

ANÁLISE INSTRUMENTAL

DOCENTE

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**

EXERCÍCIOS - UV-Vis

PLANO DE AULA

EXERCÍCIOS E RESPOSTAS

SOBRE

A

LEI DE LAMBERT BEER

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 1. Defina:**
 - a) transmitância:
 - b) absorbância:
 - c) absortividade molar:

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 1. Defina: Resposta**
- **a) transmitância:** é a fração da luz incidente que é transmitida por uma amostra, ou seja, é a razão entre a intensidade transmitida I_t e a intensidade da luz incidente I_0 (I_t/I_0).
- **b) absorbância:** é a relação logarítmica razão entre a intensidade transmitida I_t e a intensidade da luz incidente I_0 (I_t/I_0), dada por $A = -\log(I_t/I_0)$
- **c) absortividade molar:** é a característica de uma substância que nos indica a quantidade de luz absorvida num determinado comprimento de onda. Pela lei de Beer e tem unidade de $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 2.**
- Qual a faixa de comprimento de onda da luz visível? E da luz ultravioleta?

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 2.**
- Qual a faixa de comprimento de onda da luz visível? E da luz ultravioleta?
- *A faixa de comprimentos de onda da luz visível está aproximadamente entre 400 e 700 nm, enquanto a da luz ultravioleta está compreendida entre aproximadamente 190 e 400 nm.*

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 3.**
- O que é um espectro de absorção?
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 3**
- O que é um espectro de absorção?
- *É um gráfico que relaciona absorbância (ou ϵ) com o comprimento de onda (λ).*

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 4.**
- Calcule a absorvância sabendo-se que a transmitância é:
- Sabendo-se que: $A = -\log T$
- a) 3,15%
- b) 0,0290
- c) 1,15%
- d) 0,001

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 4**
- Calcule a absorvância sabendo-se que a transmitância é:
- Sabendo-se que $A = -\log T$
- a) 3,15% $A = 1,50$
- b) 0,0290 $A = 1,54$
- c) 1,15% $A = 1,94$
- d) 0,001 $A = 3,00$

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 5**
- Calcule a transmitância (%) partindo-se dos seguintes valores de absorbância:
- Sabendo-se que $T = 10^{-A}$
- a) 0,912
- b) 0,027
- c) 0,556
- d) 0,400
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 5**
- Calcule a transmitância (%) partindo-se dos seguintes valores de absorbância:
- Sabendo-se que $T = 10^{-A}$
- a) 0,912 **T = 12,25%**
- b) 0,027 **T = 93,97%**
- c) 0,556 **T = 27.80%**
- d) 0,400 **T = 39,81%**

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 6.**
- Encontre a absorbância e a transmitância de uma solução $0,00240 \text{ mol L}^{-1}$ de uma substância com coeficiente de absorvidade molar de $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ numa cubeta de $2,00 \text{ cm}$ de caminho óptico.
- $A = \epsilon bc$
- Lembrando $A = -\log T$

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 6**
- Encontre a absorvância e a transmitância de uma solução $0,00240 \text{ mol L}^{-1}$ de uma substância com coeficiente de absorvância molar de $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ numa cubeta de $2,00 \text{ cm}$ de caminho óptico.
- **$A = \epsilon bc$**
- **$A = 313 \times 2 \times 0,00240$**
- **$A = 1,50$**
- **Se $A = -\log T$**
- **$T = 3,14\%$**

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 7.**
- A absorvância de uma solução $2,31 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de um composto é de 0,822, no comprimento de onda de 266 nm, numa cubeta de 1 cm de caminho óptico. Calcule a absorvância molar do composto em 266 nm.
- Sabendo que $\epsilon = A/bc$
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 7**
- A absorvância de uma solução $2,31 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de um composto é de 0,822, no comprimento de onda de 266 nm, numa cubeta de 1 cm de caminho óptico. Calcule a absorvância molar do composto em 266 nm.
- Sabendo que $\epsilon = A/bc$
- $\epsilon = 3,57 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 8.**
- Por que é mais exato medir a absorbância na faixa entre 0,2 e 0,9?
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 8**
- Por que é mais exato medir a absorbância na faixa entre 0,2 e 0,9?
- *Pois geralmente nesta faixa de absorbância a maioria das substâncias apresentam uma relação linear entre a absorbância e a concentração, sendo portanto possível a aplicação da Lei de Beer.*

