

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



UNICAMP

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

*“Demonstrações Quantitativas para disciplinas de
Físico-Química Teórica”*

Aluno: Mauro José Evangelista

Orientador: José de Alencar Simoni

Campinas – SP

Maio/2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

NIDADE	FL
CHAMADA	T/VN1040
	Ev14d
	EX
OMBO BC	60739
ROC.	16.127-04
	C <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>
REÇO	11,00
DATA	18.11.04
CPD	

3.167d 331956

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Ev14d

Evangelista, Mauro José.

Demonstrações quantitativas para disciplinas de físico-química teórica / Mauro José Evangelista. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: José de Alencar Simoni

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Físico-química. 2. Termodinâmica. 3. Cinética.
4. Demonstrações. I. Simoni, José de Alencar.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Só o trabalho é fonte da riqueza imperecível e somente a educação é luz a nortear-lhe os movimentos para mais altos destinos.

Aprendamos a servir, aperfeiçoando-nos, e traremos conosco, no coração, e no cérebro, a paz e o amor que representam, em nossas almas, o incorruptível patrimônio de Deus.

DEDICATÓRIA

A toda a minha família, em especial à minha esposa Célia Regina, aos meus filhos Maurinho e Marcelo, e aos meus pais Maurílio e Luiza, pelos sacrifícios compartilhados com tanto amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, inteligência suprema, causa primária, que me permitiu, após tantos anos, mais esta vitória.

Ao Prof. José Alencar Simoni, acima de tudo pela amizade, carinho, paciência, orientação, competência e apoio oferecidos durante a realização deste trabalho.

Ao meu grande amigo Carlos Roberto Barbosa (Barbosa), pela ajuda nas montagens dos circuitos elétricos, pelos livros, dicas e sugestões apresentadas.

Aos meus companheiros de laboratório, pela amizade, ajuda e sugestões sempre bem vindas

Ao Instituto de Química da Unicamp, pela estrutura oferecida e possibilidade de realização deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca do IQ pela disponibilidade oferecida.

Ao pessoal da CPG pela eficiência no desenvolvimento das suas funções.

Ao Colégio Objetivo de Espírito Santo do Pinhal, Mantenedores, Diretora e Funcionários, pelo entendimento das minhas ausências, permissão para eu utilizar os materiais e equipamentos da escola e colaboração quando testava as demonstrações.

Aos amigos, Nei, Dito e Alessandra, pela ajuda prestada na impressão da Dissertação/Tese.

CURRICULUM VITAE

1. Formação

1.1. Ensino Médio

1.1.1. Escola de 2º Grau Professor Raimundo Moniz de Aragão - Espírito Santo do Pinhal - SP Conclusão: 1980

1.1.2. Escola Estadual de 1º. e 2º. Graus Cardeal Leme - Espírito Santo do Pinhal – SP Conclusão: 1980

1.2. Curso Superior

1.2.1. Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas – SP.
Período: 1981 – 1984

1.2.2. Bacharelado em Química Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas – SP.
Período: 1984 – 1985

1.2.3. Licenciatura Plena em Química

Faculdades Integradas Maria Imaculada - Mogi-Guaçu – SP.
Período: 1998

1.3. Estágio em Área Industrial

1.3.1. Participou da pesquisa para se descobrir a causa da perda da eficiência do catalisador dietanolamina(DEA), utilizado na eliminação de enxofre presente na gasolina, obtida através do craqueamento de frações mais pesadas do petróleo.

Empresa: Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRÁS)

Período: 11/02/1985 a 26/06/1985, totalizando 700 horas de estágio.

1.4. Participação e Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos.

1.4.1. Participou da “25ª Reunião Anual da SBQ”, realizada no período de 20 a 23 de maio de 2002 em Poços de Caldas – MG, tendo apresentado o trabalho: “Entropia e Probabilidades”, sob forma de painel.

1.4.2. Participou da “26ª Reunião Anual da SBQ”, realizada no período de 26 a 29 de maio de 2003 em Poços de Caldas – MG, tendo apresentado o trabalho: “Termocalorímetro – Um Dispositivo Para se Demonstrar a Medida da Entalpia de uma Reação Química”, sob forma de painel.

2. Atividades Profissionais em Área Industrial

2.1. Empresa: Fundação para o Desenvolvimento da Unicamp (FUNCAMP).

Atividades: Análises Bromatológicas e Farmacêuticas, Análises Petroquímicas.

Período: 1985 – 1986.

