QFL 2426 - FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL - 2018

NORMAS GERAIS

Docentes: Prof. Dra. Paola Corio (Bloco 4 Inferior)
Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos (Bloco 4 Inferior)
Prof. Dr. Roberto M. Torresi (Bloco 5 Inferior)
Prof. Dr. Romulo Ando (Bloco 4 Inferior)

Aulas Práticas: Laboratório Didático de Físico-Química (Bloco1 Superior)

Organização: De acordo ao cronograma.

Avaliação: R = Relatórios – P = Prova

MR = média aritmética dos relatórios

MP = média aritmética das provas

$$A = \frac{(2\,MR+3MP)}{5} \geq 5$$

Pretende-se, neste curso, que o aluno entre em contato com alguns métodos físico-químicos, dando-se ênfase ao entendimento dos métodos utilizados, à instrumentação e à análise dos resultados obtidos, em especial à análise das possíveis fontes e ao tratamento de erros. Durante o curso serão abordados e ilustrados, também, alguns conceitos fundamentais da Físico-Química.

O curso consta de dois ciclos de experiências que serão feitas em grupos, num sistema de rodízio. O calendário das experiências estará fixado no laboratório desde o início do semestre letivo. O aluno deverá entrar no laboratório para a prática com o completo entendimento das teorias e procedimentos envolvidos na experiência, o que será verificado pelas atividades pré-lab. Ao final da aula o grupo deverá deixar limpo todo o material utilizado.

O que será avaliado?

Atividades pós-lab (R) Cada experimento terá uma atividade pós-laboratório distinta, identificada no roteiro da prática:

- **Relatórios completos (R):** O relatório consistirá dos objetivos da experiência, deverão constar também a apresentação dos resultados obtidos no experimento e o tratamento de dados associados a eles com a sua respectiva conclusão. O relatório será em dupla e **deverá ser logo depois de finalizada a prática (máximo de 4 folhas)**.
- Gostaríamos de lembrar que todos os dados experimentais devem ser tabelados com os devidos algarismos significativos, erros e unidades. Do mesmo modo, os cálculos efetuados precisam estar acompanhados dos seus devidos erros. A discussão dos resultados, a comparação dos dados com a literatura e a bibliografia consultada também são informações importantes que deverão constar no relatório, alem das equações envolvidas e das tabelas e dos gráficos representativos dos resultados. O material para tratamento de erros será disponibilizado no site da disciplina.

Prova (P): Conhecimento mais aprofundado, cálculos, explicações e fundamentos teóricos dos experimentos realizados, assim como de extrapolações dos conceitos aplicados em outros contextos. Serão realizadas duas provas, uma no meio do curso e outra ao final do curso. As provas serão de 25 perguntas envolvendo os laboratórios desenvolvidos no ciclo e as perguntas serão de escolha múltipla.

******IMPORTANTE:**

- A reposição de um (1) laboratório será permitida somente em caso de falta justificada (morte na família, motivo de saúde e acidente).
- Está prevista uma prova substitutiva para os alunos que não tiverem comparecido a uma das duas provas, por motivo justificado, e com a devida apresentação de um comprovante de justificativa para a sua ausência.
- Esta disciplina não contempla o sistema de prova de recuperação.
- A lista de presença será passada e poderá ser assinada até meia hora após o início da aula. Após este horário, a participação no experimento não será permitida.

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

1. R. N. Rangel "Práticas de Físico-Química" 3. ed. Edgard Blücher, 2006.
2. C. W. Garland, J. W. Nibler, D. P. Shoemaker "Experiments in Physical Chemistry" 7. ed. McGraw-Hill, 2003.
3. A. M. Halpern, G. C. McBane "Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook" 3. ed. W. H. Freeman and Co., 2006.
4. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman "Experimental Physical Chemistry", McGraw-Hill, 1970.

OBRAS DE INTERESSE PARA COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

1. D.R. Lide (Coord) Handbook of Chemistry and Physics, CRC. Boca Raton, Florida.
2. N.A. Lange, Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Book Co.
3. International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co.
4. J. Timmermans, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, Interscience Publishers, Inc.
5. The Merck Index.
6. An Advanced Treatise on Physical Chemistry, J.R. Partington, vol I a V.
7. Tables Annuelles de Constantes et Données Numeriques.
8. J.Timmermans, The Physical-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, 1950.
9. A. Weissberger, Organic Solvents, in Techniques of Organic Chemistry Interscience Pub. Inc., N.Y. 1955, vol. VII.

Cronograma de Aulas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	30/07 a 3/08	6/08 a 10/08	13/08 a 17/08	20/08 a 24/08	27/08 a 31/08	3/09 a 7/09	10/09 a 14/09	17/09 a 21/09	24/09 a 28/09	1/10 a 5/10	8/10 a 12/10	16/10 10h	22/10 a 26/10	29/10 a 2/11	5/11 a 9/11	12/11 a 13/11	22/11 a 23/11	27/11 10 h	04/12 10 h
1			A	C	RECESSO (semana de prova)	SEMANA DA PATRIA	B	REPOSIÇÃO	E	F	RECESSO	PROVA 1 (Anfi vermelho e cinza – 9:00 a 11 h)	G	RECESSO	H	REPOSIÇÃO	REPOSIÇÃO	PROVA 2 (Anfi vermelho e cinza – 8:00 a 10 h)	PROVA SUBSTITUTIVA
2			A	C			B		E	F			G		H				
3			A	C			B		E	F			G		H				
4			A	C			B		E	F			G		H				
5			A	C			B		H	E			F		G				
6			A	C			B		H	E			F		G				
7			B	A			C		H	E			F		G				
8			B	A			C		H	E			F		G				
9			B	A			C		G	H			E		F				
10			B	A			C		G	H			E		F				
11			B	A			C		G	H			E		F				
12			C	B			A		G	H			E		F				
13			C	B			A		F	G			H		E				
14			C	B			A		F	G			H		E				
15			C	B			A		F	G			H		E				
16			C	B			A		F	G			H		E				

A	**Estudo cinético de reação (sulfito)**
B	**Determinação de massa molar**
C	**Tensão superficial e determinação CMC**
E	Reação relógio iodeto/iodo
F	Propriedades FQ de misturas binárias
G	Adsorção em solução
H	Determinação da constante de equilíbrio de complexação.