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 9.**
- Se uma amostra para análise espectrofotométrica for colocada numa célula de 10 cm, a absorbância será 10 vezes maior do que a absorbância numa célula de 1 cm. A absorbância da “solução branco” também aumentará em um fator de 10?
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 9**
- Se uma amostra para análise espectrofotométrica for colocada numa célula de 10 cm, a absorvância será 10 vezes maior do que a absorvância numa célula de 1 cm. A absorvância da “solução branco” também aumentará em um fator de 10?
- *Sim será, pois a lei de Beer prevê uma relação linear entre a absorvância e a concentração. Portanto, aumento a concentração por um fator de 10 a absorvância também será alterada por este fator.*

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 10.**
- Imagine que você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto (I^-) nos lençóis d'água. O procedimento é oxidar o I^- a I_2 e converter o I_2 num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em tolueno.
- **10.a)** Uma solução $3,15 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} do complexo colorido apresentou uma absorvância de 0,267 a 635 nm em uma cubeta de 1 cm. Uma solução branco feita de água destilada no lugar do lençol d'água teve absorvância de 0,019. Determine a absorvância molar do complexo colorido.
- **10.b)** A absorvância de uma solução desconhecida preparada do lençol d'água foi de 0,175. Encontre a concentração da solução desconhecida.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 10 - Resposta**
- Imagine que você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto (I^-) nos lençóis d'água. O procedimento é oxidar o I^- a I_2 e converter o I_2 num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em tolueno.
- **10.a)** Uma solução $3,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo colorido apresentou uma absorvância de 0,267 a 635 nm em uma cubeta de 1 cm. Uma solução branco feita de água destilada no lugar do lençol d'água teve absorvância de 0,019. Determine a absorvância molar do complexo colorido.
- **Resposta:** $A = 0,267 - 0,019 = 0,248$
- $\epsilon = A/bc$ $\epsilon = 7,87 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 10 Resposta**
- Imagine que você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto (I^-) nos lençóis d'água. O procedimento é oxidar o I^- a I_2 e converter o I_2 num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em tolueno.
- **10.b)** A absorvância de uma solução desconhecida preparada do lençol d'água foi de 0,175. Encontre a concentração da solução desconhecida.
- **Resposta:**
- $c = A / \epsilon b$ $c = 1,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 11**

- Um composto de massa molecular de 292,16 g/mol foi dissolvido em um balão volumétrico de 5 mL. Foi retirada uma alíquota de 1,00 mL, colocada num balão volumétrico de 10 mL e diluída até a marca. A absorbância a 340 nm foi de 0,427 numa cubeta de 1 cm. A absorvidade molar para este composto em 340 nm é: $\epsilon_{340} = 6.130 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 11 (Continua)**
- 11.a) Calcule a concentração do composto na cubeta.
- 11.b) Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 11a**
- Calcule a concentração do composto na cubeta.
- **Resposta:**
- $c = A / \epsilon b$
- $c = 6,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 11b**
- Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?
- **Resposta:**
- $6,97 \times 10^{-5}$ mols -----1000 mL
- $x = 6,97 \times 10^{-7}$ mols (em 1 mL)
- em 5 mL: $3,48 \times 10^{-6}$ mols
-
- $3,48 \times 10^{-6}$ mols -----5 mL
- x mols ----- 1000 mL
- $c = 6,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 12.** Explique por que alguns dos íons complexos dos metais de transição apresentam coloração.
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 12. Explique por que alguns dos íons complexos dos metais de transição apresentam coloração.**
- **RESPOSTA - Exercício 12:**
- Alguns íons ao se complexarem com o titulante, apresentam coloração pois o complexo absorve radiação eletromagnética em algum comprimento de onda do visível, absorvendo a cor e transmitindo a cor complementar, ou seja, os comprimentos de onda não absorvidos pelo complexo.

