

Universidade de São Paulo
Instituto de Química



Colóquio laboratório 6: Determinação da constante de equilíbrio de complexação

QFL1444

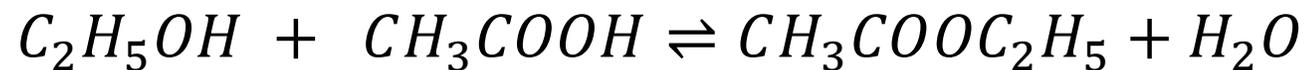
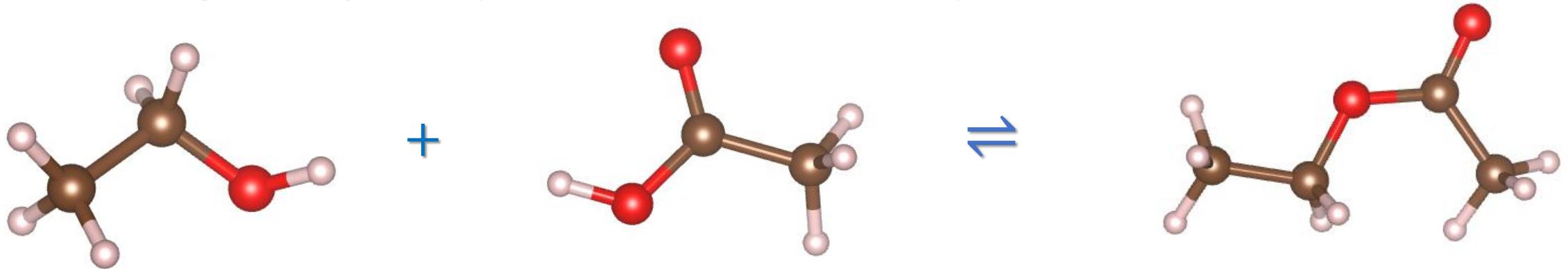
Vitor H. Paschoal

e-mail: paschoal.vhp@usp.br

- Constante de equilíbrio: visão cinética vs. visão termodinâmica
- Colorimetria(?)
- Procedimento experimental:
 - Formação do monotiocianatoferro(III)
 - Cálculo da constante de equilíbrio: constante de equilíbrio aparente (observada) vs. constante de equilíbrio termodinâmica
 - Equilíbrio químico vs. Cinética lenta

Visão cinética do equilíbrio químico

- Ludwig Wilhemly: Dependência da velocidade de reação da hidrólise de um açúcar por ácidos
- Berthelot e St. Gilles: Dependência da velocidade de hidrólise do etanol pelo ácido acético
- Guldberg e Waage: O equilíbrio químico como um processo dinâmico



- No equilíbrio:

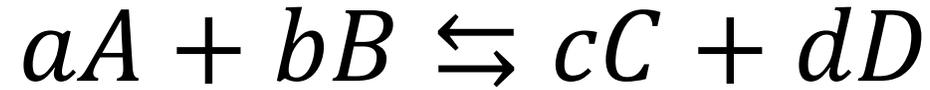
$$v_{dir} = k_{dir} [C_2H_5OH][CH_3COOH] = v_{inv} = k_{inv} [CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

Tabela 1: Relação entre mols de etanol, éster e a constante de equilíbrio para a reação 1. Note que a quantidade de ácido acético foi fixada em 1 mol.

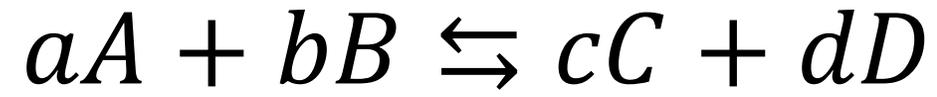
Mols de C ₂ H ₅ OH	Mols de CH ₃ OOC ₂ H ₅	Constante de equilíbrio
0.05	0.049	2.62
0.18	0.171	3.91
0.50	0.414	3.40
1.00	0.667	4.00
2.00	0.858	4.52
8.00	0.966	3.75

