

Química Inorgânica Experimental

2017

Experiência – 3 Caracterização de compostos de Coordenação Medidas de Condutância de Compostos de Coordenação (1 e 2) Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS e reflectância difusa

I) Medidas de Condutância de Compostos de Coordenação (1)

1- OBJETIVO:

Determinar o número de íons existentes em um determinado composto.

2- ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Condutância e técnicas experimentais para a sua determinação. Solvatação, tamanho e carga iônica.

3- PROCEDIMENTO: (tempo previsto 3 hs)

A) Determinação da constante da célula (c) :

Prepare 100 mL de uma solução de cloreto de potássio 0,02 mol.L⁻¹. Meça a resistência da solução de cloreto de potássio preparada (2). Repita a medida utilizando uma nova porção da solução (3).

B) Determinação da condutividade (ou condutância) molar (4)

Prepare 100 mL de uma solução 0,001 mol.L⁻¹ de Nitrato de tetraamincarbonatocobalto(III) e 100 mL de solução 0,001 M de

Cloreto de pentaaminclorocobalto(III). Meça a resistência de cada uma destas soluções. Repita essas medidas usando novas porções de soluções (5).

4- OBSERVAÇÕES:

- (1) A Condutivimetria (ou Conducometria) é um método para medir a Condutividade (ou Condutância) de eletrólitos em solução. Por esse meio é possível obter a relação entre a condutividade elétrica e a quantidade de eletrólitos em uma dada solução.
- (2) Deve-se lavar a célula de condutividade com pequenas porções da solução que será medida. Normalmente se usa células do tipo de imersão. Deve-se ter o cuidado de cobrir os eletrodos da célula, retirando todo o ar de seu interior através das duas aberturas laterais. A unidade da medida de resistência é o ohm (Ω).

$$\text{CONDUTÂNCIA} = \frac{1}{\text{Resistência}} \quad L = \frac{1}{R} \quad (I)$$

A unidade de condutância é o ohm⁻¹ (mho). São também utilizadas as unidades:

$$\begin{aligned} \text{mS} &= 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \\ \mu\text{S} &= 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \end{aligned}$$

A condutividade dos eletrólitos é altamente dependente da temperatura e portanto seu valor deve estar muito bem determinado.

Durante as medidas a solução não deve ser agitada.

Usa-se para as soluções:

Boa condutora → células com constante grande

Má condutora → células com constante pequena

- (3) É sempre bom verificar se a constante da célula tem o valor que traz gravado. Para isso deve-se considerar que a resistência de uma solução é dada por:

$$R = c \cdot \rho \quad (\text{II})$$

Onde: c = constante da célula

ρ = resistência específica ou resistividade

A resistividade é definida como a resistência em ohms de uma solução em uma célula que possui eletrodos de 1 cm^2 de área e separados por uma distância de 1 cm .

Dessa maneira medindo-se a resistência (R) de uma solução que possua resistência específica (ρ) conhecida, pode-se determinar a constante da célula (c).

A resistência específica (ρ) está associada à condutividade específica (k) pela equação:

$$K = 1 / \rho \quad (\text{III})$$

Combinando-se as equações (I, II, III) obtemos:

$$K = c \cdot L \quad \text{e} \quad k = c / R \quad (\text{IV})$$

(unidade $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Como a condutividade específica (k) da solução $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto de potássio a 25° C tem o valor de $0,002765 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, é possível calcular o valor da constante da célula medindo simplesmente a resistência da solução.

- (4) A condutividade específica de qualquer solução pode ser determinada pela equação (IV), desde que se conheça o valor da constante da célula e se meça a resistência dessa solução.

Define-se condutividade molar (Λ) de uma solução como sendo a condutividade de 1 cm^3 de solução que contém 1 mol de soluto.