R = Relatórios – P = Prova
MR = média aritmética dos relatórios
MP = média aritmética das provas

$$A = \frac{(2\,MR + 3MP)}{5} \geq 5$$

REGRAS DE CÁLCULO COM NÚMEROS APROXIMADOS

NÃO ACOMPANHADOS DE DESVIOS

Com base no estudo com números acompanhados de desvio e lembrando a convenção já estabelecida de que um número, resultado de medida experimental, quando não acompanhado de desvio, deve ser interpretado como tendo um desvio de $\pm$ 1 no último algarismo significativo, pode-se estabelecer regras práticas de cálculo em operações que envolvem números resultados de medidas experimentais, regras essas que permitem:

1. Simplificar as operações, tendo como resultado a economia de tempo;
2. Prever, em muitos casos, o número de algarismos significativos dos resultados dessas operações.

Essas regras serão estabelecidas para soma, subtração, produto, quociente, raiz quadrada e logarítmo.

SOMA e SUBTRAÇÃO

Em soma (Z) ou subtração (S) o erro do resultado (ΔZ ou ΔS) é a soma dos erros absolutos:

$$\begin{aligned}(Z \pm \Delta Z) &= (X \pm \Delta X) + (Y \pm \Delta Y) \\ &= (X + Y) \pm (\Delta X + \Delta Y) \\ (S \pm \Delta S) &= (X \pm \Delta X) - (Y \pm \Delta Y) \\ &= (X - Y) \pm (\Delta X + \Delta Y)\end{aligned}$$

Portanto para soma e subtração:

$$\Delta S = \Delta Z = \Delta X + \Delta Y$$

Considere-se o seguinte exemplo: em um balão de massa igual a 225g introduz-se 14,0 g de nitrogênio, 0,0046 g de hélio e 1,696 g de oxigênio; calcular a massa do sistema.

A “soma aritmética” desses valores dá:

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

O desvio absoluto que afeta o resultado desta soma, vale: 1g + 0,1g + 0,0001g + 0,001g = 1,1011g e como o desvio deve ser dado com um único algarismo significativo, toma-se para o mesmo valor 1g. Nestas condições a massa do sistema é de 241 g. Esse resultado é obtido efetuando-se a soma da seguinte maneira:

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

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

5,2 cm. A soma “aritmética” desses valores dá 156,915 cm. O desvio absoluto vale, neste caso, 0,4 cm. O resultado da soma é: (156,9 $\pm$ 0,4 cm).

Neste caso é necessário indicar o desvio em virtude dele ser maior do que uma unidade no último algarismo significativo. Observe-se que o valor 156,9 cm pode ser obtido efetuando-se a soma do seguinte modo:

$$
\begin{array}{r}
15{,}2\ \text{cm} \\
0{,}6\ \text{cm} \\
123{,}5\ \text{cm} \\
12{,}4\ \text{cm} \\
\underline{5{,}2\ \text{cm}} \\
\mathbf{156{,}9\ cm}
\end{array}
$$

Daqui resulta o estabelecimento da seguinte regra prática: na operação de soma conserva-se nas parcelas um número de casas decimais igual ao existente na parcela com menor número de decimais; efetua-se a soma e apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

É conveniente ressaltar que em muitos casos esta regra não leva ao resultado correto. Assim, por exemplo, somar as seguintes massas: 5,0049 g; 1,0049 g; 2,434 g, 2,00 g, 4,0049g; 6,0049 g; 18,0049 g; 20,0049 g. Pela aplicação da regra vista, tem-se:

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

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

A soma “aritmética” dos valores dados é:

e como o desvio absoluto é de 0,01g, o resultado correto será 58,46 g em lugar de 58,43 g.

Observe-se finalmente que o resultado correto pode ser obtido efetuando-se a soma da seguinte maneira:

$$
\begin{array}{r}
5{,}005\ \text{g} \\
1{,}005\ \text{g} \\
2{,}435\ \text{g} \\
2{,}00\ \text{g} \\
4{,}005\ \text{g} \\
6{,}005\ \text{g} \\
18{,}005\ \text{g} \\
\underline{20{,}005\ \text{g}} \\
\mathbf{58{,}465\ g}
\end{array}
$$

e sendo o desvio absoluto de 0,01 g, o resultado da operação será 58,47 g. Note-se que os valores 58,46 g e 58,47 g devem ser considerados como resultados concordantes considerando que o desvio absoluto, em ambos é de 0,01 g.

Sendo assim, é conveniente, como medida de segurança, adotar a seguinte regra: na operação de soma conserva-se, nas parcelas, uma casa decimal a mais do que as existentes na parcela mais pobre em decimais; efetua-se a soma e apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

No caso da subtração adota-se a seguinte regra: efetua-se a subtração conservando-se em ambos os valores um número de casas decimais igual ao existente no mais pobre; apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo: Subtrair 4,31 cm^2 de 8,456 cm^2.

Aplicando-se a regra:

$$\begin{array}{r} 8{,}46\ cm^2 \\ \underline{4{,}31\ cm^2} \\ \mathbf{4{,}15\ cm^2} \end{array}$$

e o resultado será 4,15 cm^2 uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 cm^2.

Efetuando-se o cálculo aritmético, tem-se:

$$\begin{array}{r} 8{,}456\ cm^2 \\ \underline{4{,}31\ \ cm^2} \\ \mathbf{4{,}146\ cm^2} \end{array}$$

e o resultado será também 4,15 cm^2.

PRODUTO

Em multiplicação e divisão são efetuadas a soma dos erros relativos para propagar o erro.

$$M \pm \Delta M = X \text{ x } Y \pm X \text{ x } Y \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y} \right)$$

$$D \pm \Delta D = \frac{X}{Y} \pm \frac{X}{Y} \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y} \right)$$

Exemplo de propagação de erros na multiplicação e na divisão:

$X = 12{,}03 \pm 0{,}05$ Resultado Experimental

$Y = 2{,}00 \pm 0{,}01$ Resultado Experimental

M = x × y

$$M = (12{,}03 \pm 0{,}05) x\, (2{,}00 \pm 0{,}01)$$

$$M = (12{,}03 \text{ x } 2{,}00) \pm (12{,}03 \text{ x } 2{,}00) \left(\frac{0{,}05}{12{,}03} + \frac{0{,}01}{2{,}00} \right)$$

$$M = (24{,}1 \pm 0{,}2)$$

D = x ÷ y

$$D = \left(\frac{12{,}03 \pm 0{,}05}{2{,}00 \pm 0{,}01} \right)$$

$$D = \left(\frac{12{,}03}{2{,}00} \right) \pm \left(\frac{12{,}03}{2{,}00} \right) \left(\frac{0{,}05}{12{,}03} + \frac{0{,}01}{2{,}00} \right)$$

$$D = (6{,}02 \pm 0{,}05)$$

O erro relativo de uma medida experimental (6,02 ± 0,05) é definido como o resultado da divisão do erro absoluto (± 0,05) pelo valor medido (6,02). O erro relativo multiplicado por 100 é o erro percentual.

