

## QFL -1103 QUÍMICA GERAL II

### *Linearização de Equações - Introdução ao uso do programa Origin®*

- Objetivos:-**
- 1) Trabalhar na questão de linearização de equações e obtenção de parâmetros.
  - 2) Aprender os rudimentos do uso da planilha de cálculo Origin™.
  - 3) Confeção de gráficos para apresentação em relatórios ou afins.

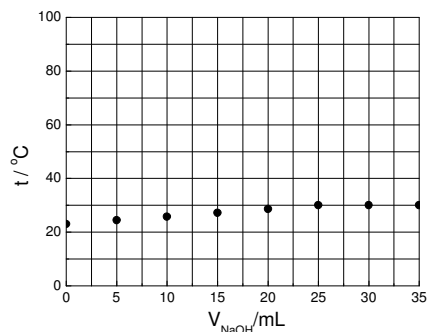
#### **Atividade pré-classe:** leitura e análise

O propósito de se traçar um gráfico é para determinar se duas variáveis se relacionam, isto é, procuramos por uma correlação.

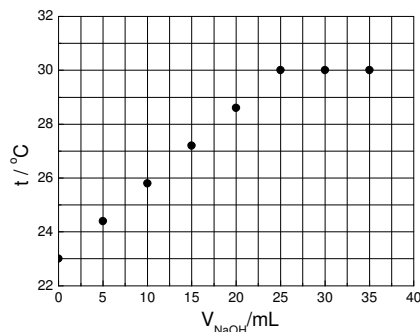
Profissionais das mais diversas áreas do conhecimento e de atuação profissional necessitam analisar dados colhidos experimentalmente para tomada de decisões ou para a conclusão de algum estudo. Um pesquisador de opinião pública necessita levantar dados sobre preferências dos eleitores em época de eleições para inferir sobre as tendências dos mesmos. Ele pode levantar dados sobre as preferências do consumidor sobre um novo produto que determinado fabricante pretende lançar, isto é, saber o gosto do público. Da mesma maneira, um cientista necessita levantar dados para comprovar ou não determinada teoria.

A depender do número de dados colhidos ou do tipo de informação que se deseja obter, a simples inspeção dos dados tabulados já permite uma análise e conclusão. Muitas vezes, porém, os dados são por demais complexos ou numerosos. Nesses casos, uma análise pormenorizada dos mesmos, isto é, a busca da correlação, na forma de tabelas se torna difícil ou mesmo impraticável. A análise de dados na forma de gráficos supera essas dificuldades já que a partir dos mesmos facilmente percebe-se tendências e, não raras vezes, pode-se determinar a lei que rege a dependência (correlação) entre as diferentes grandezas estudadas. Contudo, se não se tomar os devidos cuidados na confecção do gráfico, informação importante pode se perder ou mesmo nenhuma informação útil poderá ser extraída do mesmo. Veja o seguinte exemplo:

Em um experimento de Química Geral mediu-se a variação de temperatura numa titulação entre um volume fixo de uma solução de HCl(aq) e uma solução de NaOH(aq) em condições adiabáticas (sem trocas de calor com o ambiente). Abaixo são mostrados dois gráficos contruídos por dois alunos:



(a)



(b)

Para pensar criticamente:

PCC 1) Extraia pelo menos duas informações qualitativas e duas informações quantitativas dos gráficos (a) e (b) acima.

PCC 2) Discuta a qualidade das informações extraídas dos dois gráficos.

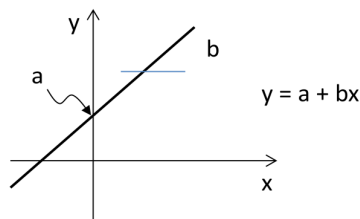
**Atividade:** 1) Linearização de Equações

Informação:

Buscar correlações quantitativas, isto é, encontrar uma lei de variação (quer dizer: conhecer a equação e os parâmetros numéricos) é fácil quando a dependência entre as duas variáveis for linear. Neste caso, a equação de dependência é a equação de uma reta:

$$y = f(x) = a + bx \quad (1)$$

Gráficamente:



x = variável independente.