$$K = \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]}$$

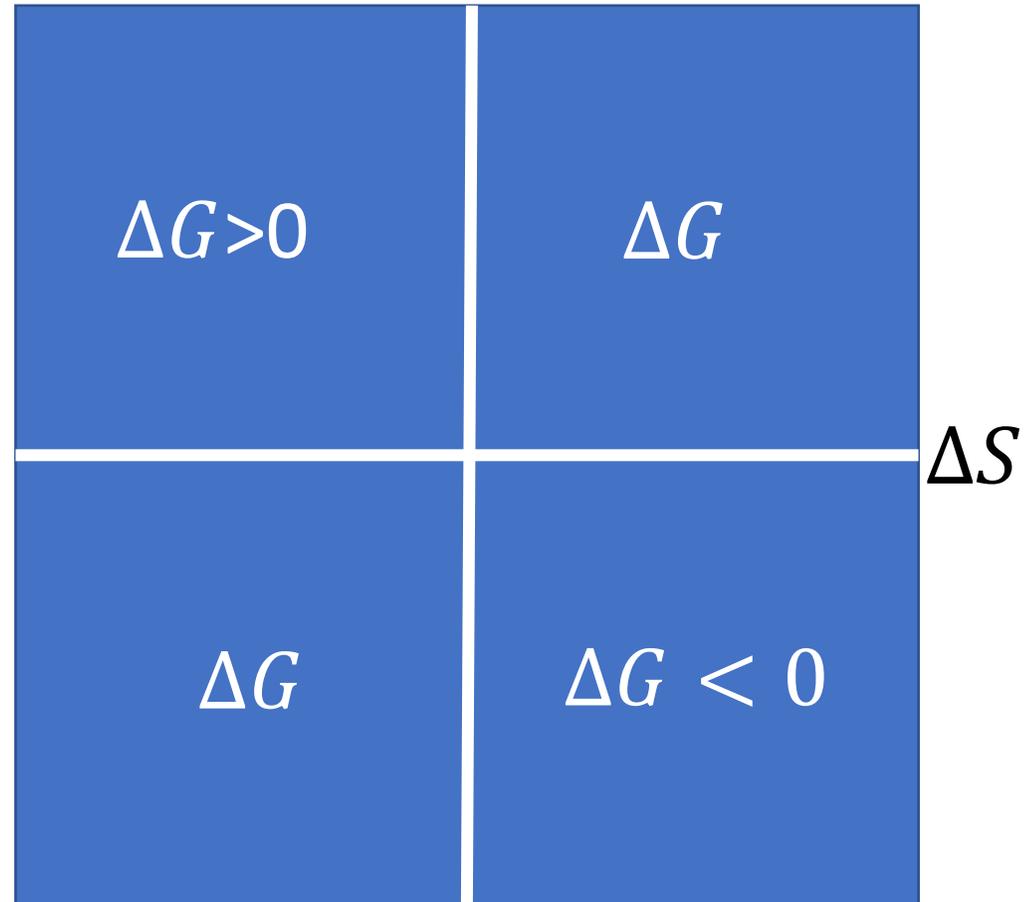
Visão termodinâmica do equilíbrio químico

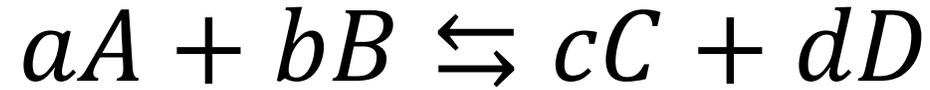


$$\Delta G = (G(C) + G(D)) - (G(A) + G(B))$$



ΔH





$$\Delta G = (G(C) + G(D)) - (G(A) + G(B))$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q_r)$$

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

No equilíbrio

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_{eq})$$

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

No equilíbrio

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$



$$K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Comportamento ideal \Leftrightarrow Alta diluição