Erro relativo $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)$: Erro porcentual $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)$x100 :

Medida $= 6{,}02 \pm 0{,}05$ Medida $= 6{,}02 \pm 0{,}05$

$\frac{0{,}05}{6{,}02} = 0{,}008$ $\frac{0{,}05}{6{,}02}\,x\,100 = 0{,}8\%$

Para o produto, o numero de algarismos a ser adotado é o seguinte: sendo n o número de algarismos significativos do fator mais pobre em algarismos significativos, efetuam-se todos os cálculos conservando nos números n + 1 algarismos significativos; o resultado das operações terá n ou, em alguns casos, n + 1 algarismos significativos, devendo o mesmo ser acompanhado de desvio a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

Exemplo: Efetuar o seguinte produto:

8,0 . 5,0419 . 2,0419 . 1,0419 . 3,0419

o cálculo de acordo com a regra é efetuado como segue: 8,0 . 5,04 . 2,04 . 1,04 . 3,04.

5,04	40,3	82,2	85,5
8,0	2,04	1,04	3,04
40,32	1612	3288	3420
	8060	8220	25650
	82,212	85,488	259,920

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

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

Note-se que o resultado, neste exemplo, tem três algarismos significativos, enquanto que o fator mais pobre tem dois algarismos significativos.

Exemplo: Efetuar o seguinte produto:

30,01 . 1,01 . 4,02 . 11,2 . 20,001

30,01	30,31	121,8	1364
1,01	4,02	11,2	20,0
3001	6062	2436	**27280**
30010	121240	1218	
30,3101	**121,8462**	**1364,16**	

Neste exemplo, o desvio absoluto é igual a 5.10^2 e o resultado é:

$(2{,}73 \pm 0{,}05) \,.\, 10^4$

Para o quociente a regra para o numero de algarismos significativos adotados é a seguinte: sendo n o número de algarismos significativos do valor mais pobre em algarismos significativos, efetua-se a divisão conservando n + 1 algarismos significativos no outro valor; o número de algarismos significativos do quociente será n ou n + 1, devendo o mesmo ser acompanhado de desvio a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo: Dividir 5,21 por 42,538.

A aplicação da regra leva ao seguinte resultado:

$$\frac{5{,}21}{42{,}54} = 0{,}1225$$

o desvio absoluto, é, neste caso, de 0,0002; logo, o quociente é: 0,1225 $\pm$ 0,0002

Exemplo 2: Dividir 95,47 por 2,3.

O resultado que se obtém pela aplicação da regra é: 42 $\pm$ 2. O mesmo valor é obtido efetuando-se a divisão pelo processo comum.

A propagação de erros pode ser aplicada em outras operações matemáticas também, tais como, potência, exponenciais e logarítmicas.

RAIZ QUADRADA

A regra é, neste caso:

Sendo n o número de algarismos significativos do radicando, o resultado terá n ou n + 1 algarismos significativos; esse resultado deve ser acompanhado de desvio, a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: $\sqrt{28,0} = 5,29$

Exemplo 2: $\sqrt{819025} = 905,0000 \pm 0,0005$

LOGARITMO

Interessante apenas o caso de logaritmos decimais, a regra a ser adotada é:

Sendo n o número de algarismos significativos do valor considerado, a mantissa de seu logaritmo (decimal) terá n ou n + 1 algarismos significativos; o resultado deve ser acompanhado de desvio, a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: $\log 12,45 = 1,0952 \pm 0,0003$
Exemplo 2: $\log 0,08946 = 2,95163 \pm 0,00004$

Segundo Ciclo

Prática E: A REAÇÃO RELÓGIO IODETO/IODO

Objetivo: Determinação da lei de velocidade e energia de ativação de uma reação química.

Materiais: Cronômetro, banho de aquecimento (um para cada temperatura), erlenmeyer 250 mL (um para cada ensaio) e béquer 50 ml, termômetro, medidor de pH, soluções de 0.050 M KI, 0.050 M de $Na_2S_2O_3$, tampão (pH 4.7), 0.30 M ácido acético, 0.80 M de H_2O_2 e solução de amido.

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

1. As duplas devem se organizar e preparar 1L da solução de KI 0.050 M e 100 mL da solução de $Na_2S_2O_3$ 0.050 M a partir de seus sais. (Modificação: os técnicos já deixarão as soluções preparadas).

2. Cada dupla deve, para sua temperatura de trabalho escolhida (30, 45, 55 e 65º C), preparar 6 erlenmeyers, os numerando de 1 a 6 e adicionando os reagentes especificados na tabela 1.

3. Determine o pH (utilizando um pHmetro) das soluções de cada um dos frascos e registre na tabela de resultados. Lembre-se de lavar o eletrodo entre uma medida e outra para evitar contaminações.

4. Os frascos devem ser colocados no banho pelo período de 10 a 15 min ou até a temperatura entrar em equilíbrio, o que será monitorado pelo termômetro. Certifique-se de que a temperatura entre os frascos se encontra no intervalo de ±0.5º C e as registre na tabela de resultados.

5. Em um béquer separado, meça a quantidade indicada de peróxido de hidrogênio para o primeiro ensaio e, de uma só vez, adicione esta solução ao frasco correspondente, acionando o cronômetro imediatamente.

6. Registre o tempo necessário, em segundos, para a mudança de coloração e anote na tabela de resultados.

7. Repita os passos 5 e 6 para cada um dos ensaios. Faça a medida de um frasco de cada vez, já que as reações são rápidas e é necessário atenção para não perder o tempo de virada e ter que repetir o ensaio.

Tabela 1: Volumes iniciais dos reagentes.

