Fazer um gráfico de  $\ln p/p^\circ$  em função do recíproco da temperatura absoluta, representando a barra de erro de cada ponto.
4. determinar os coeficientes da melhor reta através do método de regressão linear.
5. Traçar a melhor reta, escrevendo a equação da mesma e discutindo o resultado em termos do fator de correlação.
6. Calcular do calor de vaporização do tetracloreto de carbono sabendo-se que:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ}{RT} + cst$$

## EXPERIMENTO 2: DENSIDADE RELATIVA DE LÍQUIDOS E SÓLIDOS MÉTODO DO PICNÔMETRO

### 1- Introdução

Os estados da matéria podem, de forma simplificada, ser agrupados em sólido, líquido e gasoso. Uma das propriedades macroscópicas que geralmente distingue esses três estados da matéria é a densidade específica (massa/volume), pois em geral (mas nem sempre) a densidade de gases é menor do que a de líquidos, e essa menor ainda do que a de sólidos. A densidade é uma grandeza intensiva, isto é, não depende da quantidade de matéria. Assim, a densidade da água pura contida em um litro ou numa colher de 5ml é a mesma. De forma geral, se a substância é homogênea, então a sua densidade é a mesma em todos os pontos do volume que ocupa. A densidade depende do tipo de substância, mas é em geral influenciada pela temperatura e pela pressão.

### 2- Contexto Teórico

*Densidade absoluta* ou massa específica de uma substância qualquer de massa  $m$  e volume  $V$  é definida por

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

ou seja, é a razão entre a massa de um corpo pelo volume que o mesmo ocupa. *Densidade relativa* é definida pela razão entre as densidades absolutas de duas substâncias

$$\rho_{1,2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (2)$$

onde  $\rho_2$  é geralmente escolhida como padrão. É comum considerar a água como tal padrão, pois além da conveniência de sua abundância, sua densidade absoluta  $\rho_{\text{água}} \cong 1,00 \text{ g/cm}^3$  para temperatura ambiente (25°C).

**Picnômetro.** Trata-se de um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o volume do fluido que contenha seja invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada perfurada na forma de um fino tubo longitudinal. Neste experimento vamos utilizá-lo para medir a densidade relativa (em relação à água) de um líquido.

Usando o picnômetro para se medir densidade de líquidos. Sejam:

- $m_1$  = a massa do picnômetro vazio,
- $m_2$  = a massa do picnômetro cheio com o líquido (etanol) cuja densidade relativa que deseja determinar, e
- $m_3$  = a massa do picnômetro cheio de água pura (na prática, água destilada).

A densidade relativa do líquido em questão é obtida a partir da equação acima:



$$\rho_{ETANOL,H_2O} = \frac{m_{ETANOL}}{m_{H_2O}} \quad (3)$$

onde:  $m_{ETANOL} = m_2 - m_1$  é a massa do líquido em questão (ETANOL) que ocupa o volume  $V$  do picnômetro, e  $m_{H_2O} = m_3 - m_1$ , é a massa da água pura que ocupam o mesmo volume  $V$ . Este resultado pode ser demonstrado facilmente, por meio da aplicação do conceito de *densidade* (Eq.1), e pela definição de *densidade relativa* (Eq.2).

#### Cuidados preliminares:

- Não toque o picnômetro com os dedos (proteja-os com papel absorvente).
- Eliminar cuidadosamente as bolhas de ar que se aderem à superfície interna do picnômetro.
- Lavar muito bem o picnômetro na troca de líquidos, usando na última etapa da lavagem (sempre que possível) o líquido da pesagem seguinte.
- Secar o picnômetro externamente, evitando tocar na parte superior do mesmo (tampa).
- Anote a temperatura de trabalho.

### 3- Objetivos

Abordar o conceito geral de *densidade* e desenvolver uma técnica para medir densidade de líquidos, utilizando o método dos picnômetros.

### 4- Parte Experimental

#### A- Calibração do volume do picnômetro.

Pese o picnômetro vazio em balança analítica. Encha o picnômetro com água (conforme instruções dadas na aula), mantenha o picnômetro no banho por cerca de 10 minutos a 25°C, e a seguir enxugue a parte externa e determine a massa do mesmo com a água. Use a densidade da água para determinar o volume do picnômetro.

**Tabela 4.1** - Densidade absoluta da água<sup>1</sup>

T/ °C	d/(g cm <sup>-3</sup> )	T/ °C	d/(g cm <sup>-3</sup> )
10	0,999700	20	0,998203
11	0,999605	21	0,997992
12	0,999498	22	0,997770
13	0,999377	23	0,997538
14	0,999244	24	0,997296
15	0,999099	25	0,997044
16	0,998943	26	0,996783
17	0,998774	27	0,996512
18	0,998595	28	0,996232
19	0,998405	29	0,995944

## B- Medidas da densidade de líquidos

### Determinação da densidade do etanol e butanol:

- Lave três vezes o picnômetro com um pequeno volume do líquido cuja densidade será determinada (etanol e butanol) para remover os resíduos de água do seu interior.
- Em seguida encha o picnômetro com o solvente termostatizado. Mantenha o picnômetro no banho por cerca de 10 minutos. Adicione o álcool (sugestão: ao encher o frasco com álcool, tome cuidado para não haver a formação de bolhas, pois isto acarretaria erros nos resultados) e coloque a tampa de maneira que o excesso de líquido escorra pelo capilar. Com um pano ou papel poroso, enxugue o líquido presente na parte externa do picnômetro.
- Pese o picnômetro (contendo o líquido) em uma balança analítica. Repita a pesagem mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. Utilize um pedaço de papel para carregar o picnômetro.
- Meça a temperatura do líquido.
- Complete a Tabela 4.2. A diferença entre essa massa e a massa do picnômetro vazio permitirá determinar a massa do álcool. Como o volume do álcool corresponde ao volume do picnômetro, determinado durante a calibração, a densidade do álcool poderá ser facilmente determinada.
- Repita o mesmo procedimento para o outro álcool.

**Tabela 4.2** - Resultados referentes aos álcoois.

Grandeza	Resultado (etanol)	Resultado (butanol)
Massa picnômetro vazio		
Massa (picnômetro + álcool)		
Massa do álcool		
Volume de álcool		
Densidade do álcool		

## C- Medidas da densidade de sólidos

- Lave o picnômetro com álcool.
- Adicione o estanho. Coloque água destilada até aproximadamente metade do volume do picnômetro e mergulhe-o em um béquer contendo água destilada em ebulição para remover as bolhas de ar que ficaram aderidas na superfície do sólido.
- Deixe o picnômetro em um banho termostatizado durante 10 minutos.
- Retire o picnômetro do banho, preencha-o com água destilada. É importante tomar cuidado ao encher o frasco com a água, para não ocorrer formação de bolhas. Isso acarretaria erros nos resultados.
- Coloque a tampa de maneira que o excesso de água escorra pelo capilar. Com um pano ou papel poroso, enxugue o líquido presente na parte de fora do picnômetro.
- Pese novamente o picnômetro contendo (amostra + água destilada) e anote sua massa. Pese mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. Utilize um pedaço de papel para carregar o picnômetro.

- Repita a operação para a outra amostra (prego).
- Complete a Tabela 1.7 para cada uma das amostras (prego e Sn) e calcule os valores de suas densidades.

**Tabela 4.3** - Resultados referentes à determinação da densidade de sólidos.

Grandeza	Resultado (estanho)	Resultado (prego)
Massa picnômetro vazio Massa (picnômetro + amostra) Massa do amostra Massa (picnômetro+amostra+água) Massa da água Volume da água Volume da amostra Densidade da amostra		

## 5- Referências

- 1- **Baccan, N.; de Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S. e Barone, J.S.**, "Química Analítica Quantitativa Elementar", 3ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2004, p.292.
- 2- **BALL, D.W.**, **Físico-Química**, 1ª. ed., Vol. 1 e 2, Thomson Learning, 2005.
- 3- **RANGEL, R.N.**, **Práticas de Físico-Química**, 3ª. ed., Edgard Blucher, 2006.
- 4- **CASTELLAN, G.** **Fundamentos de Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.
- 5- **ATKINS, P. W.**, **PAULA, J.**, **Físico-Química**, Vol. 1, 2 e 3, LTC, 2004.
- 6- **MOORE, J.W.** **Físico-Química**, Vol.1 e 2, 4ª ed., Editora Edgard Blucher, 1976.