2.2. Empresa: Produtos Químicos ELEKEIROZ S/A

Atividades: Controle de Qualidade de Produtos Químicos, comprados e produzidos pela Empresa. Controle da Qualidade das Águas das Caldeiras, e Efluentes Industriais.

Período: 1986 – 1987.

2.3. Empresa: Cortume Pedro Corsi S/A

Atividades: Responsável Técnico pela Produção de Solados de Couro. Controle da Qualidade dos Efluentes Industriais.

Período: 1987 – 1990.

2.4. Empresa: SÃO PAULO Alpargatas S/A

Atividades: Supervisor de Produção de Solados de Borracha.

Período: 1990 – 1992.

3. Atividades Profissionais em Área de Ensino

3.1. Escola: E.E.P.S.G. Cardeal Leme – Espírito Santo do Pinhal – SP

Atividade: Professor de Química e Física.

Período: 1993 – 1996.

3.2. Escola: Centro Educacional de Andradas S/C LTDA – Andradas – MG
Atividade: Professor de Química e Física.
Período: 1994 - 2002

3.3. Escola: Centro Educacional Pinhalense S/C LTDA – Espírito Santo do
Pinhal – SP
Atividade: Professor de Química e Física.
Período: A partir de 1992...

3.4. Escola: Centro Educacional Triângulo LTDA – São João da Boa Vista –
SP
Atividade: Professor de Química e Física.
Período: A partir de 1995...

3.5. Escola: Instituto de Educação Alfa – Andradas – MG
Atividade: Professor de Física.
Período: A partir de 2003..

RESUMO

Demonstrações quantitativas para disciplinas de físico-química teórica

Este trabalho propõe demonstrações para uma disciplina de físico-química teórica, pertinente aos conteúdos de calorimetria, entropia e segunda lei da termodinâmica, cinética das reações químicas, equilíbrio químico e estudo de gases. Também apresenta a confecção e montagem de equipamentos simples e extremamente baratos, necessários a estas demonstrações. Esses instrumentos, embora destinados a demonstrações quantitativas, têm o propósito de serem utilizados em sala de aula, e portanto, para serem utilizados em determinações quantitativas rigorosas, deverão sofrer melhorias.

ABSTRACT

Quantitative demonstrations for a theoretical physical-chemistry subject

This thesis shows demonstrations of quantitative aspects for physical-chemistry discipline concerning to calorimetry, entropy and second law of thermodynamics, chemical kinetics, chemical equilibrium and study of gases.

This thesis also presents the construction and montage of simple and extremely unexpensive equipments, necessary to those demonstrations. These instruments are useful for quantitative demonstrations to be used in classroom situations but, for precise quantitative determinations, these demonstrations should undergo improvement.

ÍNDICE

1–Introdução	1
1.1 – Levantamento Histórico das Demonstrações no Journal of Chemical Education	3
2 – Objetivos	14
3 – Cuidados na manipulação de reagentes químicos	14
4 – Parte experimental	17
4.1 – Demonstração nº 1	
Entropia e Probabilidades	17
4.1.1 – Objetivo	17
4.1.2 – Introdução	17
4.1.2.1 – Entropia e desordem	22
4.1.3 – Apresentação da demonstração	23
4.1.3.1 – Construção do Jogo	25
4.1.4 – Discussão	27
4.1.5 – Conclusões	32
4.1.6 – Apêndice	33
4.2 – Demonstração nº 2	
Termocalorímetro – Um Dispositivo para se Demonstrar a Medida da Entalpia de uma Reação Química	34
4.2.1 – Objetivo	34
4.2.2 – Introdução	34

4.2.2.1 – Complexos Octaédricos	36
4.2.2.2. – Complexos Tetraédricos	38
4.2.3 – Apresentação da demonstração	44
4.2.3.1 – Construção do termocalorímetro	44
4.2.3.2 – Procedimento experimental	46
4.2.4 – Discussão	48
4.2.4.1 – Resultados Obtidos	50
4.2.5 – Conclusões	52
4.3 – Demonstração nº 3	
Fotômetro Portátil para Demonstrações – Determinação fotométrica da constante de dissociação do azul de bromotimol	53
4.3.1 – Objetivo	53
4.3.2 – Introdução	53
4.3.3 – Apresentação da demonstração	60
4.3.3.1 – Construção do fotômetro	60
4.3.3.2 – Procedimento experimental	63
4.3.4 – Discussão	65
4.3.4.1 – Resultados Obtidos	65
4.3.5 – Conclusão	70
4.3.6 – Apêndice	73
4.4 – Demonstração nº 4	
Fotômetro Portátil para Demonstrações – Estudo da cinética da reação entre permanganato de potássio e peróxido de	