Exp	volume de H_2O (mL)	volume de KI 0.050 M (mL)	volume de $Na_2S_2O_3$ 0.050 M (mL)	volume de amido (mL)	volume de tampão pH 4.7 (mL)	volume ácido ou base (mL)	*volume de H_2O_2 0.80 M adicionado ao bequer (mL)
1	125	25,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
2	100	50,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
3	115	25,0	5,0	5,0	30,0	0	20,0
4	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HOAc	10,0
5	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HCl	10,0
6	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 NaOH	10,0
**	(proveta 100mL)	(pipeta vol. 25 mL)	(proveta 10 mL)	(proveta 10 mL	(proveta 50 mL)	(pipeta vol. 25 mL)	(pipeta vol. 10 mL)

*ADICIONE H_2O_2 SOMENTE QUANDO FOR MEDIR O TEMPO DE REAÇÃO.
** Vidrarias a serem utilizadas

Análise dos dados:

1. Utilize uma planilha para realizar todos os cálculos de forma dinâmica. Essa planilha será necessária para estimar as incertezas e analisar as etapas críticas do experimento.
2. Calcule a concentração de todos os reagentes imediatamente após a adição da solução de peróxido de hidrogênio (volume final de 200 mL). Obtenha a concentração de H^+ a partir do valor de pH registrado.
3. Obtenha a velocidade da reação dada por: $\boldsymbol{v} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\frac{[S_2O_3^{--}]}{\Delta t}$. (eq. 1)
4. Determine a ordem da reação global e em relação a cada um dos reagentes, se baseando nas mudanças de concentração entre ensaios, considerando a lei cinética da reação como $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{k}[\boldsymbol{A}]^{\boldsymbol{X}}[\boldsymbol{B}]^{\boldsymbol{Y}}[\boldsymbol{C}]^{\boldsymbol{Z}}$. Para tanto considere que, $\boldsymbol{X} = \frac{log\frac{v1}{v2}}{log\frac{[A1]}{[A2]}}$, (eq. 2) onde os índices 1 e 2 representam dois ensaios distintos. Os valores devem ser calculados com três algarismos significativos e somente depois arredondados para o valor inteiro mais próximo.
5. Utilizando os valores de velocidade, concentração e ordem de reação obtidos, calcule o valor da constante de velocidade k para todos os ensaios e obtenha a média dos valores para cada temperatura. Se possível faço os cálculos no próprio laboratório, já que essa etapa pode indicar se houve erros nas determinações.
6. De posse dos valores médios de k obtidos para cada temperatura, faça um gráfico de lnk por 1/T e obtenha o valor de energia de ativação (Ea) e do fator pré-exponencial de Arrhenius (A) para a reação estudada.

Orientação para o relatório:

1. Apresente os resultados obtidos por todas as duplas em uma única tabela, contendo, para cada um dos ensaios, todas as informações da tabela 1, o pH, temperatura e tempos de reação medidos, assim como as concentrações, velocidades e constantes de velocidade calculadas.
2. Apresente o gráfico de lnk por 1/T e os parâmetros Ea e A. Compare o valor de Ea com a energia térmica disponível. O que representa o fator A obtido?
3. Escreva todas as equações químicas envolvidas no experimento.
4. Comparando a lei cinética obtida com a equação química, o que podemos afirmar sobre o mecanismo da reação.
5. Mostre como obter as eq. 1 e 2 apresentadas.
6. Qual é o papel do amido na reação? E quanto ao ácido? Relacione com a ordem de reação encontrada. O que o experimento que utiliza NaOH tenta ilustrar?
7. Explique por que sempre a mesma quantidade de tiossulfato de sódio foi utilizada.
8. Utilize a planilha para discutir a importância da determinação acurada do tempo nas grandezas calculadas. Por exemplo: Qual a importância de uma variação de cinco segundos nas grandezas determinadas. Todos os ensaios seriam afetados da mesma forma, independentemente das concentrações de reagentes e da temperatura?
9. Proponha uma modificação para aprimorar o experimento.

Referências:

1. http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-302-introduction-to-experimental-chemistry-january-iap-2005/labs/ acessado em 22/02/2012. (experimento similar)
2. D. A. McQuarrie e J. D. Simon; *"Physical Chemistry, a molecular approach",*1 ed, **1997** University Science Books, Sausalito, California, cap. 28-29.

R. F. Teófilo, P. C. Braathen e M. M. M. Rubinger; "*Reação Relógio Iodeto/Iodo com Material Alternativo de Baixo Custo e Fácil Aquisição"*, Química Nova na escola, 16, 2002, 36-40. (trata da reação relógio, disponível em http://qnesc.sbq.org.br/o

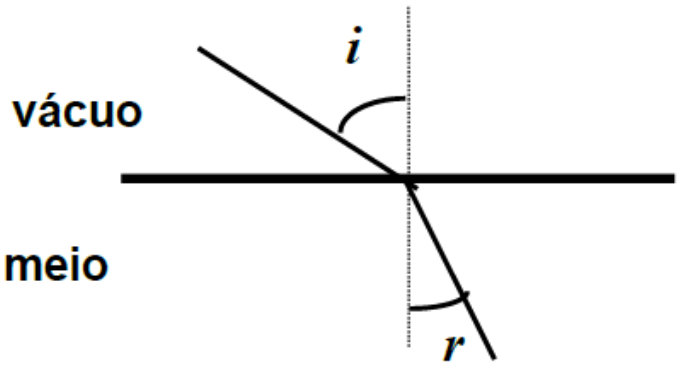
PRÁTICA F: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS

OBJETIVOS

Utilização de técnicas de refratometria e densitometria para obtenção de propriedades físico-químicas de substâncias puras e misturas binárias de líquidos.

INTRODUÇÃO

O índice de refração n para um líquido ou um sólido isotrópico é a razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e naquele meio. Ele pode ser definido em relação a uma superfície de separação plana de um meio exposto ao vácuo, como sendo a razão do seno do ângulo de incidência que a luz faz com a normal à superfície, com o seno do ângulo refratado. Na prática, é comum se referir o índice de refração de um meio em relação ao ar (1 atm), desde que o índice de refração deste em relação ao vácuo é de 1,00027.



$$n = \frac{sen\ i}{sen\ r}$$

A maioria dos refratômetros, aparelhos utilizados para determinação do índice de refração, opera usando o conceito de ângulo crítico. Quando a luz passa de um meio mais denso para um menos denso, o ângulo de refração é maior do que o de incidência e aumentando-se este, chega-se a um ângulo crítico para o qual o ângulo de refração é 90o. A partir deste ponto ocorre a reflexão total.