# EXPERIMENTO 3: MEDIDA DA TENSÃO SUPERFICIAL

## MÉTODO DO PESO DA GOTA

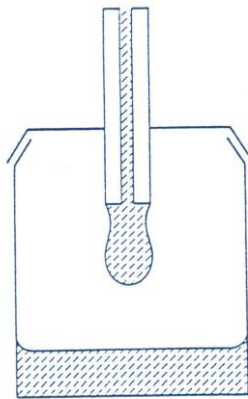
### 1- INTRODUÇÃO TEÓRICA

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a fortes forças de atração das moléculas interiores. A resultante dessas forças, cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície, atua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é dita **tensão superficial** ( $\gamma$ ).

A superfície ou interface onde a tensão existe está situada entre o líquido e seu vapor saturado no ar, normalmente a pressão atmosférica. A tensão pode também existir entre dois líquidos imiscíveis, sendo então chamada de tensão interfacial.

As dimensões da tensão superficial são força por unidade de comprimento, no sistema SI =  $\text{N.m}^{-1}$ .

Um dos métodos mais utilizados para medir a tensão superficial é o método do peso da gota. Este método, assim como todos aqueles que envolvem separação de duas superfícies, depende da suposição de que a circunferência multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém juntas as duas partes de uma coluna líquida. Quando esta força esta equilibrada pela massa da porção inferior, a gota desprende-se.



**Figura 1** – Método do peso da gota

A tensão superficial é calculada pela equação (Lei da Tate):

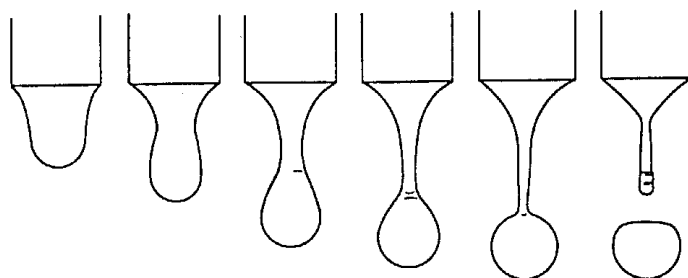
$$\gamma = \frac{m_i \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r} \quad (1)$$

onde:  $m_i$  – massa de uma gota ideal

$r$  – raio do tubo (externo se o líquido molhar o tubo)

$g$  – aceleração da gravidade

Na prática, o peso da gota obtido, é sempre menor que o peso da gota ideal. A razão disto torna-se evidente, quando o processo de formação da gota é observado mais de perto. A figura abaixo ilustra o que realmente acontece.



**Figura 2** – Fotografias de alta velocidade de uma gota caindo.

Observa-se que somente a porção mais externa da gota é que alcança a posição de instabilidade e cai. Perto de 40% do líquido que forma a gota permanece ligado ao tubo.

Para corrigir o erro causado pelo peso da gota, introduz-se na equação um fator de correção  $f$ . Assim:

$$\gamma = \frac{m_i \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f} \quad (2)$$

O fator de correção  $f$  é uma função do raio do tubo e do volume da gota. Estes valores são tabelados abaixo:

**Tabela 1:** Fator de correção para o método do peso da gota.

$r/V^{1/3}$	$f$	$r/V^{1/3}$	$f$	$r/V^{1/3}$	$f_a$
0.00	(1.0000)	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.6093	1.20	0.6535		

a= Os valores desta coluna são menos exatos que os das outras.

## 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1- Determinação do diâmetro do tubo de vidro:

O diâmetro do tubo pode ser medido utilizando-se um paquímetro ou obtido a partir da massa de uma gota de um líquido padrão, cujo valor da tensão superficial seja conhecido. A massa de uma gota de água pura a 20°C, para tubos de diferentes diâmetros, acham-se tabelados no quadro abaixo. Para temperaturas superiores ou inferiores a 20°C, mas não muito diferentes, pode-se usar a seguinte relação para calcular a massa da gota de água a 20°C.

$$\text{massa da gota a } 20^{\circ}\text{C} = \text{massa da gota na } t^{\circ}\text{C} \times \frac{\gamma_{20^{\circ}\text{C}}}{\gamma_{t^{\circ}\text{C}}}$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial da água nas respectivas temperatura.

**Tabela 2:** Massa de uma gota de água que se desprende de tubos de diferentes diâmetros

massa da gota (g)	Raio do tubo (cm)	massa da gota (g)	Raio do tubo (cm)
0.033450	0.09946	0.90467	0.31891
0.042347	0.13062	0.091620	0.32362
0.046901	0.14769	0.096392	0.34188
0.054678	0.17750	0.096918	0.34385
0.059700	0.19666	0.09868	0.35022
0.068026	0.23052	0.10623	0.37961
0.069869	0.23790	0.10966	0.39262
0.072682	0.23135	0.11161	0.39968
0.007753	0.26802	0.11957	0.42765
0.079680	0.27605	0.12522	0.44755
0.084270	0.29423	0.12575	0.44980
0.084880	0.29694	0.14142	0.50087

### 2.2-Medidas para obtenção da tensão superficial:

#### 2.2.1-Material:

- Balões volumétricos 100 mL (10 por equipe)
- Bureta 25 mL (1 por equipe)
- Vidrinho para coleta das gotas com tampa (10 por equipe)
- Balança analítica
- Solução de SDS (dodecil sulfato de sódio) estoque: 50,0mM.
- Bureta para solução estoque.

#### 2.2.2-Procedimento:

1. Preparar 10 soluções de SDS com as seguintes concentrações: 1,0 mM; 3,0mM; 5,0 mM; 7,0mM; 8,0mM; 9,0mM; 11,0mM; 15,0mM; 18,0mM; 20,0 mM.

2. Coloque o líquido na bureta de sua bancada, iniciando pela água pura e em ordem da solução **menos** concentrada a mais concentrada. **Ajuste para uma vazão de 1 gota por minuto.**
3. Recolha 10 gotas do líquido no frasco (já pesado anteriormente com a tampa). **Anote o volume e a massa correspondente às gotas recolhidas.**
4. Determinar o peso de uma gota.
5. Determinar o volume de uma gota.
6. Calcular  $r/V^{1/3}$  e obter  $f$ .
7. Calcular  $\gamma$  através da equação 2.

### 2.2.3-Precauções:

Limpeza é essencial em medidas de tensão superficial. Pequenas quantidades de impurezas afetam muito as propriedades superficiais. Portanto, limpe muito bem o material a ser usado na experiência.

Se o líquido for volátil é necessário que as gotas sejam recolhidas em recipientes fechados. Além disto, a primeira gota deverá ser tombada durante aproximadamente 5 minutos para que o recipiente fique saturado nos vapores do líquido em questão.

Neste caso, também é necessário fazer duas medidas. Uma com aproximadamente 15 gotas e outra com 5 gotas.

A diferença de peso entre as duas medidas dará o peso de uma gota livre do peso do vapor.

$$\text{Peso 15 gotas} - \text{peso 5 gotas} = \text{peso 10 gotas sem vapor}$$

## 3- QUESTIONÁRIO

1. Defina tensão superficial e tensão interfacial.
2. Dê exemplos de substâncias que aumentem a tensão superficial da água
3. Como são constituídos e como se classificam os surfactantes ? Dê exemplos
4. Desenhe uma estrutura para a micela?
5. Como agem os xampus e condicionadores?

## 4- BIBLIOGRAFIA

1. ADAMSON, A.W., **Physical Chemistry of Surfaces**, John Wiley & Sons, 4ª edição.
2. SHAWN, D.J., **Química dos colóides e de superfícies**, Editora Edgard Blucher, capítulo 4.
3. BALL, D.W., **Físico-Química**, 1ª. ed., Vol. 1 e 2, Thomson Learning, 2005.
4. RANGEL, R.N., **Práticas de Físico-Química**, 3ª. ed., Edgard Blucher, 2006.
5. ATKINS, P. W., PAULA, J., **Físico-Química**, Vol. 1, 2 e 3, LTC, 2004.
6. MOORE, J.W. **Físico-Química**, Vol.1 e 2, 4ª ed., Editora Edgard Blucher, 1976.

## EXPERIMENTO 4: VISCOSIDADE INTRÍNSECA

### 1- INTRODUÇÃO

Medidas de viscosidade intrínseca têm sido usadas para caracterização de macromoléculas desde que foi comprovada sua existência. É um dos métodos mais simples para a determinação de massa molar de polímeros, mas permite também a obtenção de informações referentes a interações polímero- solvente.