Comportamento real

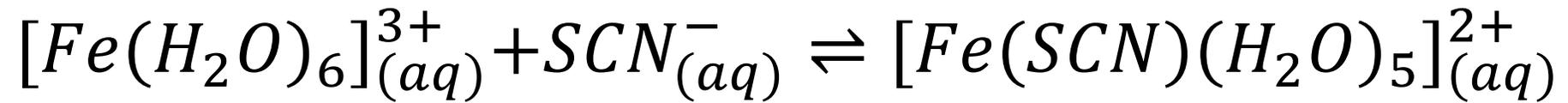
$$a_A^a = ([A]\gamma_A)^a$$

Modelo de Davies para o coeficiente de atividade

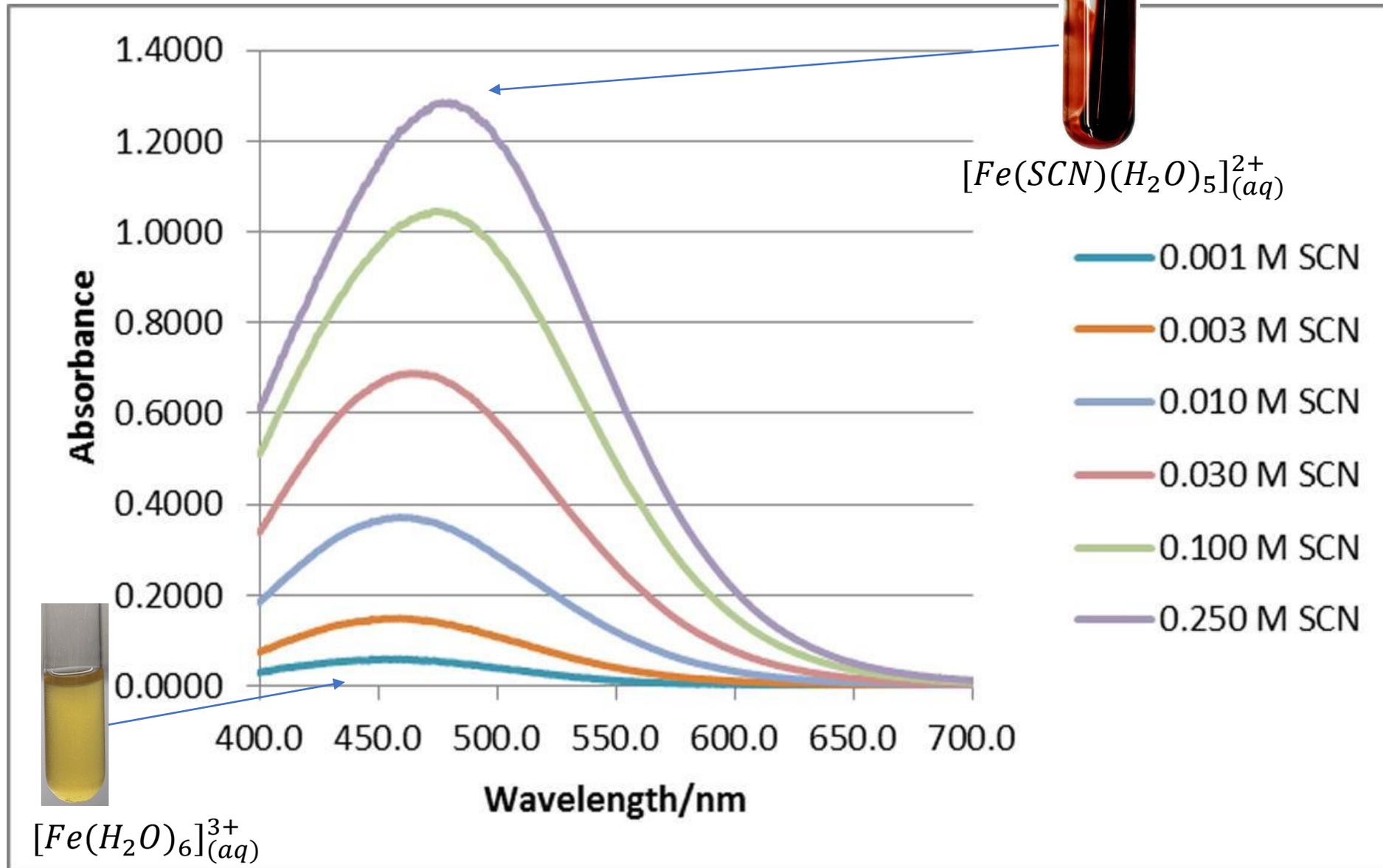
$$\log(\gamma) = -0.509z^2 \left[\frac{\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}} - 0.30 \left(\frac{I}{m^0}\right) \right]$$