No refratômetro de Abbe há dois prismas, entre os quais é colocada uma gota de amostra. A condição de ângulo crítico ocorre na interface amostra-prisma polido. Como os raios do feixe de luz não estão paralelos haverá vários ângulos de incidência e o ângulo crítico é observado no campo de visão do instrumento pela separação nítida entre uma zona iluminada (para ângulo de incidência menor ou igual ao ângulo crítico) e uma zona escura (ângulo de incidência maior ou igual ao ângulo crítico). Os prismas, entre os quais se coloca a amostra, podem ser girados de modo a colocar o limite de separação das duas zonas no centro do retículo ocular. O índice de refração é lido diretamente na escala associada com o movimento de rotação dos prismas. Devido à dispersão do índice de refração da amostra, na separação das zonas podem aparecer franjas coloridas que dificultam a leitura. Esta condição é corrigida pelo uso de dois prismas de Amici, que compensam esta dispersão tornando nítida a separação das duas zonas. Estes prismas são de visão direta, e giram em direções opostas ao redor do eixo óptico do Telescópio. Os prismas de compensação de Amici são construídos com vidros especiais nos quais a luz de comprimento de onda da raia D do sódio, 5893 Å, não é desviada, ao contrário de qualquer outro comprimento de onda. Por este motivo, o índice de refração medido (nTD), é relativo à linha D do sódio. Um anel saliente no meio da barra do telescópio é girado até a compensação ser completa e as franjas de cor desaparecem, levando a uma fina linha de demarcação entre as duas zonas de luz na ocular. O movimento de ajuste dos prismas de Amici é ligado a uma escala que mede o poder dispersivo da amostra. O índice de refração pode ser usado para determinar a concentração de materiais, estabelecer a identidade e a pureza de um composto químico e como uma ajuda valiosa para provar a estrutura de um composto. O uso mais comum é a determinação da concentração de açúcar em um fluido, também conhecido por índice de Brix, em frutas, doces preparados, mel e outros alimentos. O índice de refração, em conjunto com a densidade, pode servir como uma valiosa ajuda para provar a estrutura de um novo composto através do uso da refratividade específica (r) a qual é definida pela equação Lorentz- Lorentz:

$$r = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \times \frac{1}{\rho} \quad \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$$

n = índice de refração.

ρ = densidade da substância à mesma temperatura

Para compostos simples, a soma das refrações dos grupos é a refração molar (Rm) do composto com razoável exatidão.

$$R_m = r.M \ \ (\text{cm}^3)$$

M = Massa molar da espécie

Aparecem algumas dificuldades em compostos com duplas ligações conjugadas que possuem refração maior que a esperada. **Rm** independe da temperatura ou estado físico e fornece uma medida aproximada do volume total (sem espaços livres) de um mol de moléculas. A determinação da refração específica pode ser comparada com a calculada a partir de considerações estruturais. A refração molar depende do número e da natureza dos átomos presentes, e também das características das ligações. A contribuição das duplas e triplas ligações à refração é encontrada a partir das refrações de eteno e etileno. Nestas ligações, os pares eletrônicos nas ligações estão mais fracamente ligados em comparação com os de uma ligação simples. Grupos incluindo oxigênio mostram que a refração depende do modo de ligação do oxigênio. A refração, que inclui dois pares de elétrons do oxigênio, bem como os pares de elétrons de ligação, é diferente para cetonas, éteres e álcoois. A refratividade molar (Rm) de uma substância está diretamente ligada à sua polarizabilidade. Entende-se por polarizabilidade a facilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula. O índice de refração, por apresentar uma diminuição da velocidade da luz quando penetra em uma substância em relação ao vácuo, quantifica o grau de interação do campo elétrico da radiação com as moléculas da substância, ao distorcer suas nuvens eletrônicas. Desta forma, para uma mesma temperatura e uma determinada frequência de luz, podemos, a partir da refração molar, obter uma medida do grau de polarizabilidade da molécula de uma substância.

$$\alpha = \frac{3R_{\text{m}}}{4\pi\ N_{\text{A}}}$$

α = polarizabilidade da espécie

N_A = constante de Avogadro

Momento dipolar é a tendência que uma molécula isolada tem em se orientar em um campo magnético, sendo obtida por:

$$\mu = \alpha.f$$

f = intensidade do campo

μ = momento dipolar

Considerações eletrostáticas mostram que o momento induzido numa esferaperfeitamente condutora de raio r é igual à força de intensidade do campo:

$$\mu = r^3.f$$

Assim, a partir da polarizabilidade da molécula, pode-se calcular seu raio:

$$\alpha = r^3$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

1. Preparar 20 mL das seguintes soluções de etanol / água: (% de etanol) nas seguintes concentrações, em (v/v), 15%, 30%, 45%, 60% e 80% (Dicas: utilizar provetas e adicionar água nos frascos antes de adicionar o álcool para não haver perdas do álcool por evaporação).
2. Utilizando um picnômetro, meça as densidades das soluções de etanol/água, bem como da água e etanol puros. A densidade é obtida através das medidas do peso da solução em um volume conhecido (o do picnômetro). Obs: ambiente o picnômetro com as respectivas soluções antes de realizar a medida
3. Meça no refratômetro de Abbé o índice de refração das soluções de etanol/água, bem como da água e etanol puros. Entre cada troca de solução, limpe muito bem os prismas do refratômetro*, tomando sempre o cuidado de não riscar sua superfície. Muito cuidado para não misturar as pipetas, cada

solução deverá ter a sua própria. Obs: no caso de solventes menos voláteis usar aproximadamente 8 gotas e no caso de solventes mais voláteis usar aproximadamente 12 gotas)
4. Com estes dados você deverá construir curvas de calibração (η x c) e (ρ x c).
5. Meça a densidade e o índice de refração para a amostra de pinga.
6. Sobre a bancada haverá as seguintes substâncias: tolueno, ciclohexano, acetona, etanol. Muito cuidado para não trocar ou contaminar as pipetas.
7. Meça a densidade e os índices de refrações de cada uma destas substâncias puras.
*Cuidados na limpeza do prisma do refratômetro: Após a leitura do índice de refração das substâncias, passe suavemente sobre o prisma, algodão ou papel higiênico umedecidos primeiramente com água e depois com álcool, e antes de outra medida, aguarde alguns instantes a evaporação do solvente.
(Obs: para a medida no picnômetro cada dupla escolhe apenas um solvente puro, enquanto que no refratômetro todos os solventes devem ser medidos).