•

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 13.** Como podem ser obtidas informações qualitativas e quantitativas a partir de um espectro?
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 13.** Como podem ser obtidas informações qualitativas e quantitativas a partir de um espectro?
- **RESPOSTA - Exercício 13:**
- O caráter qualitativo se dá pela posição da banda de absorção no UV-Vis (λ máximo). Enquanto que o caráter quantitativo é dado pela intensidade da absorvância.

-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 14.** Explique por que a absorvância muda com a variação do λ incidido sobre a amostra.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 14.** Explique por que a absorvância muda com a variação do λ incidido sobre a amostra.
- **RESPOSTA - Exercício 14:**
- A absorvância da amostra muda de acordo com a variação do λ incidido pois a substância que está sendo analisada necessita de comprimentos de onda específicos, que ao serem absorvidos, excitam as moléculas (estado fundamental \rightarrow estado excitado) gerando o registro de gráficos de Abs x λ . É importante ressaltar que cada comprimento de onda possui um valor energético correspondente, tendo vista que são inversamente proporcionais.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 15.** Por que, ao se variar o comprimento de onda incidido sobre a amostra têm-se uma variação no valor da absorvância? Responda com base no diagrama de energia.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 15.** Por que, ao se variar o comprimento de onda incidido sobre a amostra têm-se uma variação no valor da absorvância? Responda com base no diagrama de energia.
- **RESPOSTA – Exercício 15:**
- Ao variar o comprimento de onda têm-se uma variação no valor da absorvância da amostra, pois a energia eletromagnética necessária para que uma espécie saia do estado fundamental e vá para o excitado está intimamente ligada ao comprimento de onda que a espécie absorve, uma vez que para medir a energia do fóton utiliza-se $E=hc/\lambda$. Ou seja, a energia e o λ são inversamente proporcionais.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 16.** Apresente sob a forma de diagrama de blocos a instrumentação utilizada em espectrofotometria de absorção molecular em UV-Vis.
-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 16.** Apresente sob a forma de diagrama de blocos a instrumentação utilizada em espectrofotometria de absorção molecular em UV-Vis.
- **RESPOSTA - Exercício 16:**
- Os blocos são: 1)Fonte de Radiação; 2)Monocromador; 3)Célula (Cubeta); 4)Detector; 5)Registrador .

FONTE DE RADIAÇÃO	PARTE ÓPTICA	COMPARTIMENTO DE AMOSTRA	DETECTORES	INDICADO DE SINAL
Lâmpadas (ex.: Tungstênio)	Filtros Monocromadores (entre outros)	Cubeta Célula	Fotomultiplicadoras Fotodiodo (Luz/Elétrico)	Computador Elétrico/Gráfico

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 17.** A análise de uma amostra de sangue para determinação de Fe foi realizada da seguinte maneira: 10,00 mL da amostra foram tratados com 2,0 mL de ácido nítrico concentrado e na solução obtida foi adicionado ortofenantrolina em excesso. Esta solução foi diluída para 50,00 mL com água desionizada e então analisada por absorção no UV-Vis em 510 nm. O valor de absorvância obtido para a amostra foi de 0,467 enquanto que para o branco, tratado da mesma forma que a amostra, foi de 0,052. A calibração do instrumento resultou na seguinte curva: $y = 0,0214 + 0,2468 x$. Determine a concentração de Fe na amostra com 3 algarismos significativos.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **RESPOSTA - Exercício 17:**
- $A_{\text{amostra}} - A_{\text{branco}} = 0,415$
- **Substituição na equação:**
- $0,415 = 0,0214 + 0,2468x$
- $x = 1,5948 \text{ mg/L Fe}$
- *****Regra de três invertida:**
 - $1,5948 \text{ mg/L Fe} \text{ --- } 50 \text{ mL}$
 - $x \text{ ----- } 10 \text{ mL}$
 - $x = 7,97 \text{ mg/L Fe}$

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 18.** Qual o princípio da técnica de absorção molecular no UV-Vis? Apresente um exemplo de como você procederia para realizar a determinação de um analito que não absorve nesta faixa espectral utilizando esta técnica.