A diferença entre a viscosidade de uma solução diluída  $\eta$  e a do solvente  $\eta_0$  é uma medida da viscosidade de moléculas individuais de soluto. A relação entre esta diferença e a viscosidade do solvente fornece a viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ )

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

onde a razão entre as viscosidades da solução e do solvente ( $\eta/\eta_0$ ) é denominada viscosidade relativa. Em um viscosímetro capilar, a viscosidade do líquido é proporcional à sua densidade e ao tempo de escoamento,

$$\eta = k \rho t$$

onde  $k$  é uma constante do viscosímetro,  
 $\rho$  a densidade do líquido  
 $t$  o tempo de escoamento.

Para se determinar a viscosidade relativa, não é necessário conhecer a constante do viscosímetro, uma vez que

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{k \rho t}{k \rho_0 t_0}$$

Para uma solução diluída, podemos assumir que a densidade da solução seja da mesma ordem de grandeza da densidade do solvente e a viscosidade relativa é simplesmente a razão entre os tempos de escoamento da solução e do solvente puro. A viscosidade aumenta com a concentração de soluto e a relação  $\eta_{sp}/c$  é chamada viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ). A extrapolação de  $\eta_{red}$  para concentração zero fornece a viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , que é uma medida do volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução. A  $[\eta]$  dá informação quanto ao tamanho das macromoléculas e qualidade do solvente. A relação entre viscosidade intrínseca e massa molar é dada pela equação de Staudinger- Mark- Houwink,  $[\eta] = K M^a$ . As constantes  $K$  e  $a$  podem ser determinadas experimentalmente e constantes para um determinado sistema polímero/solvente numa determinada temperatura. Portanto, a partir da viscosidade intrínseca é possível determinar a massa molar.

A viscosidade de polímeros tem grande importância prática. Polímeros são utilizados, por exemplo, como aditivo para óleos de motores. Um bom óleo deve ter baixa viscosidade em temperaturas baixas, mas não deve ser muito fluido em temperaturas mais elevadas. Como o óleo puro se torna menos viscoso à medida que a temperatura aumenta a solução para o problema é adicionar moléculas de polímeros cuja viscosidade reduzida aumente com a temperatura.



## 2- PROCEDIMENTO

- 1) Prepare uma solução estoque do polímero a ser estudado em um solvente adequado. Por exemplo, poli(acrilamida) em água.
- 2) A partir da solução acima prepare, por diluição, 25 mL de solução de 5 concentrações diferentes (entre  $5 \times 10^{-4}$  e  $25 \times 10^{-4}$  g.mL<sup>-1</sup>).
- 3) Lave o viscosímetro capilar com HNO<sub>3</sub> concentrado e várias vezes com água destilada.
- 4) Meça o tempo de escoamento no viscosímetro para o solvente puro e as soluções na temperatura indicada pelo professor. Para a poli(acrilamida) em água, 30°C. Deixe a solução em banho termostatzado por 10 minutos antes de medir. **Utilize sempre o mesmo volume de líquido no viscosímetro.**
- 5) Calcule a viscosidade relativa e a viscosidade específica para cada solução e construa uma curva de  $\eta_{sp}/c$  em função de  $c$ .
- 6) Obtenha a massa molar média do polímero usando a equação  $[\eta] = K M^a$ . Para a poli(acrilamida) em água a 30°C, as constantes da equação de Staudinger-Mark-Houwink são:  $K = 6,31 \times 10^{-3}$  mL/g e  $a = 0,80$ .

## 3- QUESTIONÁRIO

1. Mostre numa tabela os tempos de escoamento obtidos para cada solução, indicando o desvio médio para cada medida. Inclua nesta tabela os valores correspondentes de viscosidade relativa, viscosidade específica e a razão da viscosidade específica pela concentração.
2. Determine graficamente a viscosidade intrínseca.
3. Determine a massa molar do polímero.
4. Qual seria o procedimento experimental para determinar as constantes K e a para um determinado sistema polímero/solvente?
5. Que cuidados experimentais devem ser considerados quando se determina a viscosidade intrínseca?
6. Utilize os dados da tabela a seguir para calcular a massa molar média de uma amostra de poliestireno. Os dados correspondem ao tempo de escoamento de soluções de poliestireno em benzeno em um viscosímetro de Ostwald.

Concentração (g/100mL)	0	1,8	1,2	0,85	0,49	0,16	0,09
Tempo de escoamento (s)	58	246	158	118	87	66	62

Para o poliestireno em benzeno, a equação de Mark-Houwink a esta temperatura é  $[\eta] = 6,3 \times 10^{-3}$  mL/g M<sup>0,78</sup>

## 4- REFERÊNCIAS

1. J. Brandrup e H.Immergut, editores. Polymer Handbook. JohnWiley & Sons, New York, 1975.
2. F. Daniels. Experimental Physical Chemistry. McGraw-Hill Book Co., 6ª edição. 1962, p.296-300.
3. D.P.Shoemaker e C.W.Garland.Experiments in Physical Chemistry. McGraw-Hill Kagakusha, 2ª edição, 1967, p. 278-286 .
4. F.Rodriguez . Principles of Polímer Systems, McGraw - Hill International Book Co. , 2ª. edição , 1885, p. 162- 168 .
5. K. E. Van Holde. Bioquímica Física. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 1975, cap.2 e 7.
6. D. J. Shaw. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Editora

## EXPERIMENTO 5: ISOTERMA DE ADSORÇÃO

### OBJETIVO

Estudar a adsorção do ácido acético, existente em soluções aquosas, pelo carvão em função da concentração do ácido na solução e determinar as constantes de adsorção da isoterma de Freundlich.

### MATERIAL

Erlenmeyers de 125cm<sup>3</sup>, rolhas, buretas, pipetas, funis, béqueres, papel de filtro, carvão ativado, ácido acético 0,4 mol.L<sup>-1</sup>, hidróxido de sódio, 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, fenolftaleína.

### INTRODUÇÃO

Sólidos e líquidos geralmente concentram, em suas superfícies, gases ou substâncias em solução e este fenômeno é denominado adsorção. A relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a pressão do gás ou a concentração da solução no equilíbrio, a uma dada temperatura, é denominada isoterma de adsorção. As isotermas que apresentam forma assintótica podem ser descritas por diferentes equações, sendo que uma delas é a de Freundlich, cuja relação matemática é:

$$\frac{x}{m} = Kc^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

onde x/m é a massa da substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente, e é a concentração da solução no equilíbrio, k e n são constantes características do adsorvente e do soluto, a uma dada temperatura. Tomando o logaritmo da expressão obtém-se a equação:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln c \quad (2)$$

As constantes k e n podem ser calculadas através do gráfico  $\ln (x/m)$  x  $\ln c$ . Nesta experiência será estudada a adsorção de ácido acético em soluções aquosas pelo carvão ativado. Para isso, massas definidas de carvão ativado são colocadas em contato com uma série de soluções de várias concentrações de ácido acético. Depois de estabelecido o equilíbrio, as soluções são filtradas e os líquidos obtidos são analisados para se determinar o grau de adsorção. A quantidade adsorvida em cada caso é calculada a partir das quantidades do soluto nas soluções inicial e final.

### PROCEDIMENTO

01- Colocar, com um auxílio de buretas, em seis erlenmeyers numerados e contendo cada um 5g de carvão ativado e pulverizado, os seguintes volumes de ácido acético e água.

Frasco	Volume de ácido acético / cm <sup>3</sup>	Volume de água / cm <sup>3</sup>
1	50.0	-
2	35.0	15.0
3	25.0	25.0
4	15.0	35.0
5	10.0	40.0
6	8.0	42.0

02- Arrolhar os frascos e agitar cada mistura durante 8 a 10 minutos, tendo o cuidado de mantê-las à temperatura ambiente, evitando aquecê-las com as mãos.

03- Filtrar as soluções para erlenmeyers numerados.

04- Tomar 10 cm<sup>3</sup> do filtrado do frasco de nº 1 e titular com hidróxido de sódio, usando como indicador a fenolftaleína.

05- Titular também os outros filtrados: 10 cm<sup>3</sup> do frasco 2, e 15 cm<sup>3</sup> dos frascos 3,4,5 e 6.

OBSERVAÇÃO: As alíquotas provenientes dos frascos 5 e 6 serão tituladas com a solução de hidróxido de sódio mais diluída.