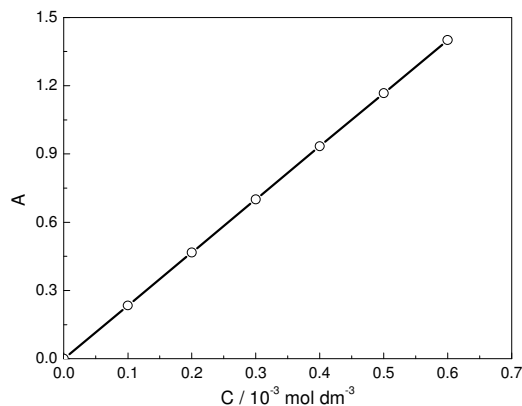
y = f(x) = variável dependente.

$$b = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \text{coeficiente angular} = \text{gradiente}$$

a = constante = intercepto.

Para pensar criticamente:

PCC 3) A **lei de Lambert-Beer** afirma que a absorbância, A, (quantidade de energia radiante absorvida) por um cromóforo (substância capaz de absorver energia radiante) é diretamente proporcional à



concentração da substância, C. Assim:  $A = \epsilon l C$ . Onde  $\epsilon$  é chamado de coeficiente de extinção e  $l$  é o caminho óptico, ambos constantes. O gráfico ao lado dá a variação da absorbância de soluções do íon permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , de diferentes concentrações.

a) Discuta se a lei de Lambert-Beer vale para soluções de permanganato.

b) Estime, a partir do gráfico, o valor do coeficiente de extinção do íon permanganato. O caminho ótico (espessura de solução percorrida pela luz) é 1 cm.

### Informação

Como já mencionado, a melhor forma de se “enxergar” a dependência de uma variável com outra e, conseqüentemente, se obter a função matemática que a descreva, i.é., a lei de variação, é através de gráficos. É aconselhável, sempre que possível quando se tem poucos dados, trabalhar com funções lineares para a obtenção dos parâmetros da equação. Isto se deve ao fato de que se uma dada função é linear, a sua comprovação é facilmente feita por simples inspeção do gráfico. Tem que dar uma reta!!

Um exercício exemplo: Num estudo sobre gases mediu-se a pressão do CO<sub>2</sub> em função do seu volume, a uma dada temperatura constante, e construiu-se o gráfico correspondente: p em função de V (Figura 1). Você já sabe que a lei que rege o comportamento dos gases ideais, a T = constante, é: pV = k, onde k é uma constante. Pergunta-se se o gráfico da Figura 1 mostra se o CO<sub>2</sub> obedece a equação dos gases ideais ou não.

Solução: Não se pode responder sim simplesmente olhando o “jeitão da curva” ou dizendo que a “curva se parece com outros que vi no livro”. É preciso comprovar. Agora, a equação acima pode ser reescrita na forma

$$p = \frac{k}{V} = k \frac{1}{V} \quad (2)$$

Façamos uma “mudança de variáveis mental”: chamemos p de y e 1/V de x. Assim fazendo, você “enxerga” a equação (2) como

$$y = kx \quad (3)$$

que é equação de uma reta, e todos nós sabemos como uma reta se parece! A equação  $p = k/V$  é a forma linearizada da equação pV = k. Assim, se o CO<sub>2</sub> se comporta como um gás ideal, um gráfico de y

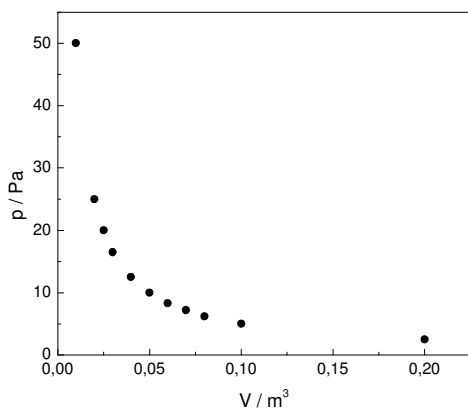


Figura 1

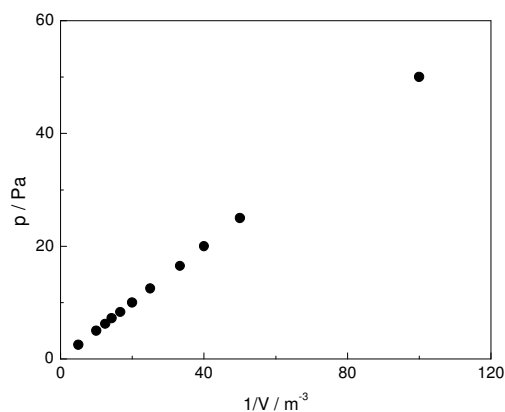


Figura 2

em função do x deve dar uma reta que passa pela origem (intercepto = 0)!! A Figura 2 mostra como fica o gráfico. Não se esqueça que  $x = 1/V$  e  $y = p$  (brincamos de mudar de variáveis só para você perceber mais claramente!)

