

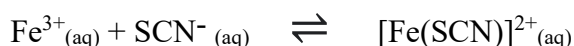
L6 – DETERMINAÇÃO DE CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO POR COLORIMETRIA

Objetivos:

Familiarização com a técnica de colorimetria. Determinar a constante de equilíbrio de complexação de monotiocianatoferro(III).

Introdução

Os íons férricos, Fe^{3+} , são facilmente 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 similares. Nesta experiência as relações $[\text{SCN}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ serão tais que admitiremos que a reação preponderante seja a de formação do $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, de acordo com a equação:



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

Devido ao complexo apresentar uma transição eletrônica permitida na região do visível, a sua formação e determinação da constante de equilíbrio será realizada através da técnica colorimétrica.

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: $T = 10^{-\epsilon bc}$ onde a transmitância, T , é dada por: $T = \frac{I}{I_0}$ (relação entre a intensidade da luz transmitida e da luz incidente), ϵ é a absorvidade molar, c a concentração em moles por litro e b o caminho óptico (espessura do meio atravessado pela radiação) em cm.

A absorvância, A , é definida por: $A = \log \frac{I_0}{I}$, ou seja, $A = -\log T$ onde $A = \epsilon bc$

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 mesma célula.

Procedimento Experimental:

A temperatura ambiente deverá ser lida e anotada de 20 em 20 minutos

Soluções:

- Nitrato férrico 0,2M
- Nitrato férrico 0,002M
- Tiocianato de potássio 0,002M
- Ácido nítrico 0,1M

1) Seleção do comprimento de onda de máxima absorção do tiocianato férrico

Em um balão volumétrico de 50.0 mL coloque 12.5 mL de nitrato férrico 0.2M, 4.0 mL de tiocianato de potássio 0.002M e complete o volume com ácido nítrico 0.1M.

Meça a absorvância dessa solução nos seguintes comprimentos de onda: 420, 450, 470, 520 e 570 nm. Para acertar zero de absorvância utilize a solução de nitrato férrico, preparada diluindo-se 12.5 mL de nitrato férrico 0.2M e completando para 50.0 mL com ácido nítrico 0.1M. O procedimento para acertar o zero (branco) deverá ser realizado para cada comprimento de onda distinto. As soluções preparadas serão utilizadas na próxima etapa.

Comprimento de onda	Absorvância

2) Construção da curva padrão

Em quatro balões de 50.0 mL prepare as soluções de acordo com a tabela a baixo, completando o volume com ácido nítrico.

Balão	FeNO ₃ 0.2M/mL	KSCN 0.002M/mL	Absorvância
1*	12.5	-	
2	12.5	1.0	
3	12.5	2.0	
4	12.5	3.0	
5*	12.5	4.0	

*Soluções já preparadas na parte anterior

Meça as absorvâncias das cinco soluções no comprimento de onda selecionado na parte anterior.

3) Determinação das concentrações do complexo de monotiocianatoferro(III) no equilíbrio

Utilizar para esta etapa a solução de nitrato de ferro III 0,002M.

Prepare soluções em erlenmeyers enumerados de acordo com a tabela abaixo:

Solução	FeNO ₃ 0.002M/mL	HNO ₃ 0.1M/mL	KSCN 0.002M/mL	Absorvância
A	10.0	10.0	-	
B	10.0	8.0	2.0	
C	10.0	6.0	4.0	
D	10.0	4.0	6.0	
E	10.0	2.0	8.0	

Meça a absorvância das cinco soluções preparadas, no comprimento de onda escolhido na primeira parte, utilizando a solução A para calibrar o 0 de absorvância.

4) Referências:

- Experiências sobre Equilíbrio Químico; GEEQuím, IQ-USP, 1985.
- Prasad, R. and Prasad S.; Spectrophotometric Determination of Iron(III)–Glycine Formation Constant in Aqueous Medium Using Competitive Ligand Binding, J. Chem. Educ., 86, p. 494-497, 2009.
- Ramette, R. W. et al.; Formation of Monothiocyanatoiron(III) A photometric equilibrium study, J. Chem. Educ, 40, p. 71-72, 1963.

Discuta no relatório:

1. Quais são os equilíbrios envolvidos no experimento? Escreva suas equações químicas e as respectivas fórmulas das constantes de equilíbrio.
2. Que outras propriedades, físicas ou químicas, poderiam ser usadas para obter as constantes de equilíbrio?
3. Qual a importância do ácido nítrico para o experimento?
4. Determine a curva de calibração do $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
5. Determine a constante formação do $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ e seu desvio padrão. Compare com um valor encontrado na literatura e calcule o erro absoluto e o erro relativo.
6. Por que das diferenças nas concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,2 e 0,002 M) no procedimento experimental?
7. Que fatores experimentais desviaram as constantes obtidas? Por quê?