## UTILIZAÇÃO DOS DADOS

Calculam-se as concentrações, em g/L, do ácido acético (massa molar 60 g mol<sup>-1</sup>) nas soluções do item (a) que foram adicionadas sobre o carvão, consideradas iniciais, e nas soluções obtidas por filtração, depois de atingido o equilíbrio. A partir destes dados, calcula-se a quantidade,  $x$ , de ácido acético adsorvido de 50 cm<sup>3</sup> de cada solução em contato com 5g de carvão ( $m$ ) e, portanto, a razão  $x/m$ . Com os valores de  $x/m$  e as concentrações de equilíbrio,  $c$ , constroem-se os gráficos,  $x/m$  versus  $c$ , e  $\ln(x/m)$  versus  $\ln c$ . No primeiro traça-se a curva de adsorção e, com o segundo, calculam-se as constantes  $k$  e  $n$ .

## 6- QUESTIONÁRIO

1. Discuta os valores de  $K$  e  $n$  calculados.
2. Faça um gráfico de  $x/m$  versus  $c$  e discuta a sua forma em relação a concentração do ácido.
3. Explique o mecanismo responsável pela adsorção.
4. Quais os fatores que podem influenciar a adsorção.
5. Discuta algumas aplicações gerais da adsorção.
6. A adsorção do ácido acético em carvão vegetal, é uma adsorção química ou física? Por quê? Segundo sua resposta, foi válido usar a isoterma de Freundlich neste experimento?

## 7- BIBLIOGRAFIA

1. Shaw, D. J. . Introdução a Química dos Colóides e Superfícies. Tradução Juergen H. Maar. São Paulo Edgar Blucher, 1975. 4<sup>a</sup> Edição em inglês, 1992.
2. Hunter, R. J. Introduction to a Modern Colloid Science, Oxford University Press, 1993.
3. Atkins, P. W. Phisycal Chemistry. Oxford University Press, 1990.

## EXPERIMENTO 6: DETERMINAÇÃO DE FUNÇÕES TERMODINÂMICAS: ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Nesta prática iremos determinar as trocas de energia na forma de calor envolvidas em processos químicos e físicos. Estas experiências serão realizadas em um calorímetro adiabático e determinaremos algumas funções termodinâmicas, tais como: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

### 1. Determinação da capacidade equivalente do calorímetro, $C_{\text{calorímetro}}$

Colocar 50 mL de água destilada no calorímetro e anotar a temperatura inicial ( $T_1$ )  
Aquecer 50 mL de água destilada até atingir a temperatura  $T_2 = 40^\circ\text{C}$ . Esta temperatura deve permanecer constante. Introduzir rapidamente a água destilada aquecida no calorímetro

Agitar bem e anotar a temperatura de equilíbrio ( $T_3$ )

Determinar a capacidade do calorímetro ( $C_{\text{calorímetro}}$ ) a partir da relação:

$Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{recebido}}$  onde  $Q = C\Delta T$  e  $C = m c$ ,  $c$  = calor específico e  $m$  = massa

$$50 (T_2 - T_3) = C_{\text{calorímetro}} (T_3 - T_1) + 50 (T_3 - T_1)$$

Geralmente, a capacidade calorífica do calorímetro é expressa em relação a massa de água. Esta consideração é correta? Por que?

### 2. Determinação da entalpia de dissolução do NaOH

Adicionar 100 mL de água num calorímetro e anotar a temperatura  $T_1$ , em seguida, introduzir no calorímetro NaOH agitar bem. Medir a variação da temperatura com o tempo. A temperatura deve atingir o estado de equilíbrio ( $T_2$ ). O calor desenvolvido no caso é a entalpia de dissolução e será igual à:

$$C_{\text{EQUIVALENTE}} (T_2 - T_1) = \Delta H, \quad \text{onde } C_{\text{EQUIVALENTE}} = C_{\text{calorímetro}} + C_{\text{H}_2\text{O}}$$

Determine o calor de dissolução para as seguintes massas de NaOH:

0,5 g, 1,0 g, 2,0 g, 3,0 g, 4,0 g e 5,0 g. Calcule a entalpia de dissolução, a entropia e energia livre em J/mol e faça um gráfico destas funções de estado em função da quantidade de matéria de NaOH.

### 3. Determinação da entalpia, entropia e energia livre de neutralização de ácidos

3.1. Preparar 100 mL de NaOH 0,5 mol/L. Retire uma alíquota de 50 mL e introduza no calorímetro. Medir a temperatura  $T_1$ . Preparar 50 mL de uma solução 0,5 mol/L de HCl. Anotar a temperatura da solução  $T_2$ . Quando as temperaturas  $T_2 = T_1$ , introduzir a solução de HCl no calorímetro. Homogeneizar e medir a variação da temperatura de 0 em 10 segundos até atingir o equilíbrio,  $T_3$ .

3.2. Coloque 50 mL de NaOH 0,5 mol/L no calorímetro e anote a temperatura  $T_1$ . Preparar 50 mL de uma solução 0,5 mol/L de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Anotar a temperatura da solução  $T_2$ . Quando a temperatura  $T_2 = T_1$ , introduzir a solução de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no calorímetro. Homogeneizar e medir a variação da temperatura de 10 em 10 segundos até atingir o equilíbrio.

### 4- Referências

- 1- **Baccan, N.; de Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S. e Barone, J.S.**, "Química Analítica Quantitativa Elementar", 3ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2004, p.292.
- 2- **BALL, D.W.**, **Físico-Química**, 1ª. ed., Vol. 1 e 2, Thomson Learning, 2005.
- 3- **RANGEL, R.N.**, **Práticas de Físico-Química**, 3ª. ed., Edgard Blucher, 2006.
- 4- **CASTELLAN, G.** **Fundamentos de Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.
- 5- **ATKINS, P. W.**, **PAULA, J.**, **Físico-Química**, Vol. 1, 2 e 3, LTC, 2004.
- 6- **MOORE, J.W.** **Físico-Química**, Vol.1 e 2, 4ª ed., Editora Edgard Blucher, 1976.

## EXPERIMENTO 7 - EQUILÍBRIO DE FASES

Fase é uma palavra de origem grega que representa aparência. Assim, o número de fases em um sistema é tradicionalmente associado ao número de sistemas com diferente aparência que coexistem em uma determinada condição. Uma ou mais fases podem estar em equilíbrio em sistemas de um ou mais componentes, e a identificação do tipo de sistema que é esperado em certa condição é de grande importância para processos industriais. Uma maneira concisa de representar estas informações é através do que se chama diagrama de fases. Nestes gráficos, representa-se o número e tipo de fases em equilíbrio em um certo sistema, em função de parâmetros chamados variáveis intensivas

O estudo de equilíbrio de fase deve muito a contribuição de J.W. Gibbs, que enunciou uma regra em que se baseia toda a determinação de diagramas de fase. Enuncie e explique esta regra, aplicando-a a um diagrama de fase de sua escolha.

Este experimento versará sobre a determinação de dois diagramas de fase e da discussão das informações que podem ser obtidas a partir dele. Os sistemas a serem estudados, um binário e outro ternário, encontram-se descritos em mais detalhes a seguir. Ao término dos experimentos, espera-se que o aluno tenha clareza sobre os seguintes conceitos: condição de equilíbrio em sistemas de mais de uma fase, construção e interpretação de diagramas de fase, regra das fases de Gibbs, significado de graus de liberdade em equilíbrio de fases, utilização da regra da alavanca, entre outros.

Metodologia

### 1. Determinação do Equilíbrio Líquido-Líquido em um Sistema Binário

Neste experimento, determinaremos a curva de miscibilidade de uma mistura de fenol com água, em função da temperatura.

**ATENÇÃO** : tome muito cuidado com o manuseio do fenol, pois este é extremamente cáustico. É obrigatório o uso de luvas e óculos durante este experimento. Em caso de contato com o fenol, lave o local imediatamente com bastante água.

O diagrama de fases do fenol será obtido a partir da preparação de misturas com diferentes composições e da determinação da temperatura de miscibilidade de cada composição. Primeiramente, adicione 4 g de fenol a um tubo de ensaio (as massas devem ser anotadas com o valor exato). Adicione, sucessivamente, água até os seguintes volumes finais (utilize uma bureta, a massa de água adicionada será obtida a partir de sua densidade): 2; 3; 4 e 6 mL. Para cada composição, aqueça o tubo em um banho-maria até que a solução esteja homogênea (sugere-se que este banho seja mantido em torno de 70-80 °C). Remova o tubo do banho e, com um termômetro mergulhado no tubo (que pode ajudar na sua homogeneização), meça a temperatura em que se inicia a turvação. Repita esta medida pelo menos mais uma vez, obtendo resultados que devem ser ter diferenças menores que 1 °C.