-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **RESPOSTA - Exercício 18:**
- O princípio da técnica de absorção molecular no UV-Vis é incidir radiação eletromagnética desta faixa espectral sob uma amostra para conseguir, através da quantidade incidida e da quantidade que chegou ao detector, obter um valor de absorvância. Para realizar a determinação de um analito que não absorve na faixa espectral do UV-Vis, pode-se realizar a complexação da espécie com excesso de uma substância não absorvente. Ex: Ferro com ortofenantrolina.

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 19.** Apresente e explique ao menos um exemplo de desvio instrumental e um exemplo de desvio químico para a lei de Lambert-Beer, e descreva como estes desvios podem ou não alterar a concentração determinada de um analito.

-

-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **RESPOSTA - Exercício 19:**
- Um exemplo de desvio instrumental é causado pela interferência da radiação policromática contínua que, ao passar por um monocromador sem filtro, o qual tem o papel de isolar bandas aproximadamente simétricas ao redor da banda de interesse, gera desvio negativo na lei de Beer, impedindo que seja seguida. A radiação escura também gera desvio negativo na lei de Beer.
- Um exemplo de desvio químico é o aumento da absorção da amostra por associação, dissociação ou reação com o solvente, já que a absorvância é uma propriedade aditiva.

-

EXERCÍCIOS - UV-Vis

Exercício 19.

Hipoteticamente **W(II)** e **Z(III)** podem ser determinados simultaneamente pela reação com complexante. O máximo de absorção para o complexo de **W** ocorre em 480nm enquanto para o complexo **Z** está em 635nm. Os dados de absorvidade molar (ϵ) para os complexos são dados na tabela abaixo.

Tabela: Quando medida em célula (cubeta) de 1cm

Complexos	ϵ	ϵ
λ	480nm	635nm
Complexo de W	3550	564
Complexo de Z	2960	14500

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **Exercício 19. Continua**
- **Uma amostra de 25 mL foi tratada com excesso de complexante e subsequentemente diluída para 50,0 mL final. Calcular as concentrações molares de W(II) e de Z(III), na amostra original, sabendo que a solução diluída (final) apresentou uma absorbância de 0,533 a 480nm e 0,590 a 635nm.**

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **RESPOSTA - Exercício 20:**
- Após pegar 25mL da amostra, adicionar o complexante e completar o volume do balão para 50mL (**Importante lembrar que temos uma amostra diluída 2 vezes seu volume**).
- Esta solução final (diluída de 25mL para 50mL ou seja 2Vezez) apresentou nos respectivos comprimentos de ondas as absorções: ($A_{480} = 0,553$ e $A_{635} = 0,590$)
- Lembrando que da lei de Lambert-Beer: $A = \epsilon bC$
- $A_{\text{mistura}} = A_{\text{Pd}} + A_{\text{Au}}$ para ambos comprimento de ondas da mistura.
- Lembrando que o caminho óptico $b=1\text{cm}$
- $A_{480} = \epsilon_{\text{Pd}480} \cdot b \cdot C_{\text{Pd}} + \epsilon_{\text{Au}480} \cdot b \cdot C_{\text{Au}}$
- $A_{635} = \epsilon_{\text{Pd}635} \cdot b \cdot C_{\text{Pd}} + \epsilon_{\text{Au}635} \cdot b \cdot C_{\text{Au}}$
- Substituindo os valores dados no exercício e $b=1\text{cm}$ fica:

EXERCÍCIOS - UV-Vis

- **RESPOSTA - Exercício 20: Continua**
- $0,533 = 3550 C_w + 2960 C_z$ (1)
- $0,590 = 564 C_w + 14500 C_z$ (2)
- **Em primeiro lugar: Isolar C_w na primeira equação (1)**
- **Em segundo Lugar: Substituir C_w na segunda equação (2)**
- **Ficamos somente com uma incógnita C_w**
- **Ficaremos como resultado:**
- **A concentração é $C_z = 7,2 \times 10^{-5}$ mol/L**
- **A concentração é $C_w = 2,4 \times 10^{-4}$ mol/L**
- **Obs.: Tem que multiplicar o resultado por 2 (porque a diluição foi de 2 vezes)**

EXERCÍCIOS - UV-Vis

Até a próxima
Boa diversão