hidrogênio em meio ácido.	80
4.4.1 – Objetivo	80
4.4.2 – Introdução	80
4.4.3 – Apresentação da demonstração	86
4.4.3.1 – Construção do fotômetro	87
4.4.3.2 – Determinação da cor do led	89
4.4.3.3 – Procedimento Experimental	90
4.4.4 – Discussão	95
4.4.4.1 – Resultados Obtidos	96
4.4.5 – Conclusão	106
4.4.6 – Apêndice	108
4.4.6.1 – Tabelas	108
4.4.6.2 – Estudo da cinética de reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio em meio sulfúrico utilizando-se o espectrofotômetro HP	126
4.4.6.3 – Tabelas	133
4.5 – Demonstração nº 5	
Demonstração do zero absoluto com a ajuda de um termômetro a gás e um retroprojeter (Lei de Charles).	145
4.5.1 – Objetivo	145
4.5.2 – Introdução	145
4.5.3 – Apresentação da demonstração	148
4.5.3.1 – Construção do Termômetro de gás	149

4.5.3.2 – Procedimento experimental	150
4.5.4 – Discussão	151
4.5.4.1 – Resultados Obtidos	153
4.5.5 – Conclusão	157
4.5.6 – Apêndice	159
5 – Conclusão geral	162
6 – Bibliografia	162

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros para construção do termocalorímetro	45
Tabela 2.	Valores da densidade da solução hidro-alcoólica de cloreto de cobalto.	50
Tabela 3.	Massas dos reagentes, utilizadas nos vários experimentos de demonstração.	50
Tabela 4.	Valores de variação de volume e variação de temperatura da solução de cloreto de cobalto, observados experimentalmente.	51
Tabela 5.	Valores da entalpia de reação obtida experimentalmente.	51
Tabela 6.	Dados para a curva analítica da espécie amarela (indicador na forma ácida).	66
Tabela 7.	Dados para a curva analítica para a espécie azul (indicador na forma básica).	67
Tabela 8.	Absorbância das soluções do indicador em função do pH.	69
Tabela 9.	Valores de pK_I , para todas as soluções do indicador, em diferentes pH.	70
Tabela 10.	Dados para as curvas analíticas do indicador em solução ácida (HIn), em 617 nm e 434 nm – espécie amarela (indicador na forma ácida).	74
Tabela 11.	Dados para as curvas analíticas do indicador em solução básica (In^-), em 617 nm e 434 nm – espécie azul (indicador na forma básica).....	76
Tabela 12.	Absorbância das soluções em função do pH, medidos em 434 nm e 617 nm.	77
Tabela 13.	Concentração das espécies amarela (forma ácida) e azul (forma básica) nas várias soluções de pH conhecido e valores de pK	

calculados	79
Tabela 14. Soluções de permanganato de potássio em meio sulfúrico, em várias concentrações do ácido.	93
Tabela 15. Tempo de reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em várias concentrações de ácido sulfúrico. ...	94
Tabela 16. Constantes de velocidade determinadas experimentalmente. (para a reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em diversas concentrações de ácido sulfúrico).	103
Tabela 17. Valores das Energias de ativação da reação em kJ mol^{-1}	105
Tabela 18. Dados para construção da curva analítica da solução de permanganato de potássio.	108
Tabela 19. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à $17\text{ }^\circ\text{C}$ e $1,01 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.	109
Tabela 20. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à $17\text{ }^\circ\text{C}$ e $5,05 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.	110
Tabela 21. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à $17\text{ }^\circ\text{C}$ e $1,51 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.	111
Tabela 22. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à $17\text{ }^\circ\text{C}$ e $3,03 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.	112
Tabela 23. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à $23\text{ }^\circ\text{C}$ e $1,01 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico	113

Tabela 24. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	114
Tabela 25. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	115
Tabela 26. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	116
Tabela 27. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	117
Tabela 28. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	118
Tabela 29. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	119
Tabela 30. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	120
Tabela 31. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	121
Tabela 32. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à	