Em outro tubo de ensaio, repita os procedimentos acima partindo de 1 g de fenol e adicionando água até: 2; 3; 4 e 5 mL. Repita a operação em outro tubo, agora utilizando 0,5 g de fenol e adicionando água até: 3; 3,5 e 5 mL.

Represente o diagrama de fases graficando a temperatura média de homogeneização (indique também a incerteza destas medidas) em função da composição da mistura (em termos de fração mássica).

Questões para serem respondidas no relatório:

- i) qual a temperatura crítica do sistema fenol/água? Este é do tipo TCS ou TCI (discuta o que isto representa em termos das interações intermoleculares).
- ii) Com base no diagrama obtido, caracterize o sistema composto por 4 g de fenol e 6 g de água, na temperatura de 50 °C (número de fases e a sua composição e quantidade).

## 2. Determinação do Equilíbrio Líquido-Líquido em um Sistema Ternário

O sistema estudado neste experimento será a mistura de água + ácido acético + clorofórmio. A representação usual para o diagrama de fases de um sistema ternário usa gráficos triangulares.

Prepare as misturas indicadas na Tabela 1, adicionando o componente indicado como “a determinar” com o auxílio de uma bureta até a visualização de turvação permanente (sinal de transição para região de duas fases). Os volumes exatos adicionados de cada componente devem ser anotados. Registre também a temperatura no início e fim do experimento.

**Tabela 1.** Misturas preparadas para determinação do diagrama de fases.

	Vol. Água/mL	Vol. HAc/mL	Vol. CHCl <sub>3</sub> /mL
1	24	16	Determinar
2	8	12	Determinar
3	5	15	Determinar
4	1	9	Determinar
5	Determinar	4	36
6	Determinar	5	15
7	Determinar	8	12
8	Determinar	12	8

Preparar duas das misturas indicadas na Tabela 2 (evitem repetir as mesmas escolhas em todos os grupos). Espera-se até que a separação das fases tenha-se completado e retirem-se alíquotas de 5 mL de cada fase (retire pelo menos duas alíquotas de cada fase, tendo cuidado para evitar que estas se misturem). Estas alíquotas devem ser pesadas. Titule cada uma destas alíquotas com a solução de NaOH (1,0 mol/L) padronizada que está disponível (use fenolftaleína como indicador), e determine a quantidade de ácido acético em cada fase.

**Tabela 2.** Sistemas sugeridos para determinação da composição das fases em equilíbrio.

	Vol. Água/mL	Vol. HAc/mL	Vol. CHCl <sub>3</sub> /mL
1	18	4	18
2	14	8	18
3	10	12	18
4	6	16	18

**ATENÇÃO :** todos os procedimentos devem ser realizados em capela, devido à utilização de ácido acético glacial e clorofórmio.

Relatório

- i) apresente o diagrama de fases para este sistema ternário, inclusive com as linhas de amarração determinadas.
- ii) Aplique a regra das fases nas diferentes regiões do diagrama de fases.
- iii) Calcule a massa das fases em equilíbrio nos dois sistemas escolhidos da Tabela 2.
- iv) Discuta algumas propriedades deste sistema (miscibilidades parciais, interações entre componentes, inclinação das linhas de amarração).

### 3. DISTRIBUIÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA ENTRE DOIS LÍQUIDOS IMISCÍVEIS

#### OBJETIVO

Determinar a partição do ácido benzóico entre água e cicloexano e estimar o grau de associação molecular deste ácido na fase orgânica.

#### MATERIAIS

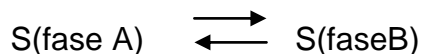
Funis de separação, buretas, provetas, erlenmeyers, ácido Benzóico, cicloexano, água destilada, solução  $0,025\text{molL}^{-1}$  de hidróxido de sódio, solução alcoólica de fenolftaleína.

#### INTRODUÇÃO

Uma propriedade advinda da formação de solução, está na partição de um soluto entre dois líquidos imiscíveis. Esta situação pode ser utilizada para determinar a variação do potencial químico.

Neste tipo de experimento, atinge-se, após a devida agitação e mantidas constantes as condições de temperatura e pressão, o equilíbrio entre uma substância, o soluto, distribuída entre duas fases  $\mu_{\text{solute}}(\text{fase1}) = \mu_{\text{solute}}(\text{fase2})$ . Esse tratamento origina a “Lei de Distribuição de Nernst”, a qual, entre outros aspectos, prevê e possibilita quantificar o grau de associação de moléculas do soluto em um dos solventes empregados.

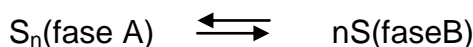
Pode-se ilustrar a distribuição do soluto entre dois líquidos imiscíveis, considerando-se uma mistura de dois líquidos, A e B (cuja solubilidade mútua é ou pode ser considerada desprezível), à qual adiciona-se o soluto S, isto é:



$$\text{No equilíbrio, } K = \frac{a_s(\text{fase B})}{a_s(\text{fase A})} \quad \text{ou} \quad K = \frac{C_s(\text{fase B})}{C_s(\text{fase A})}$$

Esta última expressão é válida apenas para soluções diluídas.

Porem, caso as moléculas do soluto sofram algum tipo de associação em um dos solventes (o solvente A, por conveniência da demonstração que se segue), a representação da transformação passa a ser:



$$\text{Levando a } K = \frac{C_s^n(\text{fase B})}{C_{nS}(\text{fase A})}$$



Utilizando-se devidamente esta equação na forma logarítmica:

$$\ln C_s(\text{fase A}) = -\ln K + n \ln C_s(\text{fase B})$$

O valor da constante de equilíbrio/coeficiente de partição K poderá ser obtido a partir do coeficiente linear, e o do grau de associação n, a partir do coeficiente angular da reta gerada ao se plotar o logaritmo da concentração do soluto em uma fase, contra o logaritmo da concentração do mesmo soluto na outra fase, em equilíbrio com a primeira.

## PROCEDIMENTO

Colocar, em 6 funis de separação limpos, secos e numerados, 25,0cm<sup>3</sup> de água destilada e 25,0cm<sup>3</sup> de cicloexano.

Adicionar, respectivamente, cerca de 0,50; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30g de ácido benzóico nos funis numerados. Tampar e agita-los durante 5 a 8 minutos, tendo o cuidado para não aquecer o sistema pelo contato com a mão.,

Deixe os funis em repouso até que as fases se separem completamente.

Transferir a camada inferior, fase aquosa, de cada funil para um béquer. Desprezar a mistura da zona da interface e conservar a fase orgânica no funil.

Transferir, com o auxílio de uma pipeta, três alíquotas de 5,0cm<sup>3</sup> da fase aquosa, para três erlenmeyers devidamente rotulados.

Adicionar cerca de 25,0cm<sup>3</sup> de água destilada e duas ou três gotas de solução alcoólica de fenolfitaleína em cada erlenmeyer. Titular a solução com NaOH 0,025molL<sup>-1</sup>, anotando o volume de hidróxido gasto para ocorrer a virada.

Transferir a fase orgânica do funil de separação para um béquer.

Transferir 3 alíquotas de 2,0cm<sup>3</sup> da fase orgânica para 3 erlenmeyers.

Proceder como descrito no item (6).

## UTILIZAÇÃO DOS DADOS

Com os valores médios dos volumes de hidróxido gastos nas titulações, calcular as concentrações [c] do ácido benzóico nas fases aquosas (A) e orgânica (B).

Tabela 1

		Fase orgânica (B)					Fase aquosa (A)						
		Volume NaOH / cm <sup>3</sup>				C <sub>ac</sub> /molL <sup>-1</sup>	Volume NaOH / cm <sup>3</sup>				C <sub>ac</sub> /molL <sup>-1</sup>		
Grupo	M <sub>ac</sub> / g	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	$\bar{V}$			V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>		$\bar{V}$	

## 3- Referências

- 1- BALL, D.W., Físico-Química, 1<sup>a</sup>. ed., Vol. 1 e 2, Thomson Learning, 2005.
- 2- RANGEL, R.N., Práticas de Físico-Química, 3<sup>a</sup>. ed., Edgard Blucher, 2006.
- 3- CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.
- 4- ATKINS, P. W., PAULA, J., Físico-Química, Vol. 1, 2 e 3, LTC, 2004.

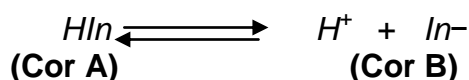
## EXPERIÊNCIA 08 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DE UM INDICADOR POR ESPECTROFOTOMETRIA.