Conclusão do exercício: Como se vê, realmente para o CO<sub>2</sub> o gráfico de p em função de 1/V é uma reta e, portanto, o gás obedece à equação  $p = k/V$ , ou seja, à equação pV = k, a equação dos gases ideais. Concluindo, o CO<sub>2</sub> se comporta idealmente (nas condições do exercício: na temperatura trabalhada e no intervalo de pressões e volumes medidos). Além disso, com a linearização da equação, obtemos facilmente a constante k, que é o coeficiente angular:  $C = 0,50 \text{ Pa m}^3$ .

### Informação

Algumas funções que normalmente são encontradas em leis químicas têm a seguinte forma:

$$y = a + bx \quad (\text{i}); \quad y = a + \frac{b}{x} \quad (\text{ii}); \quad y = A \exp(-bx) \quad (\text{iii}); \quad y = A \exp(-b/x^2) \quad (\text{iv}); \quad y = Ax^b \quad (\text{v})$$

### Para pensar criticamente:

PC 4) Manipule algebricamente as equações de (i) a (v) para deixá-las na forma linearizada e esboce os gráficos que devem ser construídos para resultarem em retas.

### **Introdução ao uso do programa Origin®**

Há no mercado várias planilhas de cálculo, cada um deles com mais ou menos recursos para determinada finalidade. O Excel™ é uma planilha bastante popular. Contudo, ela é limitada no que diz respeito à capacidade de confecção de gráficos científicos para apresentação, ou realizar algumas operações matemáticas tais como derivação ou integração gráfica, ajuste de curvas e simulação de equações. Para essas tarefas é preferível planilhas como o Origin ou SigmaPlot. A primeira é bastante apreciada no meio técnico-científico.

### **Atividade pré-classe: leitura**

O pessoal do laboratório de física da UNICAMP escreveu um pequeno tutorial para iniciar um estudante a usar o programa. Não sei qual versão do programa é o usado, mas os comandos principais são os mesmos. São somente 8 páginas e você deve vir à aula tendo lido pelo menos este tutorial, para não ficar “boiando completamente” na aula. Lembre-se que gastaremos não mais de 2 aulas nesta atividade!

Atenção:- para esta atividade você deverá baixar um arquivo compactado A02.zip. Ele contém 3 arquivos: o guia do usuário do programa, o tutorial da UNICAMP e os dados para o trabalho em grupo.

### **Atividade: trabalhar com o programa**

### Para pensar criticamente

PCC 5) A pressão de vapor de um dado líquido varia com a temperatura segundo a chamada equação de Clausius-Clapeyron, que pode ser escrita na forma

$$p_v = A \exp \left[ -\frac{Q_v}{RT} \right] \quad (4)$$

Onde  $p_v$  é a pressão de vapor e  $T$ , a temperatura, em Kelvin.  $A$  é uma constante de proporcionalidade e  $Q_v$  é o calor de vaporização.  $R$  é a constante universal dos gases.

Os dados abaixo foram obtidos por um colega numa prática no laboratório de Físico-Química, onde ele determinou a pressão de vapor da acetofenona,  $C_6H_5COCH_3$ , em função da temperatura:

t / °C	73,0	113,1	133,6	177,5	192,1
P <sub>v</sub> / mm Hg	10	40	100	400	760

- Empregando o programa Origin®, construa o gráfico de  $p_v = f(T)$  e observe que do “jeitão” da curva não dá para saber qual a equação que a descreva.
- Linearize a equação (4), construa o gráfico correspondente e mostre como, a partir do gráfico, se pode estimar o valor de  $Q_v$ .