33 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	122
Tabela 33. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	123
Tabela 34. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	124
Tabela 35. Dados obtidos experimentalmente, que permitirão o cálculo da energia de ativação da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio.	125
Tabela 36. Constantes de velocidade determinadas experimentalmente. (para a reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em diversas concentrações de ácido sulfúrico).	131
Tabela 37. Valores das energias de ativação da reação em kJ mol ⁻¹	133
Tabela 38. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 15 °C e 4×10^{-3} mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	134
Tabela 39. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 15 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	135
Tabela 40. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 15 °C e 3×10^{-2} mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	136
Tabela 41. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 25 °C e 4×10^{-3} mol dm ⁻³ em ácido sulfúrico.	137

Tabela 42. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 25 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	138
Tabela 43. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 25 °C e 3×10^{-2} mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	139
Tabela 44. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 35 °C e 4×10^{-3} mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	140
Tabela 45. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 35 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	140
Tabela 46. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 35 °C e 3×10^{-2} mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	141
Tabela 47. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 45 °C e 4×10^{-3} mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	142
Tabela 48. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 45 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	143
Tabela 49. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 45 °C e 3×10^{-2} mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.	143
Tabela 50. Dados obtidos experimentalmente, que permitirão o cálculo da energia de ativação da reação entre o permanganato de potássio e o	

peróxido de hidrogênio.	144
Tabela 51. Resultados obtidos experimentalmente, comparados com o valor real do zero absoluto.	157
Tabela 52. Dados experimentais da determinação do volume do bulbo do termômetro.	159
Tabela 53. Dados experimentais para a determinação do fator de conversão entre o deslocamento do menisco de mercúrio e variação de volume experimentado pelo gás, quando aquecido.	159
Tabela 54. Resultados experimentais relativos ao primeiro experimento envolvendo o termômetro de gás.....	160
Tabela 55. Resultados experimentais relativos ao segundo experimento envolvendo o termômetro de gás.....	160
Tabela 56. Resultados experimentais relativos ao terceiro experimento envolvendo o termômetro de gás.....	161
Tabela 57. Resultados experimentais relativos ao primeiro experimento envolvendo o termômetro de gás.....	161

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Árvore de chumbo (estrutura formada por átomos de chumbo, deslocado de sua respectiva solução pelo zinco, metal menos nobre e portanto mais reativo que o chumbo).	4
Figura 2. Aparelho para experimentos de condutividade.	5
Figura 3. Aparelho para determinar o coeficiente de expansão dos gases. Onde A é um balão de fundo redondo, B é um manômetro de tubo em U, C é um guia móvel para facilitar a leitura do manômetro, D é uma parede para isolamento térmico do manômetro e E é um bequer..	6
Figura 4. Crescimento de cristais em torno de fios de ferro e zinco, quando mergulhados em solução de ferricianeto de potássio.	8
Figura 5. Modelo mecânico do átomo.	10
Figura 6. Modelo mecânico de uma reação em cadeia.	11
Figura 7. Simulação de uma reação de primeira ordem em um osciloscópio. Curva I – Concentração do reagente versus tempo. Curva II - Concentração do produto versus tempo.	12
Figura 8. Qualquer transformação reversível pode ser formada por um conjunto de ciclos de Carnot.	20
Figura 9. Vista em perspectiva do corpo do jogo.	25
Figura 10. Vista frontal e parcial do jogo.	26
Figura 11. Vista frontal e parcial do jogo.	27
Figura 12. Gráfico das probabilidades em função do somatório de pontos obtidos em cada jogada.	32
Figura 13. Representações esquemáticas para os cinco orbitais 3d. ...	36
Figura 14. Seis ligantes se aproximam do átomo metálico (ou seu íon), pelos centros das faces de um cubo imaginário.	37

Figura 15. Desdobramento dos orbitais d, num complexo octaédrico.	38
Figura 16. Representação esquemática para quatro ligantes que se aproximam do átomo metálico (ou de seu íon), em vértices alternados	39
Figura 17. Desdobramento dos orbitais d, num complexo tetraédrico.	39
Figura 18. Desdobramento dos orbitais d, do Fe^{+3} , num complexo octaédrico de campo fraco.	42
Figura 19. Desdobramento dos orbitais d, do Fe^{+3} , num complexo octaédrico de campo forte.	43
Figura 20. Termocalorímetro.	45
Figura 21. Forma ácida do azul de bromotimol.	58
Figura 22. Forma básica do azul de bromotimol.	58
Figura 23. a) Planta do LDR utilizado na construção do fotômetro, visão lateral e frontal, onde as dimensões do LDR são dadas em milímetros. b) Símbolo do LDR, utilizado em esquemas.	61
Figura 24. Curva da resistência de um LDR, em função da intensidade luminosa relativa, que o atinge.	62
Figura 25. Esquema do fotômetro.	63
Figura 26. Curva analítica do indicador (amarelo).	66
Figura 27. Curva analítica do indicador (azul).	68
Figura 28. Espectro de absorção do Azul de bromotimol em solução ácida (HIn) e solução básica (In^-).	73
Figura 29. Curvas analíticas do indicador em solução ácida (HIn), em 617 nm e 434 nm.	75
Figura 30. Curvas analíticas do indicador em solução básica (In^-), em 617 nm e 434 nm.	76
Figura 31. Fototransistor – símbolo (a) – foto (b).	87