ORIENTAÇÕES PARA O RELATÓRIO
- Faça uma tabela dos índices de refração para as diferentes substâncias puras medidas.
- Calcule as refratividades molares (Rm), as polarizabilidades (α) e os raios moleculares para as substâncias puras e interprete os valores obtidos, relacionando-os com as características estruturais da molécula em questão.
- Compare os valores obtidos experimentalmente com os encontrados em literatura.
- Com o auxílio do Handbook of Chemistry and Physics, estime os valores de Rm a partir da estrutura química da molécula para cada uma das substâncias puras, compare com os valores de Rm determinados a partir dos dados experimentais de η e ρ experimentalmente e discuta suas observações.
- Para as misturas água/etanol, faça gráficos do índice de refração (η) em função da concentração de etanol e de (ρ) em função da concentração, e encontre o melhor ajuste, obtenha a equação matemática que melhor descreva o comportamento dos dados experimentais. Discuta o comportamento, levando em consideração as características termodinâmicas do sistema em questão.
- Determine a concentração do etanol na amostra comercial (pinga) e compare com o valor nominal. Comente também a praticidade e abrangência da determinação do teor de etanol em amostras comerciais, utilizando esta técnica.

BIBLIOGRAFIA
1. D. P. Shoemaker et al. Experiments in Physical Chemistry, 5th ed. McGraw Hill Book Co, N.Y., 1989.
2. F. Daniels et al. Experimental Physical Chemistry, 7th ed. McGraw Hill Book Co, N.Y., 1970.
3. N. Bauer, K. Fajans, Z. Lewin. Technique of Organic Chemistry, vol 1. A. Weissberger Ed., Interscience Publishers, Inc. N.Y., 1960.
4. P. W. Atkins. Physical Chemistry, 6th ed. Oxford University Press, 1998.
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th ed. CRC Press.
6. G. W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, cap. 10, Edgard Blücher,1972.

PRÁTICA G: ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CARVÃO ATIVO

OBJETIVO

O objetivo desta experiência é a determinação quantitativa da adsorção do corante azul de metileno sobre carvão ativo e ajuste de dados experimentais com os modelos de adsorção teóricos de Langmuir e Freundlich.

INTRODUÇÃO

Certos sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas na sua superfície (adsorção). Esta propriedade pode ser bastante acentuada no caso de materiais porosos ou finamente divididos porque estes apresentam grande área superficial. As forças envolvidas na adsorção podem variar desde as de natureza puramente física (adsorção física) até as de natureza química (adsorção química).

A adsorção física ocorre com forças intermoleculares envolvendo dipolos permanentes, dipolos induzidos e interações quadrupolo entre adsorvente, também chamado de substrato, e espécie a ser adsorvida, denominada de adsorbato. Envolvem forças de Van der Waals ou forças de valência secundária. Químiossorção por outro lado, envolve uma interação química com transferência de elétrons entre adsorventes e adsorbato. As espécies adsorvidas são ligadas por força de valência que são as mesmas que ligam os átomos numa molécula [1-3].

Adsorção física

- Não ocorre ligação química entre substrato e adsorbato.
- Equilíbrio dinâmico entre moléculas adsorvidas e dessorvidas, ou seja, processo reversível
- O adsorbato liga-se à superfície somente por forças de van der Waals.
- Não envolve mudanças significativas dos padrões de orbitais eletrônicos das espécies envolvidas.
- A natureza química das moléculas adsorvidas é a mesma das moléculas dessorvidas
- Energia típica < 20 kJ/mol

Adsorção química

- Envolve ligações covalentes
- Especificidade química
- Mudanças nos estados eletrônicos podem ser detectadas (UV, IR, condutividade, etc)
- Energia típica de ligações químicas (exo ou endo) (> 200 kJ/mol)
- Processo irreversível – a natureza química da espécie adsorvida não é a mesma da espécie dessorvida
- Requer energia de ativação

Observação da IUPAC sobre natureza da adsorção [4]:

"The problem of distinguishing between chemisorption and physisorption is basically the same as that of distinguishing between chemical and physical interaction in general. No absolutely sharp distinction can be made and intermediate cases exist, for example, adsorption involving strong hydrogen bonds or weak charge transfer."

O processo de adsorção física não é um processo estático, mas de equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e moléculas que são dessorvidas. No caso da adsorção de gases sobre substratos sólido, este processo geralmente é exotérmico porque a adsorção leva a uma perda entrópica do sistema ($\Delta \boldsymbol{S}_{ads} < \mathbf{0}$):

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \qquad (1)$$

A constante de equilíbrio do processo (K_{eq}) pode ser determinada a partir de:

$$\Delta G_{ads} = RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = RT\ ln\ K_{eq} \qquad (2)$$

onde $\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$ é a fração de gás no equilíbrio e

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} \qquad (3)$$

Quando a constante de velocidade de adsorção (k_a) é bem maior que a dessorção (k_d), K_{eq} é grande, indicando que o processo de adsorção é favorecido, ou seja, há grande afinidade do adsorbato pelo adsorvente.

Imagine um experimento em que a temperatura do sistema foi mantida constante (isoterma), a quantidade de adsorvente também foi mantida constante, mas a concentração de gás (pressão parcial do gás) introduzida no sistema foi aumentando e se media a quantidade de gás adsorvido. À medida que a pressão parcial do gás aumentava, um número maior de moléculas adsorvia na superfície do adsorvente, até que numa dada situação o número de moléculas adsorvidas já não variava mais. Esta situação corresponde à saturação do adsorvente pelo adsorbato. Irving Langmuir, prêmio Nobel em Química em 1932, elaborou um modelo elegante para descrever esse processo [1-3].

O modelo de adsorção de Langmuir pressupõe que:

- a superfície do adsorvente é homogênea, ou seja, os sítios de adsorção são de mesma energia;
- cada sítio pode ser ocupado por uma molécula de adsorbato;
- as moléculas adsorvidas não interagem entre si (ausência de ligações intermoleculares laterais);
- o adsorvente está saturado quando o grau de recobrimento (θ) for 1, o que corresponde à formação de uma monocamada;
- um processo de equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (frequência de colisões) e dessorvidas (E_a de Arrhenius)

Modelo de adsorção de Langmuir

Equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (monocamada) e as moléculas livres.

$$A(g) + M(superf) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} AM(superf)$$