- z é a carga do íon
- I é a força iônica do meio
- m é a concentração molal padrão da solução.
- Considerar a densidade da solução 1.02 g/mL

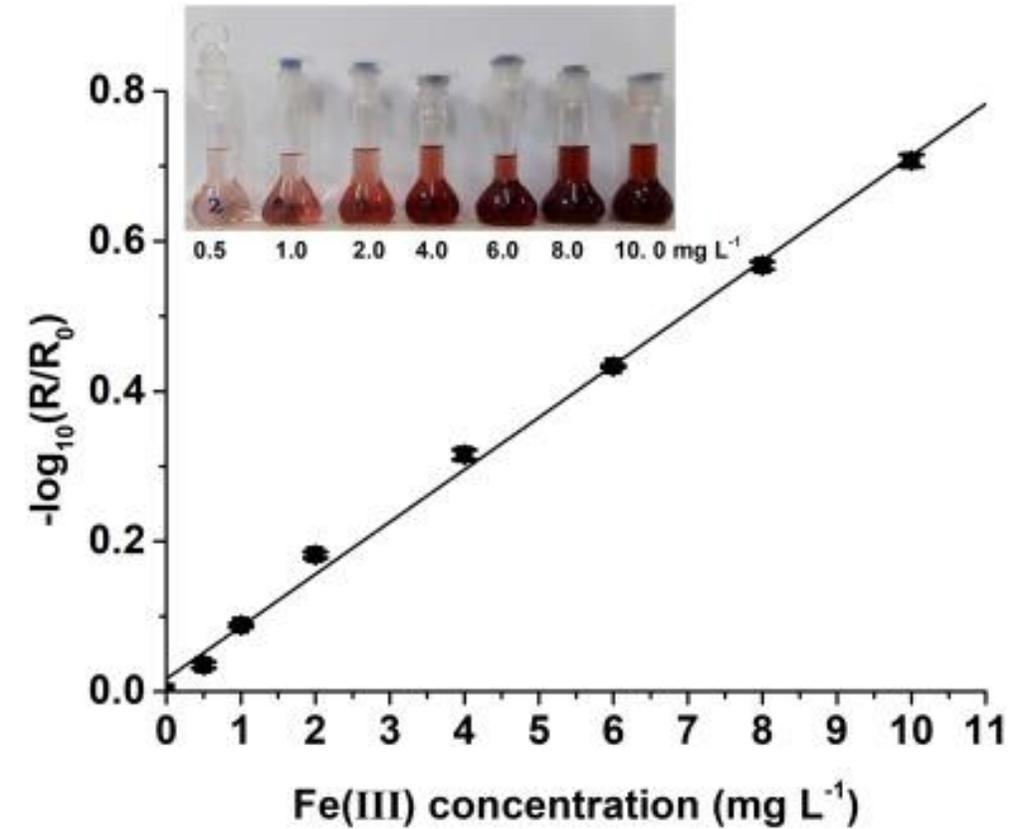
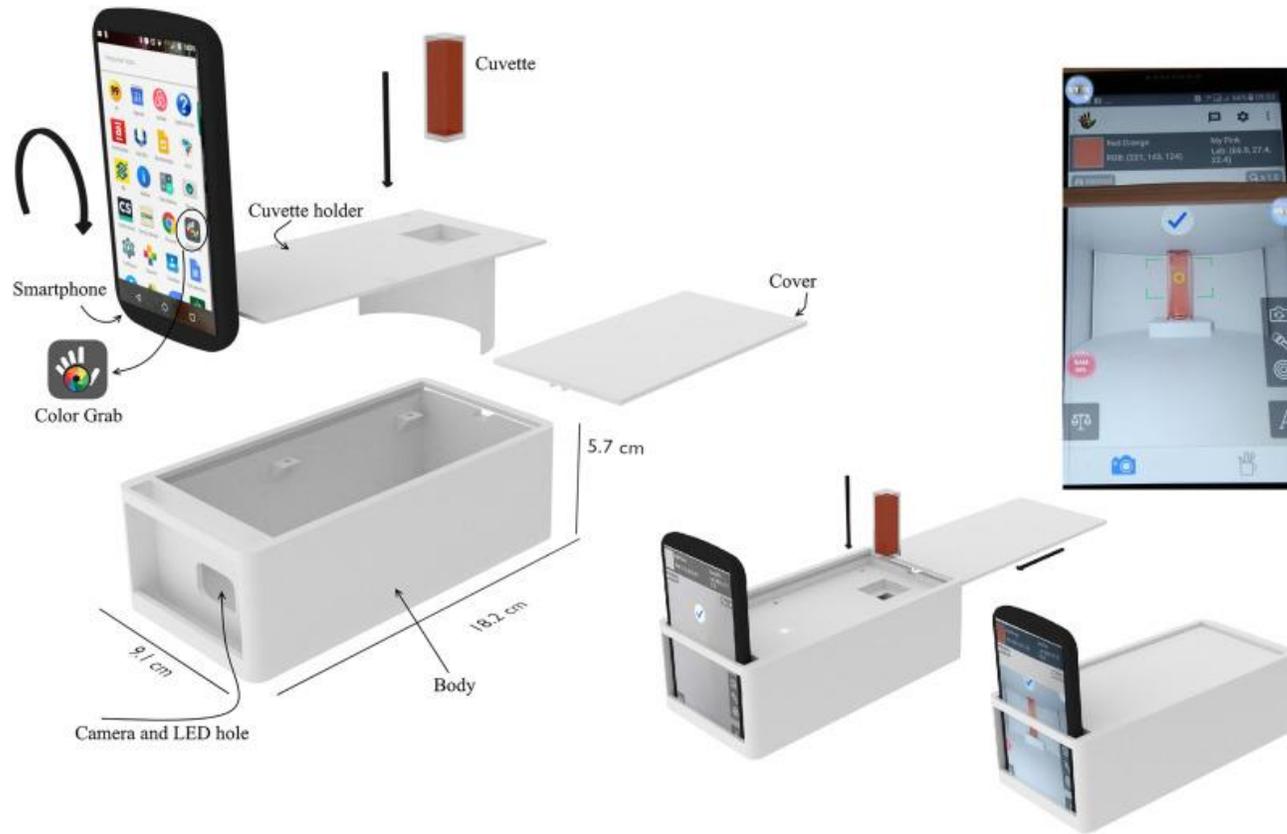
A reação do Fe^{3+} com SCN^-