Figura 32. Fototransistor Darlington – símbolo (a) – Esquema (b). ..	88
Figura 33. Esquema elétrico do fotômetro montado.	89
Figura 34. Curva analítica da solução de permanganato de potássio....	96
Figura 35. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 17 °C..	97
Figura 36. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 23 °C...	98
Figura 37. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 29 °C...	100
Figura 38. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 33 °C...	101
Figura 39. Gráficos do logaritmo da constante de velocidade de reação em função do inverso da temperatura.....	104
Figura 40. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 15 °C.	126
Figura 41. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 25 °C.	127
Figura 42. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 35 °C.	129
Figura 43. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 45 °C.	130
Figura 44. Gráficos do logaritmo da constante de velocidade de reação	

em função do inverso da temperatura.	132
Figura 45. Esquema do termômetro de gás.	150
Figura 46. O gráfico esperado do volume versus temperatura, na demonstração relatada.....	153
Figura 47. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.....	153
Figura 48. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.	154
Figura 49. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.	155
Figura 50. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.....	156

1 – Introdução

A química, como ciência experimental, exige para seu estudo atividades de laboratório. Seria absurdo pensar no ensino de química, sem o auxílio da experimentação. Esta observação permite a conclusão de que teoria e prática devem estar muito bem associadas, para possibilitarem ao estudante, a construção de um sólido conhecimento em química. Embora esta conclusão seja verdadeira, deve-se salientar que, para uma perfeita associação entre teoria e prática, um laboratório sofisticado não seria necessário, mesmo porque, a maioria das instituições universitárias de ensino de química do Brasil, não o têm.

Ao contrário, com um pouco de criatividade durante as aulas, o professor pode realizar algumas demonstrações que, com certeza, atrairão a atenção dos estudantes, tornando-os mais susceptíveis ao aprendizado.

Dessa forma, já há muitos anos, demonstrações em sala de aula vêm sendo utilizadas para ilustrar os princípios fundamentais que envolvem esta ciência fascinante (1 – 3). A importância das demonstrações em um curso de química não é restrita apenas à ilustração de um fenômeno em particular, mas à possibilidade de se relacionar o mundo macroscópico ao microscópico (4). E para que essa relação possa ser estabelecida, toda uma linguagem técnico-científica deve ser utilizada na demonstração.

Pode-se ir além, a demonstração quebra a monotonia de uma aula convencional, torna a tarefa de aprender menos dolorosa e também mais agradável. Aproxima professores e estudantes, possibilita a conexão entre a teoria e a prática, e o mais importante, permite avaliar o entendimento conceitual do estudante e desenvolver seu raciocínio crítico.

Assim, ao assistir a uma demonstração, o estudante deve anotar suas observações, tentar explicá-las em poucas palavras, e então partir para uma discussão em grupo, mediada pelo professor. Com certeza, uma discussão crítica impelirá o estudante a construir seu próprio conhecimento. É claro, que existem várias metodologias de demonstrações, e a sugerida acima é apenas uma delas. Outra possibilidade é permitir que os alunos efetivamente conduzam a demonstração, a partir de materiais e instrumentos previamente selecionados pelo professor, utilizando para isto, conceitos que deverão ser evidenciados no ato da demonstração ou até mesmo aqueles conceitos já estudados. Porém, usar as demonstrações para mostrar mudanças químicas dramáticas, ou fazer dessas demonstrações simplesmente um show de mágica, é perder a oportunidade de descrever as propriedades dos sistemas químicos e ensinar conceitos científicos que realmente contribuirão para o efetivo aprendizado dos alunos.

Uma das formas de tornar estas demonstrações disponíveis, é através da montagem de pequenos laboratórios portáteis que atendam as necessidades do professor interessado na implementação desse recurso educacional.