### Objetivos:

Analisar o comportamento de indicadores na presença de soluções de pH variados. Utilizar um espectrofotômetro para determinar a constante de dissociação de um indicador.

### 1. Teoria

Denomina-se indicador (  $HIn$  ) uma substância cuja cor depende do pH do meio. Geralmente caracteriza-se por ser um base ou ácido orgânico fraco, que se ioniza na forma:



A constante de ionização ( $K$ ) do indicador é dada por:

$$K = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad (1) \quad \text{ou} \quad pH = pK - \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Segundo o princípio de Le Chatelier-Braun, pode-se concluir que, se o indicador se encontra em soluções de pH's abaixo do  $pK_{In}$ , sua cor será a da forma não ionizada  $HIn$  (**Cor A**) e se acima do  $pK_{In}$ , será da forma ionizada  $In^-$  (**Cor B**). Isto quer dizer que fazendo-se várias soluções de concentração conhecida a diferentes pH's tem-se uma escala de cores que vai da **cor A** até a **cor B**. Assim tendo-se soluções de pH conhecido será possível conhecer suas cores.

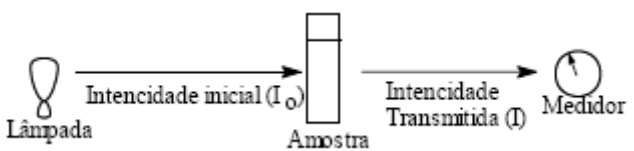
Tabela 1: Exemplo de indicadores cujo pH de viragem é conhecido\*.

Indicadores	$pK_{In}$	Faixa de viragem		Cor A	Cor B
				Transição de Cor	
Alaranjado de metila	3,7	2,9	4,6	Vermelho	Alaranjado
Azul de bromofenol	4,1	2,8	4,6	Amarelo	Azul
Vermelho de metila	5,0	4,2	6,3	Vermelho	Amarelo
Bromocresol púrpura	6,1	5,2	6,8	Amarelo	Púrpura
Azul de bromotimol	7,1	6,0	7,6	Amarelo	Azul
Vermelho de cresol (básico)	8,2	7,2	8,8	Amarelo	Vermelho
Púrpura de cresol	8,3	7,4	9,0	Amarelo	Púrpura
Fenofaleína	9,6	8,3	10,0	Incolor	Rosa

\*Voguel *Análise química quantitativa* 5<sup>o</sup> Ed.

Em função de suas cores, a constante de dissociação dos indicadores pode ser estudada utilizando-se um aparelho chamado de espectrofotômetro na região da luz visível. A teoria baseia-se no fato de que um feixe de luz de intensidade inicial  $I_0$  ao atravessar uma solução líquida pode ser absorvido em parte por uma substância, de tal modo que sua intensidade transmitida será  $I$ . A variação da intensidade é função da natureza da solução e depende do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ,  $Lmol^{-1}cm^{-1}$ ), do

caminho ótico (**b**, cm) e da concentração da solução (**c**, molL<sup>-1</sup>). A relação entre *I* e *I*<sub>0</sub> é dada pela equação de Lambert-Beer equação 2.

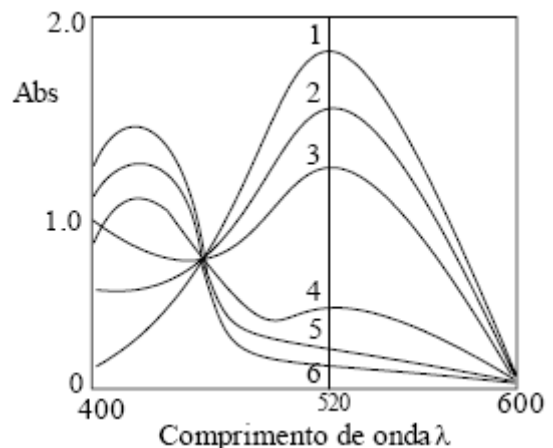
$$-\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot b \cdot C = A \quad (2)$$


O fator  $-\log(I/I_0) = A$  é a *absorbância* a um comprimento de onda particular que depende da substância (indicador). Para a dissociação de um indicador as concentrações das espécies presentes podem ser relacionadas com a absorbância através das relações 3 e 4:

$$[In^-] = (A) - (A_{Hin}) \quad \text{e} \quad [Hin] = (A_{In^-}) - (A) \quad (3) \quad (4)$$

Desta forma, substituindo na equação 1 tem-se;

$$pK = pH - \log \left( \frac{(A) - (A_{Hin})}{(A_{In^-}) - (A)} \right) \quad (5)$$

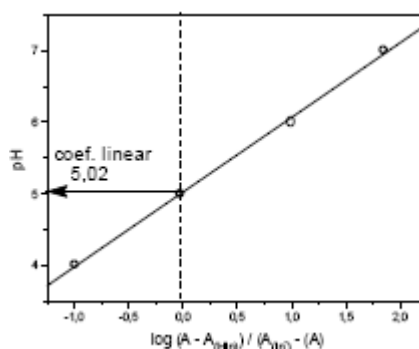


**Fig-2- Espectros de Hin em sol. Tampões de diferentes pH.**

Conhecendo-se as absorbâncias (*A*, *A*<sub>Hin</sub> e *A*<sub>In<sup>-</sup></sub>) a vários pH's, pode-se determinar o valor de pK e do K usando a equação 5. Conforme figura 2, a absorbância *A*<sub>Hin</sub> corresponde a curva 1 e a Absorbância *A*<sub>In<sup>-</sup></sub> corresponde a curva 6. As outras curvas são as absorbâncias (*A*) das outras amostras. Desta forma determina-se 4 valores de pK cuja média será o valor experimental do pK da experiência.

Outra forma de calcular o pK é através de um gráfico de pH versus  $\log \left( \frac{A - A_{Hin}}{A_{In^-} - A} \right)$

Neste caso o coeficiente linear será o pK.



## 2. Material

- 2 buretas de 10 mL; 1 pipeta graduada de 0,2 mL
- 1 pipeta volumétrica de 5 mL
- 1 béquer de 250 mL, 2 de 50 mL
- 12 tubos de ensaio médios
- 100 mL de fosfato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.x H<sub>2</sub>O)
- 100 mL de ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

## 3. Procedimento experimental

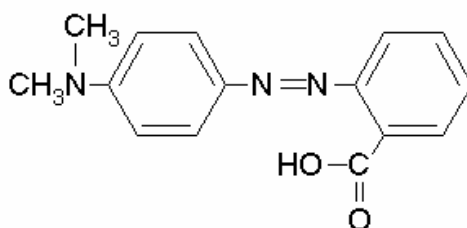


Figura 3- Indicador vermelho de metila

1. (**Parte 1**) Prepare 15 mL de solução tampão (*série McIlvaine*) conforme tabela 2, em 6 tubos de ensaio numerados de 1 a 6.

Tabela 2: Série McIlvaine obtido pela mistura de hidrogênio fosfatodissódico e ácido cítrico.

Sol. N <sup>o</sup>	PH teórico	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 0,2M	Ácido Cítrico ; 0,1 M	Volume final
01	3,0	3,09 mL	11,91 mL	15 mL
02	4,0	5,79 mL	9,21 mL	15 mL
03	5,0	7,73 mL	7,27 mL	15 mL
04	6,0	9,48 mL	5,52 mL	15 mL
05	7,0	12,36 mL	2,64 mL	15 mL
06	8,0	14,60 mL	0,41 mL	15 mL

**OBS: Os volumes devem ser medidos com precisão.**

2. Transfira 5 mL (pipeta volumétrica) das sol. de cada tubo para uma nova série de 6 tubos numerados, reserve-os para executar a parte 2.

3. Calibre o pH-metro com padrões de pH 7,0 e 4,0 e meça o pH das soluções da 1ª série de 6 tubos (**complete os dados da tabela 3**), em seguida adicione uma gota de cada indicador conforme Tabela 3, de acordo com o pH respectivo.

4. **Parte 2-** Adicionar 0,2 mL de Vermelho de Metila **diluído** a cada tubo contendo os 5 mL das soluções da 2ª série de 6 tubos de ensaio.

5. Meça as absorbâncias (A) de cada solução contendo os 0,2 mL de vermelho de metila diluído (2ª série) variando o comprimento de onda de 400 nm a 600 nm.

Assuma que o valor da absorbância em pH=3 corresponde a  $A_{HIn}$  e em pH=8 a  $A_{In^-}$ .