### Informação

Como você percebeu no item (b) do PCC 5 para determinar o valor de  $Q_v$ , a partir do gráfico, você deve traçar a reta e determinar o coeficiente angular. Mas, como existe o erro experimental, os dados vêm acompanhados de um desvio e, portanto os pontos no gráfico não estão perfeitamente alinhados. Assim, a pergunta que se coloca é o seguinte: Como traçar a “reta média”? Isto é: o problema é o de traçar a **melhor reta**. Isso não se faz “no olho!”. A estatística resolve o problema. Há um método estatístico chamado de **método do ajuste pelos mínimos quadrados**. Os detalhes e aprofundamento do método você verá na disciplina Estatística. O que interessa saber é que há um método para se ajustar uma curva (no nosso caso, uma reta) a um conjunto de pontos que apresentam desvios experimentais. Melhor, planilhas de cálculo como Excel e Origin têm o método embutido! O programa dá a equação da reta ajustada e a traça no gráfico correspondente.

Lembre-se que no PCC 5 falou-se em busca de uma **correlação** entre duas variáveis. Isto é, num estudo entre duas variáveis, deseja-se saber se os mesmos se correlacionam (se há uma dependência entre elas) e, se há, qual é a lei de dependência (qual é a função matemática que une as duas variáveis). Se, ao construir o gráfico nota-se que os pontos estão bem aleatoriamente espalhados, isto é um indicativo de que não há uma correlação. Mas, e se não se pode decidir por simples inspeção do gráfico? A estatística, ao desenvolver os métodos de ajuste de curvas, chega a definir uma grandeza chamada **coeficiente de correlação**. Símbolo:  $r$ . Assim, para o ajuste de uma reta a um conjunto de pontos:

- O valor de  $r$  é menor quanto menor for a correlação, i.é., quanto mais espalhados forem os pontos (quanto mais **randômicos** forem os pontos).
- Um coeficiente de correlação  $r = 1$  indica uma correlação perfeita, isto é., os pontos estão perfeitamente alinhados, sem desvios entre os pontos experimentais e a reta ajustada.
- Um coeficiente de correlação  $r = 0$  indica que não há correlação alguma. A distribuição dos pontos é totalmente **aleatória**. A equação da reta ajustada NÃO tem sentido algum: ela não dá a dependência entre as duas variáveis porque não existe a dependência (é tudo aleatório).

Para pensar criticamente

PCC 6) (a) Para a questão (b) do PCC 5 estime a melhor reta empregando a opção Fit linear (ajuste linear). Na aba Analysis clique em Fitting > Fit linear. Escreva a equação da reta ajustada e o valor do coeficiente de correlação.

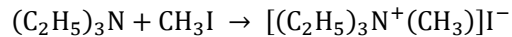
b) Estime o valor de  $Q_v$  em Joules.  $R = 62,3 \text{ mm Hg L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## PARA ENTREGA

**Resolver a atividade abaixo, em grupo de 2 componentes, e entregar eletronicamente via email ao instrutor em data a ser combinada.**

A solução do problema deverá ser feita na forma de pequeno relatório (justificativa de cálculos, gráficos e resultados) em Word® e transformá-lo em arquivo pdf para envio ao instrutor.

Ao se estudar a cinética da reação entre a trietilamina e o iodeto de metila



em meio de nitrobenzeno como solvente, verificou-se que, quando os reagentes estão inicialmente em proporção estequiométrica, a concentração de reagente decai com o tempo segundo a equação

$$C_A = \frac{C_{A0}}{(1+kC_{A0}t)} \quad (5)$$

onde  $C_A$  é a concentração de reagente num tempo  $t$ ,  $C_{A0}$  é a concentração inicial e  $k$  é uma constante chamada velocidade específica. Os dados da planilha fornecida, ex origin, (no arquivo Ativ02.zip) foram obtidos num experimento cinético da reação acima, a 25 °C, e onde as concentrações iniciais eram iguais e igual a 0,0198 mol L<sup>-1</sup>. Na tabela é fornecida a quantidade de reagente reagida, em concentração molar, em função do tempo.

- Empregando os dados da planilha fornecida construa o gráfico de  $C_A = f(t)$  e analise.
- Linearize a equação (2), construa o gráfico correspondente e estime o valor de  $k$  com a correspondente unidade.