Como a condutividade específica (k) é a condutividade de 1 cm^3 de uma solução, a condutividade por mol de soluto (Λ) pode ser calculada dividindo-se o valor da condutividade específica (k) pelo número de moles presentes em 1 cm^3 de solução. Portanto:

$$\Lambda = 1000 k / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{V})$$

onde M é a molaridade da solução

Após a determinação da condutividade molar de uma solução, é possível, por comparações com dados da literatura, avaliar o número de íons presentes na solução e, portanto, em um determinado composto.

Sneed e Maynard¹¹ fornecem a tabela abaixo que relaciona o número de íons presentes em uma solução com o respectivo valor da condutividade molar.

Número de íons	Λ
2	118 – 131
3	235 – 273
4	408 – 435
5	560*

* O número de valores de condutância compilados para compostos com cinco ou mais íons é pequeno e não permite estabelecer uma faixa adequada de valores.

- Geary⁶ fez uma boa revisão das condutâncias de compostos em diversos solventes.

(5) As soluções utilizadas na realização das medidas contém íons Co^{3+} e devem ser tratadas antes do descarte final. Ajustar o pH entre 9 e 10 com algumas gotas de NaOH 13 mol.L^{-1} e realizar a precipitação dos íons Co^{3+} na forma de sulfeto utilizando-se *por volta de* 3 mL de uma solução saturada de Na_2S . Verificar se a precipitação foi quantitativa. O resíduo deve ser descartado em um frasco previamente designado pelo técnico sendo que posteriormente o sólido será separado do sobrenadante o qual será tratado com NaOCl para eliminar o excesso de Na_2S e então será descartado em esgoto comum.

5- INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS :

(A ser entregue na folha de respostas anexa)

- A) Calcule o valor da constante da célula (c) utilizada.
- B) Determine o valor da condutividade específica das soluções preparadas 3 b.
- C) Determine o valor da condutividade molar das soluções preparadas em 3 b.
- D) Determine o número de íons presentes em cada uma das soluções preparadas em 3 b.
- E) Fazer uma avaliação dos resultados obtidos.

6- BIBLIOGRAFIA :

- 1) Basolo, F., and Johnson, R. C. – “Química de los Compuestos de Coordinación”. Editorial Reverté, 1967.
- 2) Adams, D. M., and Rainor, J. B. “Advanced Practical Inorganic Chemistry”, J. Wiley, 1965.
- 3) Felicissimo, M. P., et al., “Experiências de Química: Técnicas e Conceitos Básicos. PEQ – Projetos de Ensino de Química”, Ed. Moderna / Ed. USP, 1979, São Paulo.
- 4) Vogel, A. I., “Química Analítica Qualitativa”, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1969 .

- 5) Nicholls, D. “Complexes and First-row Transition Elements”, McMillan, London, 1974.
- 6) Geary, W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81, (1971).
- 7) Orgel, L. E., “Introdução à Química dos Metais de Transição”, Ed. Edgar Blücher, 1970.
- 8) Jolly W. L., “Modern Inorganic Chemistry”, 2nd Ed. McGraw-Hill, Singapore, 1991.
- 9) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H., “Inorganic Chemistry”, 2ndEd., Oxford University Press, Oxford, 1994.
- 10) Huheey, J. E. “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and reactivity”. 3rd Ed. New York, Harper & Row, 1983
- 11) Sneed, M., and Maynard, J., “General Inorganic Chemistry”, Van Nostrand, New York, 1942.
- 12) Willard, H. H., Merritt, Jr., L. L. and Dean, J. A., “Instrumental Methods of Analysis”, 5th Ed., Van Nostrand, New York, 1974.
- 13) Angelici, R. J., “Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry”, W. B. Saunders, 1969.
- 14) Giesbrecht, E. (Coord.), “Experiências de Química: Técnicas e conceitos básicos”, EDUSP, São Paulo, 1982.
- 15) Armour, M.A.; “Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide”, 2nd Ed, Lewis Publishers, Florida, 1996.

II) Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS

III) Espectroscopia eletrônica: Reflectância Difusa (UV-VIS)