Tabela 3: Determinação do pH aparente

Serie McIlvaine	Indicador	Coloração da Solução	pH Medido
pH 3,0	Alaranjado de metila		
pH 4,0	Vermelho do congo		
pH 5,0	Vermelho de metila		
pH 6,0	Bromocresol púrpura		
pH 7,0	Azul de bromotimol		
pH 8,0	Vermelho de fenol		

#### 4. Questionário e cálculos

1. Com os dados de absorbância extraídos dos espectros, determine pK e a constante de dissociação (K) do indicador utilizando a equação 5 (Figura 2). Obs: Os valores de absorbância para os cálculos deverão ser obtidos do gráfico em 520 nm (aproximadamente). A constante de dissociação corresponde a média aritmética dos quatro valores encontrados.
2. Faça um gráfico conforme figura 3 e calcule o pK. Compare o pK do indicador calculado algebricamente (questão 1) e através do gráfico, discuta os resultados.
3. Obtenha na literatura o valor teórico do pK do indicador e calcule o erro experimental.
4. É possível observar a existência de ponto isobéstico nos espectros de absorbância que você obteve? O que é ponto isobéstico? Quando isto acontece?
5. O que são espectros de absorção? Explique.
6. Que tipo de moléculas apresenta absorção no ultravioleta e/ou no visível?

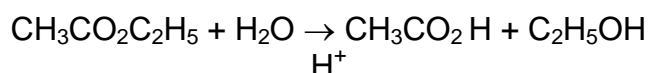
#### 5. Referências

1. Garret Morris, Físico-Química para Biólogos.
2. N. Baccan, J.C. de Andrade, E.S. Godinho e J.S. Barone, Química Analítica Quantitativa Elementar. 2ª Ed. 1992.
3. Vogel, Análise Química Quantitativa, 5ª Ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., R.J., 1992.
5. H. D. Crockford, J. W. Nowell, "Laboratory Manual of Physical Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1976.
6. R. Chang, Physical Chem. Whit Appl. To Biol. Systems. 2ª Ed. 1981.

## EXPERIÊNCIA 9- INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO

### 1- INTRODUÇÃO

A determinação da constante de velocidade de decomposição do acetato de etila em meio ácido pode ser descrita como:



A reação de decomposição do acetato de etila catalisada por ácidos é uma reação de pseudoprimeira ordem e depende da concentração do éster. Por ser uma reação de pseudoprimeira ordem obedece à relação:

$$\log (a_0 - x) = \log a_0 - K_v t/2,303$$

onde  $a_0$  é a concentração no tempo igual a 0 e  $(a_0 - x)$  é a concentração num tempo  $t$ .

Na determinação da constante de velocidade pelo método de extração de amostras, a concentração inicial do éster ( $a_0$ ) é proporcional a  $V_\infty - V_0$ , onde  $V_\infty$  é o volume de NaOH gasto no tempo final da reação e  $V_0$  é o volume de NaOH gasto no tempo zero, apenas para determinar a quantidade de HCl adicionada. A concentração  $(a_0 - x)$  é equivalente a  $V_\infty - V_t$ , onde  $V_t$  é o volume de NaOH gasto num tempo  $t$  qualquer. A equação acima pode ser reescrita como:

$$\log (V_\infty - V_t) = \log (V_\infty - V_0) - K_v t/2,303$$

A constante de velocidade pode ser calculada através do coeficiente angular da representação de  $\log (V_\infty - V_t)$  em função de  $t$ .

A constante de velocidade da reação depende da frequência de colisões, da energia de ativação e da temperatura. A equação que relaciona estes parâmetros foi proposta por Arrhenius e é dada por:

$$K_v = A \exp (-E_{AT}/RT)$$

A é uma constante denominada de fator de frequência,  $E_{AT}$  é a energia de ativação e  $T$  a temperatura

$$\log K_v = \log A - E_{AT}/RT$$

Conhecendo-se o valor da constante de velocidade em duas temperaturas é possível determinar a energia de ativação:

$$\log [K_{v,2}/K_{v,1}] = -E_{AT}/2,303R [1/T_2 - 1/T_1]$$

## 2 - EXPERIMENTAL

1. Preparar 500 mL de uma solução de NaOH 0,25 mol/L. Retirar três alíquotas de 10 mL cada e padronizar com hidrogênio ftalato de potássio ou biftalato de potássio. Secar biftalato de potássio (padrão primário) em estufa a 110 °C por 1 a 2 h. Resfriar em dessecador. Como indicador utilizar fenolftaleína.
2. Preparar 250 mL de HCl 1,0 mol/L. Retirar 5,0 mL desta solução e titular com NaOH 0,25 mol/L padronizado. Como indicador utilizar fenolftaleína. Determine  $V_0$ .
3. Preparar um banho de gelo e em cada um deles coloque um erlenmeyer

### Parte I: Determinação da constante de velocidade a 25 °C

- 1.1. Num erlenmeyer colocar 100 mL de HCl 1,0 mol/L e 5,0 mL de acetato de etila concentrado. Homogeneizar bem a solução. Manter a temperatura constante.
- 1.2. Decorridos 25, 40, 55, 70, 85, 100 minutos retirar uma alíquota contendo 5,0 mL da solução reacional, colocar no erlenmeyer introduzido no banho de gelo e titular com NaOH 0,25 mol/L. Como indicador utilizar fenolftaleína. Isto permitirá medir o volume de ácido acético liberado num tempo qualquer ( $V_t$ ).
- 1.3. Decorridos 180 minutos da reação retirar uma alíquota de 5,0 mL e determinar  $V_\infty$

### Parte II: Determinação da constante de velocidade a 40 °C

- 2.1. Num erlenmeyer colocar 100 mL de HCl 1,0 mol/L e 5,0 mL de acetato de etila concentrado. Homogeneizar bem a solução. Manter a temperatura de 40 °C
- 2.2. Decorridos 25, 40, 55, 70, 85, 100 minutos retirar uma alíquota contendo 5,0 mL da solução reacional, colocar no erlenmeyer introduzido no banho de gelo e titular com NaOH 0,25 mol/L. Como indicador utilizar fenolftaleína. Isto permitirá medir o volume de ácido acético liberado num tempo qualquer ( $V_t$ ).
- 2.3. Decorridos 180 minutos da reação retirar uma alíquota de 5,0 mL e determinar  $V_\infty$

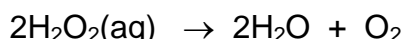
## EXPERIÊNCIA 10: CINÉTICA DE REAÇÕES ENZIMÁTICAS

**Objetivo:** Estudar reações catalisadas por enzimas.

Usar espectrofotômetro para acompanhar um processo cinético.

### 1- INTRODUÇÃO

Enzimas são proteínas que catalisam reações químicas com uma eficiência formidável. A enzima catalase, por exemplo, que catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio segundo a reação:



São catalisadores tão eficientes que uma simples molécula da enzima pode decompor milhões de moléculas de peróxido de hidrogênio por minuto, correspondendo a um aumento da velocidade da reação de  $10^7$  a  $10^8$  vezes.

A região da molécula onde a enzima e o substrato interagem para formar um complexo é denominado de centro ativo. Uma das explicações para a eficiência da enzima é que o complexo enzima-substrato (ES) apresenta uma conformação bem próxima do estado de transição da reação, reduzindo desta forma a energia de ativação da reação. A reação total se processa de acordo com o esquema abaixo



onde (E) representa a enzima, (S) o substrato e (P) o produto.

Outra característica importante da enzima é a sua especificidade, cada enzima combina-se com o seu substrato bem específico ou com uns poucos bem semelhantes em estrutura, sugerindo que uma enzima e substrato encaixam-se juntos como uma chave e fechadura.