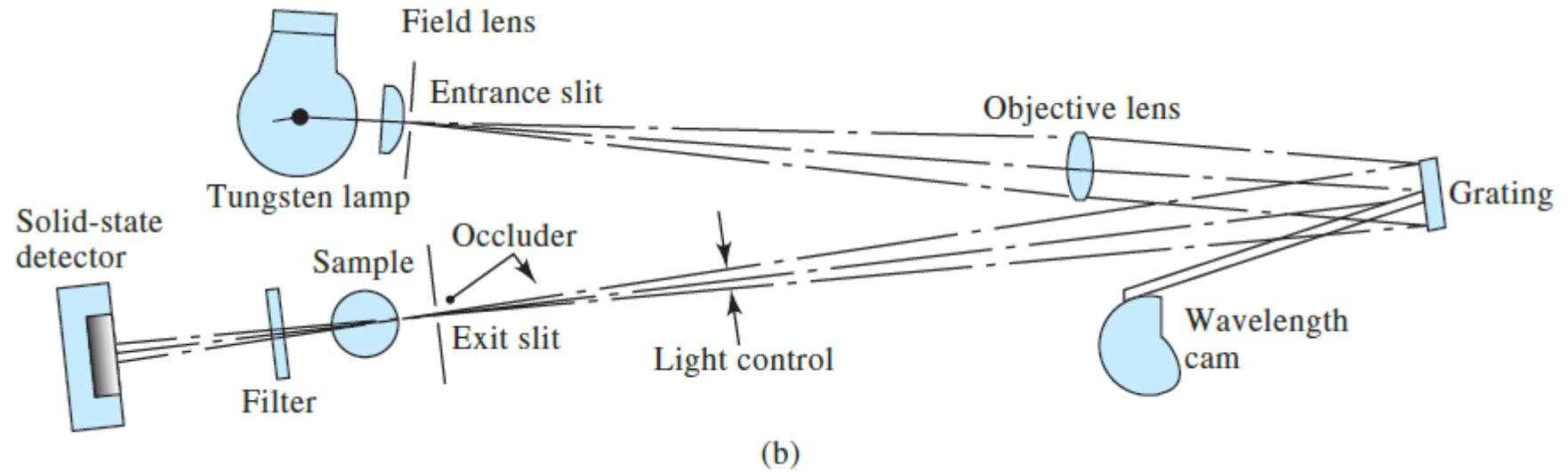
A reação do Fe^{3+} com SCN^-



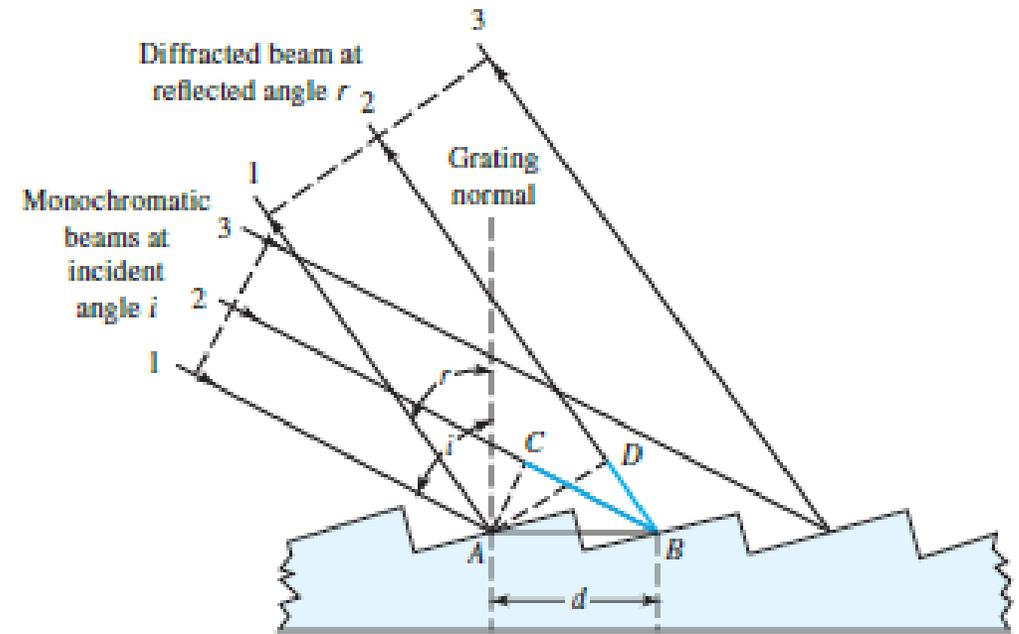
Colorimetry



Espectrofotometria



Espectrofotometria

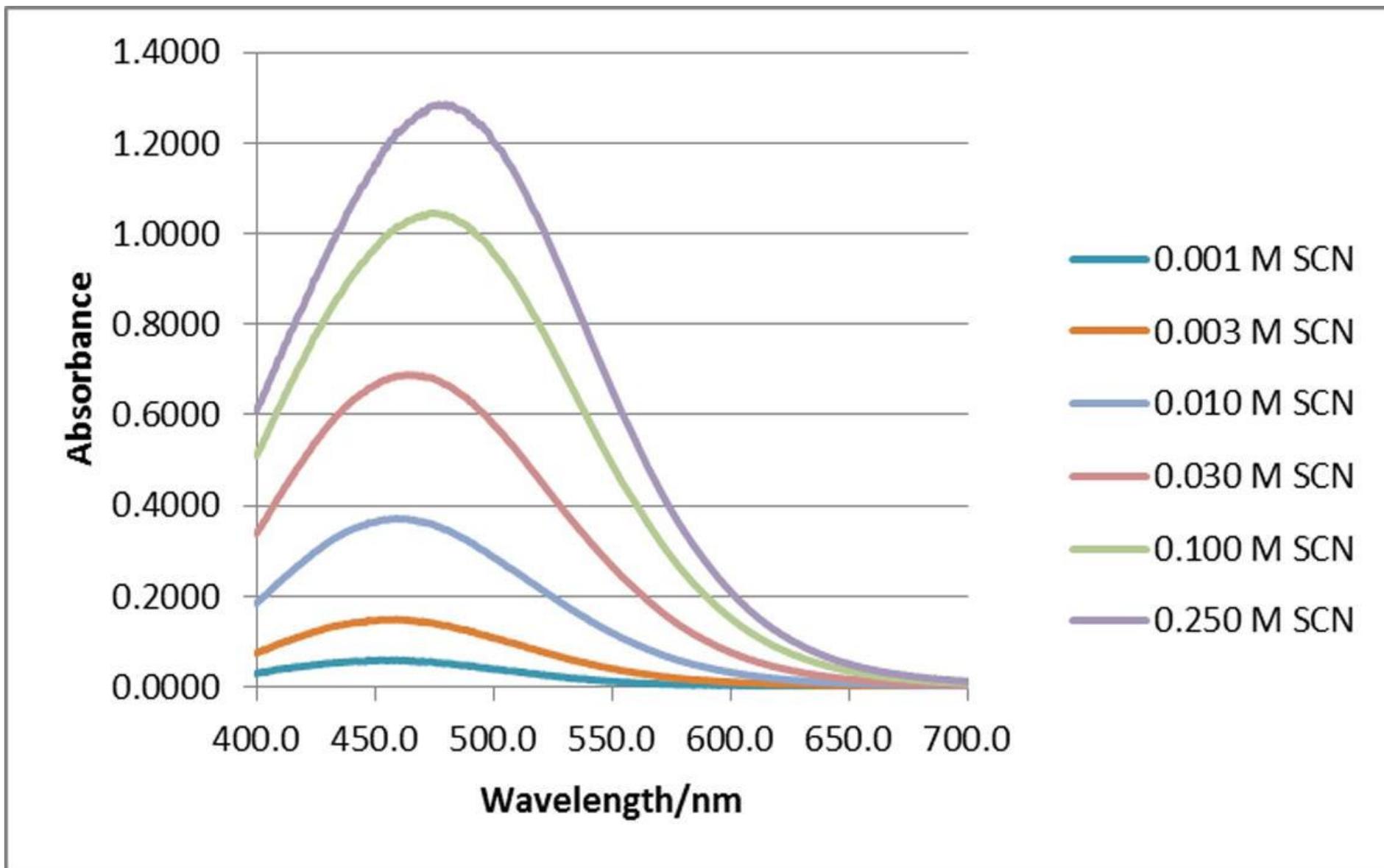


Procedimento experimental:

3 etapas:

- Determinar qual vai ser o comprimento de onda máximo para as medidas (420, 450, 470, 520 e 570 nm).
- Determinar a curva de calibração do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$.
- Determinar a as concentrações de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ na solução:
 - Assim que elas forem preparadas
 - Após 20 minutos