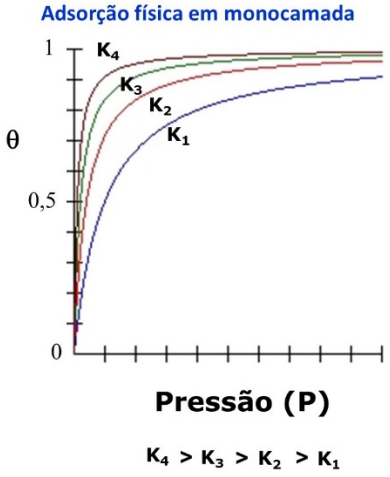
$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N(1-\theta) \quad (4)$$

onde N = número total de sítios
N(1-θ) = núm. de sítios livres
P = pressão parcial de A

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N\theta \quad (5)$$

Dividindo (4) por (5) e com $K = k_a/k_d$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (6)$$



Experimentalmente muitas vezes é difícil atingir a saturação do adsorvente. Por isso, θ é substituído por $\frac{V}{V_{max}}$ na equação (6), resultando em:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{max}} + \frac{1}{KV_{max}} \qquad (7)$$

Um gráfico de $\frac{P}{V}$ em função de P, pode ser ajustado a uma reta, onde o coeficiente angular é $\frac{1}{V_{max}}$, com V_{max} sendo o volume de gás correspondente à saturação do adsorvente, ou ao volume de gás correspondente à monocamada, e o coeficiente linear é $\frac{1}{KV_{max}}$.

No caso de adsorção de um soluto em solução sobre superfícies sólidas, em geral calcula-se a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e, mg/g) [5-7]:

$$\mathbf{q_e} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \qquad (8)$$

onde C_o e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, m é a massa de adsorvente e v é o volume de solução.

A forma linearizada da equação é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_n} \qquad (9)$$

onde q_{max} é a capacidade de adsorção máxima, correspondente à monocamada. O gráfico a ser feito é $\frac{C_e}{q_e}$ em função de C_e.

O modelo de Langmuir é um modelo simples, emergente de um embasamento teórico, mas ele não consegue descrever todas as situações experimentais observadas. Muitas vezes os adsorventes não são homogêneos, ou as moléculas de adsorbato interagem entre si, ou ocorre formação de adsorção em multicamadas. Há vários modelos teóricos na literatura descrever sistemas não-ideais [7]. Um dos modelos mais simples é o de **Freundlich** [5-7].

O modelo de adsorção de Freundlich é um modelo empírico que considera que:

- A adsorção ocorre sobre superfície heterogênea, com sítios de diferentes energias de adsorção e
- Pode ocorrer adsorção em monocamada ou multicamada.

O modelo matemático associado a isoterma de Freundlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Onde K_F é a constante de Freundlich, quanto maior for o seu valor, maior é a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade da superfície, quanto menor for o valor de n, maior é a heterogeneidade.

A forma linearizada é: $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$,

O gráfico a ser feito é $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, que deverá dar uma reta, cujos coeficientes angular e linear permitem determinar n e K_F.

Devido ao fato da capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente a partir de uma mistura, tornado o fenômeno de adsorção importante em processos de cromatografia, catálise, purificação de gases e soluções, etc. É bem conhecido o uso de coluna de carvão ativo em filtros domésticos para eliminar o cheiro e "gosto de cloro" da água.

MATERIAL e EQUIPAMENTOS

Azul de metileno (AM), carvão ativo, tubos falcon de 10 mL, balança analítica, agitador mecânico tipo "shaker" e espectrofotômetro.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Determinação da curva padrão de absorbância em função da concentração de AM.

Antes de fazer a curva padrão, determine qual o melhor comprimento de onda (λ), usando a solução 0,050 g/L. Para a determinação da curva padrão de absorbância em função da concentração de AM, fazer leituras de absorbância (na faixa λ de 600 a 700 nm com intervalos de 10 nm) das soluções aquosas de AM nas concentrações (g/L) tabeladas abaixo:

Abs									
[AM], g/L	**0,00075**	**0,001**	**0,0015**	**0,002**	**0,003**	**0,004**	**0,005**	**0,006**	**0,007**

Determinar a equação que relaciona Abs com [AM], indicando o coeficiente de correlação obtido no ajuste linear. O coeficiente linear da reta deve ser zero.

Dicas:

1) **Sempre usar o mesmo espectrofotômetro.**
2) **Não contaminar as pipetas.**
3) **Não lavar as cubetas com etanol. As cubetas são feitas de polímeros solúveis em etanol.**
4) **Para agilizar, enquanto alguns alunos trabalham na curva padrão, os outros devem pesar as massas de carvão ativo para a isoterma de adsorção.**

Determinação da isoterma de adsorção de AM sobre carvão ativo.

Pesar aproximadamente 10 mg em cada tubo falcon de 15 mL. No total serão 12 tubos falcon. (Obs: para não ser necessário todas as duplas fazerem todas as concentrações dividir as diferentes concentrações entre os grupos). Medir e anotar a temperatura da água contida em erlenmeyer sobre a bancada do laboratório. A cada um dos tubos falcon adicionar 10 mL de solução de AM nas diferentes concentrações e homogeneizar manualmente. (Obs: utilizar a medida graduada do próprio tubo falcon, e utilizar pipeta de Pasteur para acertar o volume final de 10 mL). Fotografar os tubos. Montar os tubos no agitador e deixar agitando por 45 minutos. Após este período, centrifugar os tubos contendo as dispersões 10 min em rotação máxima. Fotografar os tubos e comparar com as fotos da situação inicial. Retirar uma alíquota do sobrenadante com uma pipeta de Pasteur e medir a absorbância. (Obs: apesar de as concentrações terem sido divididas entre os grupos, recomenda-se que as duplas meçam a absorbância de todas as soluções para evitar erros na construção da curva de calibração).

TRATAMENTO DE DADOS

Construir uma curva padrão de absorbância em função da concentração das soluções de AM antes de interagir com o carvão ativo. A partir da curva padrão e medidas de absorbância dos sobrenadantes calcular a concentração de equilíbrio (C_e). Determinar q_e através da equação (8).

Construa um gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ em função de C_e e analise os resultados segundo o modelo de Langmuir. Construa um gráfico $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$ e analise os resultados segundo o modelo de Freundlich. Calcule os parâmetros de ajuste obtidos para cada modelo, discuta os resultados e os compare com os resultados reportados na literatura para experimento semelhante [5,6].