**Cinética:** Medindo a velocidade inicial ( $V_o$ ) de uma reação simples ( $\text{S} \rightarrow \text{P}$ ), quando esta é catalisada por uma dada concentração de enzima ( $E_o$ ) sob condições constantes de reação, verifica-se, que ( $V_o$ ) varia com a concentração de substrato [S]. Fazendo um gráfico de  $V_o$  versus concentração de [S], obtém-se uma curva hiperbólica retangular, (Fig. 1 ao lado), que demonstra que, em baixas conc. de [S] a velocidade inicial é diretamente proporcional à conc. [S], e que, em conc. altas de [S], a velocidade inicial é máxima ( $V_{\text{max}}$ ) e seu valor independe da conc. [S]. Desta forma a equação experimental que relaciona  $V_o$  com [S] é normalmente escrita na forma:

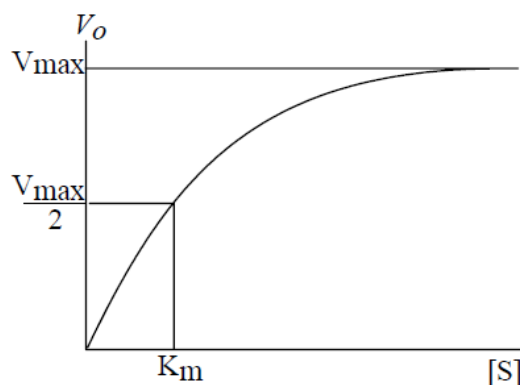


Figura 1



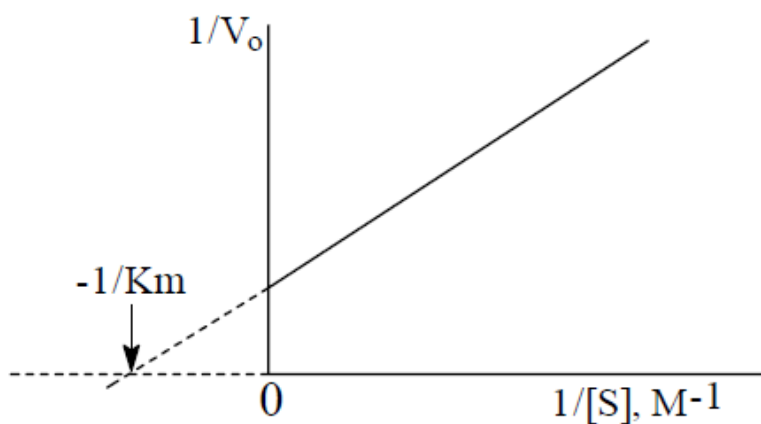
$$V_o = \frac{V_{\max} [S]}{[S] + K_m} \quad (1)$$

Esta equação é conhecida como equação de Michaelis-Menten e  $K_m$  é chamado de constante de Michaelis-Menten.

Experimentalmente, os valores de  $V_{\max}$  e  $K_m$  podem ser determinados pelo método de Lineweaver e Burk, que utiliza o fato de que o inverso da equação de uma hipérbole retangular é a equação de uma reta, portanto, o inverso da equação 1 é:

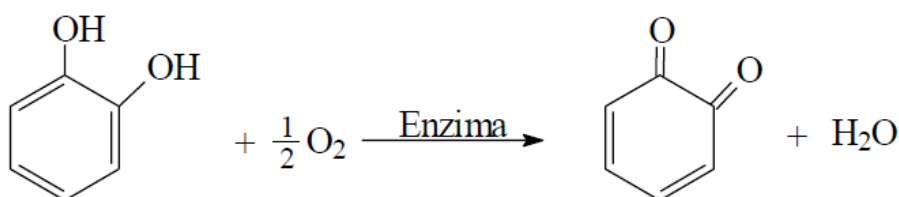
$$\frac{1}{V_o} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad (2)$$

Fazendo um gráfico de  $1/V_o$  versus  $1/[S]$ , obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é  $K_m/V_{\max}$  e o coef. linear é  $1/V_{\max}$  (Figura 2).



**Figura 2**

Nesta experiência vamos utilizar a enzima polifenoloxidase extraída da batata, na reação descrita abaixo:



Polifenoloxidase é uma enzima que pertence ao grupo das oxidoredutase. Esta enzima catalisa a remoção do hidrogênio (oxidação) do catecol passando-o para o oxigênio molecular formando água e a quinona correspondente.

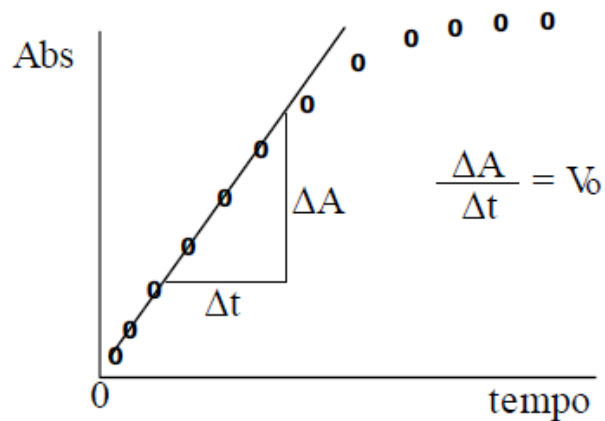
## 2- PROCEDIMENTO

1. Prepare 100 mL de catecol 0,005 M, se for necessário.
2. Prepare extrato de batata amassando meia batata. Filtre o amassado recolhendo o líquido num béquer pequeno. Você só precisa de  $\pm 1,0$  mL de extrato.
3. Ligue o termostato e coloque-o na temperatura desejada.
4. Ligue o espectrofotômetro e acerte, zero absorvância no comprimento de onda ( $\text{max}\lambda$ ) de 420nm. Para operar corretamente o aparelho siga as instruções no manual ou peça ajuda ao professor.
5. Faça quatro cinéticas com concentrações de catecol diferentes, como especificado abaixo.
  - a) Coloque 0,5 mL de catecol 0,005 M + 2,5 mL de água numa cubeta, adicione uma gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% em volume.
  - b) Coloque a cubeta no suporte de amostra do aparelho e deixe-a termostatizar por 3 minutos, acerte o zero absorvância. *Verifique se a cubeta está na posição correta.*
  - c) Agindo com rapidez adicione duas gotas de extrato de batata na cubeta, coloque a tampa na mesma e agite a solução.
  - d) Coloque a cubeta no aparelho feche-o e faça a primeira leitura de absorvância, disparando imediatamente o cronômetro.
  - e) Faça leituras de 20 em 20 segundos até aproximadamente 10 min. Ao terminar esta faça um espectro da solução como indicado no item 6.
6. Faça um espectro do produto final da reação variando o comprimento de onda de 400 nm a 530 nm, anotando o valor da absorvância a cada 10 nm. (*não precisa repetir o item 6 para as outras cinéticas*).
7. Repita o item 5 variando as quantidades de catecol 0,005 M para 0,75 mL; 1,0; 1,5 mL, sempre completando o volume final na cubeta para 3,0 mL.

**No final do experimento veja como armazenar corretamente ou tratar os resíduos químicos gerados.**

## 3- CÁLCULOS

1. Calcule as conc. de catecol usadas na experiência, ou seja a concentração final dentro da cubeta. Use esta conc. nos cálculos.
2. Calcule a velocidade inicial ( $V_0$ , coeficiente angular) para todas as cinéticas realizadas (4) fazendo um gráfico de absorvância versus tempo, (Figura 3).
3. Calcule  $K_m$  e  $V_{max}$  para a enzima, como mostrado na Figura 2.
4. Faça um gráfico com os valores obtidos no item 7, absorvância versus comprimento de onda. (baseado no espectro, justifique porque as cinéticas foram acompanhadas em 458 nm).



**Figura 3**

#### 4- QUESTIONÁRIO

1. Como podem ser definidas as enzimas? O que é substrato?
2. Que fatores podem explicar a alta eficiência das enzimas como catalisadores?
3. Qual a definição e o significado de  $K_m$  e  $V_{max}$  na reação veja as unidades ?
4. O que é inibidor enzimático, quais os tipos de inibição e os principais fatores que diminuem a atividade de uma enzima para atuar como catalisador?
5. O que acontece se você mudar o pH ou a temperatura do meio reacional e mantiver a concentração de enzima e substrato constantes. Explique.
6. Cite dois exemplos de enzimas que atuam em sistemas biológicos e explique a sua atuação.
7. As enzimas podem ser desnaturadas quando em contato com solução de surfactantes. Como isso pode ser explicado?
8. Com a ajuda da literatura, descreva sucintamente os 04 mecanismos principais através dos quais as enzimas podem acelerar uma reação: Catálise Ácido-Base; Torção de Substrato; Catálise Covalente; Diminuição da Entropia.
9. Que tipo de resíduos químicos foram gerados neste experimento e como foram tratados ou armazenados. Explique.

#### 5- BIBLIOGRAFIA

1. Físico-Química para Biólogos, J. Gareth Morris, Ed. 1972.
2. Princípios de Bioquímica, A.L. Lehninger, Editora Sarvier 1991.
3. CHANG, R., Physical-Chemistry with Applications to Biological Systems. Macmillan Publishing Co. New York, 1981.