1ª Etapa



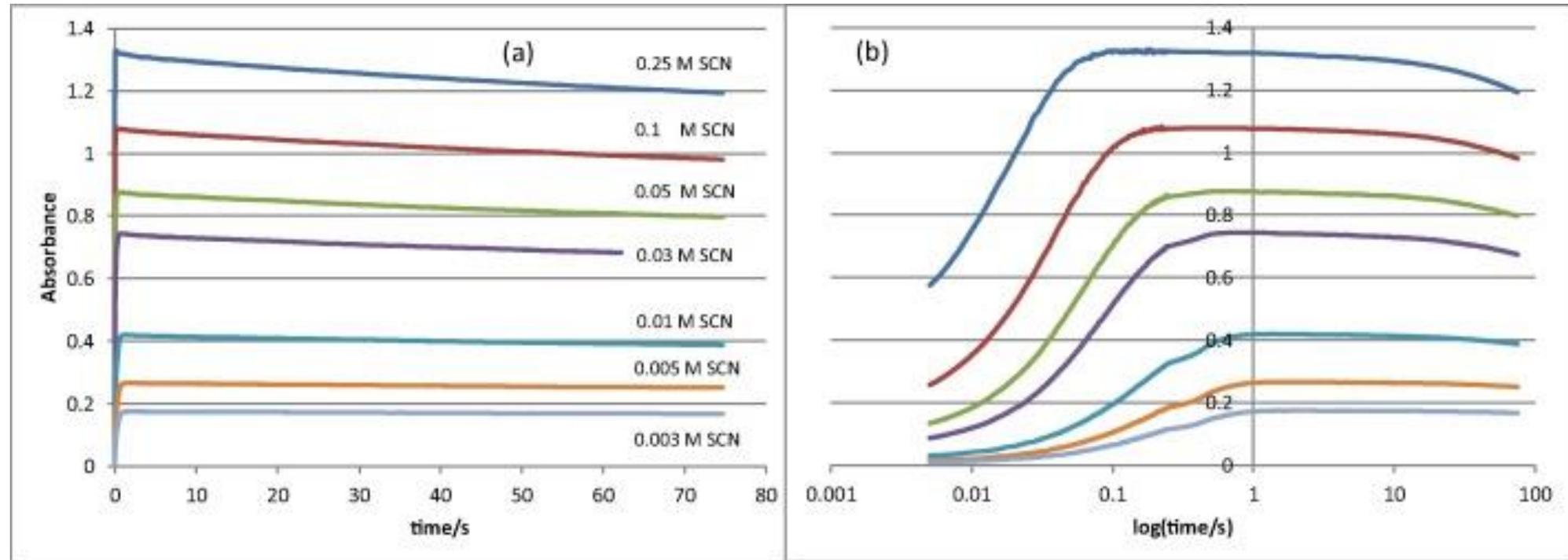
Procedimento experimental:

3 etapas:

- Determinar qual vai ser o comprimento de onda máximo para as medidas (420, 450, 470, 520 e 570 nm).
- Determinar a curva de calibração do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$.
- Determinar a as concentrações de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ na solução:
 - Assim que elas forem preparadas
 - Após 20 minutos

Procedimento experimental:

- Equilíbrio químico ou cinética lenta?



Para o relatório



Relatório (Turma 2): L6 - Determinação da constante de equilíbrio de complexação por colorimetria

Abre: quinta, 17 nov 2022, 12:00

Vencimento: domingo, 20 nov 2022, 23:59

Itens que devem ser discutidos no relatório:

- Os equilíbrios químicos envolvidos no experimento, as respectivas equações químicas e as equações das constantes de equilíbrio.
- Qual o comprimento de onda selecionado para monitorar o processo? Por quê?
- A diferença entre a constante de equilíbrio obtida pelo método gráfico e pelo método tradicional.
- As diferenças entre a constantes de equilíbrio aparente e da termodinâmica
- Qual a importância do ácido nítrico para o experimento?
- O que ocorre se a solução do complexo demora para ser medida? Como isso impacta os valores das constantes de equilíbrio?
- Discussão dos erros envolvidos no experimento, além de erros grosseiros.
- Estimativas das incertezas envolvidas no experimento.

Gráficos que o relatório deve conter

- O espectro UV/VIS do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})]^{2+}$.
- A curva de calibração do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})]^{2+}$.
- A curva para o método gráfico de determinação da constante de equilíbrio.