Insistindo um pouco mais na importância das demonstrações, periódicos especializados em ensino, e mesmo livros de química experimental, são excelentes fontes de inspiração, para que o professor possa continuamente inovar suas demonstrações.

1.1 – Levantamento Histórico das Demonstrações no Journal of Chemical Education

As demonstrações em sala de aula não são uma prática de ensino recente, algumas propostas de demonstrações se acham presentes no Journal of Chemical Education (periódico especializado no ensino de química), já em suas primeiras publicações.

Iniciando suas atividades em 1924, o Journal of Chemical Education, para surpresa de seus editores, rapidamente se tornou importante referência no ensino de química (5).

Nessa época as demonstrações eram bastante simples, isto é, a maioria delas tinham caráter estritamente qualitativo e podiam ser realizadas utilizando-se equipamentos disponíveis em qualquer laboratório, mas nem por isso deixavam de cumprir, satisfatoriamente, o propósito de tornar a química mais acessível aos alunos. Um exemplo é a árvore de chumbo (Lead Tree, título do artigo original), proposto por Charles H. Stone, em 1929 (3). Esta demonstração ilustra a série de reatividade dos metais, onde os menos nobres e portanto mais reativos, deslocam de suas respectivas soluções, os mais nobres e menos reativos. Percebe-se claramente o caráter qualitativo dessas demonstrações.

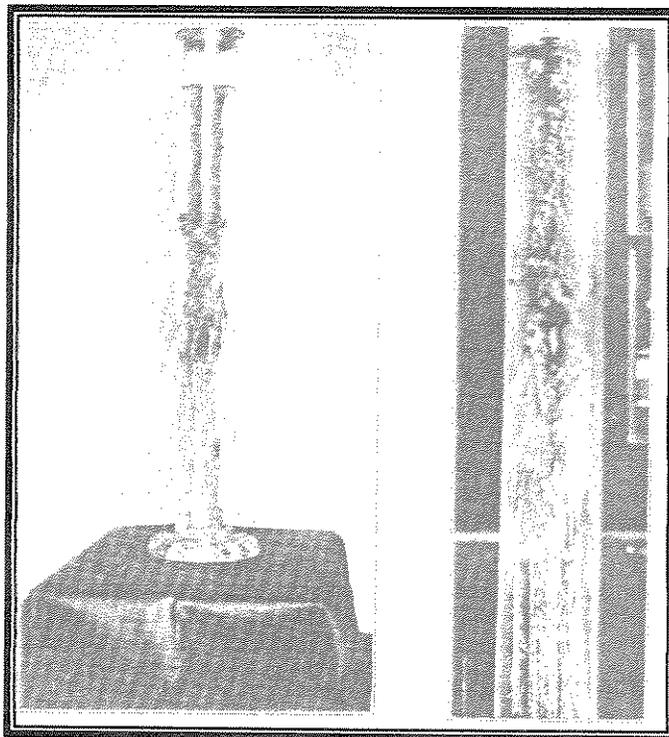


Figura 1. Árvore de chumbo (estrutura formada por átomos de chumbo, deslocado de sua respectiva solução pelo zinco, metal menos nobre e portanto mais reativo que o chumbo)

Mas, mesmo nessa época, o *Journal of Chemical Education* mostra alguns artigos que propõem a construção de equipamentos simples e de baixo custo, necessários às demonstrações a que se destinam. Cita-se como exemplo, o artigo publicado por Harry Clifford Doane (*An Apparatus For Conductivity Experiments*) (2). Este artigo sugere a construção de um equipamento que permite o estudo da condutividade das soluções.