Para ter uma estimativa de erro experimental, faça uma tabela com os valores de q_{max}, K_L, K_F e n obtidos por todos os grupos, calcule a média e desvio padrão. Faça uma análise da precisão e exatidão dos valores.

tubo	$m_{carvão}$ (g)	C_0 (g/L)	Diluição*	Absorbância	C_e (g/L)	$C_0 - Ce_0$ (g/L)	q_e (mg/g)
1		0,05	-				
2		0,075	-				
3		0,10	-				
4		0,15	-				
5		0,20	1:20				
6		0,25	1:30				
7		0,30	1:40				
8		0,40	1:50				
9		0,50	1:100				
10		0,75	1:200				
11		0,10 (replicata)					
12		0,50 (replicata)	1:200				

* a diluição será necessária pois as soluções são muito concentradas e excedem a absorbância máxima do equipamento. Deverão ser utilizadas micropipetas ajustáveis de 0,1 a 1 mL e tubos falcon de 50 mL para realizar as diluições. Muito cuidado ao manipular as micropipetas para não danificá-las ou contaminá-las. (Obs: lembrando que a diluição, por exemplo de 1:100, deve ser feita no máximo para um volume final de 50 mL, então neste caso recomenda-se pegar uma alíquota de 0,25 mL e completar o volume para 25 mL. Proceda de forma similar para os outros casos fazendo as contas da diluição para um volume final de 25 mL).

Dica: leia as referências 5 e 6 e as traga para o dia do experimento

Perguntas para serem respondidas junto com o relatório (justifique suas respostas):

Qual foi a razão para a escolha do comprimento de onda usado nos experimentos?

Que informações qualitativas as fotografias antes e depois da adsorção forneceram?

Qual modelo teórico ajustou melhor os dados experimentais?

Quais tipos de interação entre as moléculas de AM e carvão ativo seriam esperadas?

Qual experimento poderia ser feito com os recursos disponíveis no laboratório para provar que a adsorção do AM sobre carvão ativo é um processo de equilíbrio dinâmico?

BIBLIOGRAFIA.

[1] P. W. Atkins, J. de Paula, Físico-Química, 8a ed. Vol. 2, Pg. 322 a 342.

[2] D. J. Shaw, Introdução à Química de Coloides e Superfícies, editora E. Blücher, 1975.

[3] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley and Sons, Inc., 1990.

[4] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html

[5] E. N. El Qada, S. J. Allen, G. M. Walker. Chemical Engineering Journal 124 (2006) 103–110. doi:10.1016/j.cej.2006.08.015

[6] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 722–730. doi:10.1016/j.cej.2011.01.067

[7] K.Y. Foo, B.H. Hameed. Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013

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

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

INTRODUÇÃO

Os íons férricos, Fe^{3+}, são fortemente complexáveis por íons tiocianato, SCN^-. A relação entre o íon ligante (SCN^-) e o íon metálico (Fe^{3+}) varia desde 1 (para baixas concentrações de SCN^-) até 6 (número máximo quando se utiliza excesso de íons SCN^-) e todos estes complexos são de cores parecidas. Nesta experiência as relações $[SCN^-]/[Fe^{3+}]$ serão tais que admitiremos que a reação preponderante seja a de formação do $[Fe(SCN)]^{2+}$, de acordo com a equação:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}_{(aq)} \qquad (1)$$

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

A análise colorimétrica se baseia no fato de que diferentes substâncias absorvem diferentemente a radiação de um determinado comprimento de onda; em outras palavras, cada substância apresenta um espectro de absorção característico. Por outro lado, quando soluções da mesma natureza, mas de diferentes concentrações, são atravessadas por um mesmo tipo de radiação (isto é, radiação de igual comprimento de onda), existe uma relação quantitativa entre a fração da radiação transmitida (transmitância) e a concentração da solução. Esta relação, conhecida como lei de Beer-Lambert, é dada por: $\mathbf{T = 10^{-\varepsilon bc}}$ onde a transmitância, T, é dada por: $T = \frac{I}{I_o}$ (relação entre a intensidade da luz transmitida e da luz incidente), ε é a absortividade molar, c a concentração em moles por litro e b o caminho óptico (espessura do meio atravessado pela radiação) em cm.

A absorbância, A, é definida por: $A = \log \frac{I_o}{I}$ ou seja, $A = -\log T$ onde $A = \varepsilon bc$. A última equação mostra que é possível, escolhido um determinado comprimento de onda, construir uma curva padrão através da medida de A para diferentes concentrações da solução desde que se trabalhe com uma cubeta de mesmo caminho óptico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Determinar o comprimento de onda de absorção máximo do tiocianato férrico (faixa de 400 a 500 nm em intervalos de 10 nm).

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

Meça a absorbância dessa solução nos comprimentos de onda disponíveis no espectrofotômetro. Para acertar 0% de absorbância, utilize uma solução de nitrato férrico preparada diluindo 12,5 mL de nitrato férrico 0,2 mol L^{-1} e completando a 50,0 mL com HNO_3 0,1 molL^{-1} (balão 1 – tabela). Importante: para cada comprimento de onda deve ser medido e descontado o branco (solução do balão 1). Selecione o comprimento de onda no qual o valor de absorbância é máximo.

Levantamento da curva padrão (lei de Beer-Lambert)

Em três balões volumétricos de 50,0 mL prepare as soluções de acordo com a tabela abaixo, completando o volume com a solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1}. (Obs: balões 1 e 5 já preparados na etapa anterior).

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

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

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

Determinação das concentrações do complexo no equilíbrio.

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

Erlenmeyer	*$Fe(NO_3)_3$ 0,002 mol.L^{-1} (em HNO_3) (mL)	KSCN 0,002 mol.L^{-1} (em HNO_3) (mL)	HNO_3 0,1 mol.L^{-1} (mL)
6	10,0	2,0	8,0
7	10,0	4,0	6,0
8	10,0	6,0	4,0
9	10,0	8,0	2,0
10	10,0	10,0	-
11	10,0	-	10,0

* note que a concentração da solução de $Fe(NO_3)_3$ é 100 vezes menor que a da solução de $Fe(NO_3)_3$ da etapa anterior, ou seja, deve ser realizada uma diluição de 1:100 utilizando a solução de HNO_3 0,1M

Meça as absorbâncias das soluções preparadas, no comprimento de onda escolhido, utilizando a solução de nitrato férrico (10,0 mL de Fe $(NO_3)_3$ 0,002 mol.L^{-1} diluídos a 20 mL com HNO_3 0,10 mol.L^{-1}) para acertar 0 de absorbância (solução do Erlenmeyer 11). Obs: recomenda-se lavar a cubeta com a solução a ser medida antes de cada medida.

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFIA

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