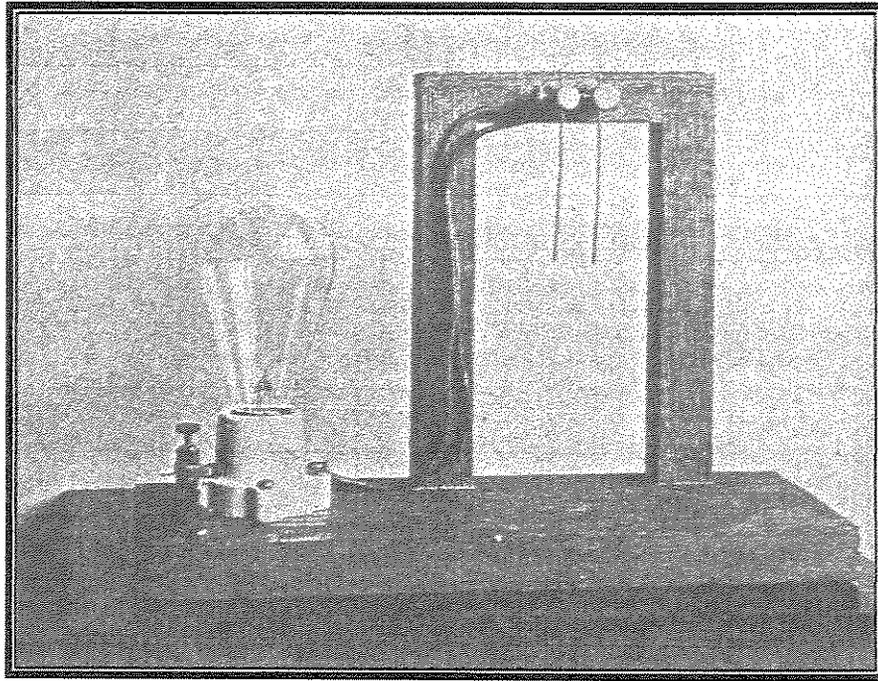


Figura 2. Aparelho para experimentos de condutividade

Ou ainda o artigo de W. H. Chapin e R. N. Maxson (New Apparatus For Determining The Coefficient Of Expansion Of Gases), onde os autores, apresentam a construção de um equipamento bastante simples que permite a determinação do coeficiente de expansão térmica dos gases (6) (figura3).

As medidas são bastante simples, com um barômetro, mede-se a pressão atmosférica, e através do manômetro de mercúrio, mede-se a pressão em duas temperaturas diferentes (θ). O coeficiente de expansão dos gases pode ser obtido pela expressão:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{1 + \theta_1 x}{1 + \theta_2 x} \quad (\text{equação 1})$$

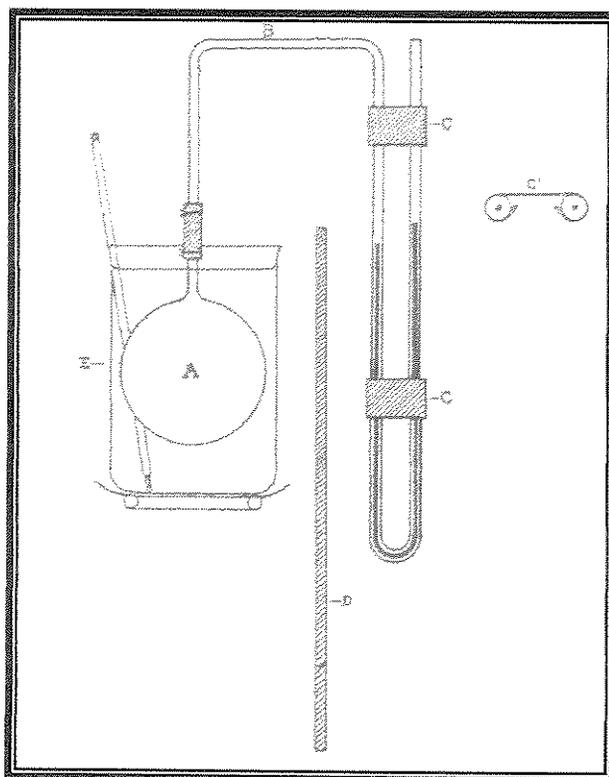


Figura 3. Aparelho para determinar o coeficiente de expansão dos gases. Onde A é um balão de fundo redondo, B é um manômetro de tubo em U, C é um guia móvel para facilitar a leitura do manômetro, D é uma parede para isolamento térmico do manômetro e E é um bequer.

Ao se analisar estas duas demonstrações percebe-se que a primeira tem um caráter estritamente qualitativo, já a segunda, tem caráter quantitativo. Observando-se a data de publicação destes artigos, tem-se reforçada a tese de que a prática das demonstrações não é recente.

Por volta de 1939, um outro tipo de demonstração começa a tomar espaço no Journal of Chemical Education. Estas demonstrações são feitas sobre retroprojetores, e os estudantes podem acompanhá-las através das imagens projetadas em uma tela.

O interesse por este tipo de demonstração surgiu por causa das dificuldades que os professores encontravam em transformar alguns experimentos em demonstrações, principalmente aqueles para o primeiro ano do curso de química. Como exemplo, citam-se as demonstrações realizadas em tubos de ensaio, que impedem que os alunos mais distantes sigam a demonstração. Citam-se ainda, as demonstrações muito rápidas, difíceis de serem acompanhadas pelos alunos, como as reações de precipitação, mas que, quando feitas sobre um retroprojektor, podem ser conduzidas para tornarem-se mais lentas e perceptíveis, despertando maior interesse (7).

Oscar W. Richards, em seu artigo, “The Projection of Chemical Lecture Experiments onto the Screen”(8) sugere várias demonstrações usando retroprojetores, como o crescimento de cristais em torno de fios de zinco e ferro, quando colocados em uma solução de ferricianeto de potássio. Isoladamente o crescimento dos cristais é maior no fio de ferro, mas se os dois fios são emendados, o crescimento dos cristais torna-se maior no fio de zinco, como pode ser observado na figura 4.

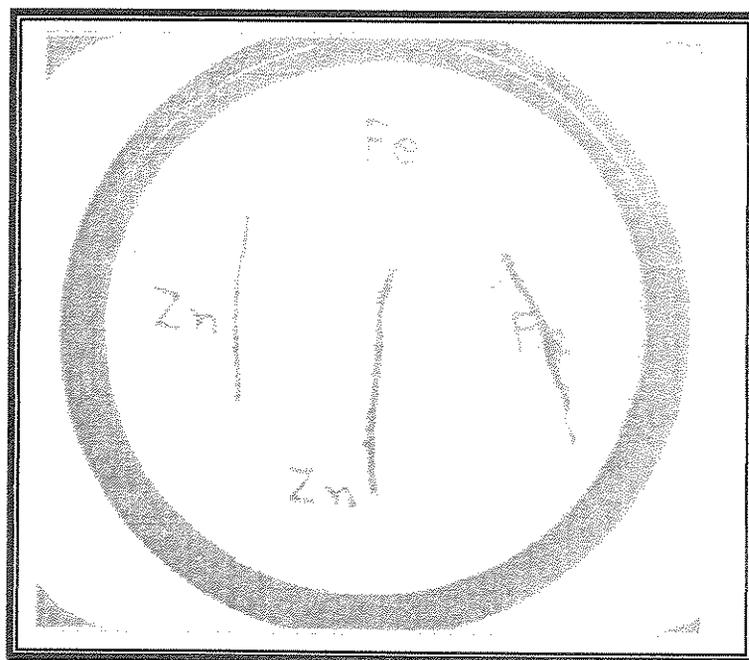


Figura 4. Crescimento de cristais em torno de fios de ferro e zinco, quando mergulhados em solução de ferricianeto de potássio

Com certeza, esta diferença de comportamento dos metais, provocada pelo simples fato de se estabelecer o contato entre eles, deve aguçar a curiosidade do aluno e motivá-lo a querer entender este comportamento. Nesse momento, o aluno estará apto a absorver todas as informações que a ele forem enviadas, e portanto aprender. Esta demonstração permite que o professor introduza os assuntos relacionados aos fenômenos eletroquímicos, e pode-se incluir, neste passo, os problemas de corrosão.

É importante perceber que esta técnica é bastante versátil, pois permite demonstrar os mais diversos conceitos e leis que regem a química. Cita-se como exemplo: a série de reatividade dos metais, a formação de precipitados, água de cristalização, detergentes e emulsificantes, efeitos eletroquímicos,

demonstrações usando colóides, difusão, determinações colorimétricas, tensão superficial, e várias outras (8).

No entanto, nem todo tipo de experimento pode ser transformado em uma demonstração que utiliza o retroprojeter, assim sendo, alguns cuidados deverão ser tomados. Experimentos que possam ser influenciados pelo aquecimento da lâmpada do retroprojeter, experimentos que liberem gases ou danifiquem o retroprojeter, ou ainda experimentos, cuja imagem projetada apresente pouca visibilidade ou pouca definição do fenômeno estudado, não são recomendados para este tipo de demonstração (7).

Nos anos que envolveram a segunda grande guerra, os segredos da energia nuclear começavam a ser desvendados e as propostas dos modelos nucleares para demonstrações começavam a aparecer nas publicações do *Journal of Chemical Education*. Assim alguns modelos mecânicos, para ilustrar o comportamento nuclear, foram sugeridos. Um exemplo é o proposto por W. H. Slabaugh no artigo, “A Lecture Demonstration Of Nuclear Energy” (9). Slabaugh propõem um modelo atômico simplificado que se presta apenas às demonstrações didáticas. Este modelo visa principalmente o núcleo do átomo, onde a fissão nuclear, a radioatividade e a transmutação ocorrem.

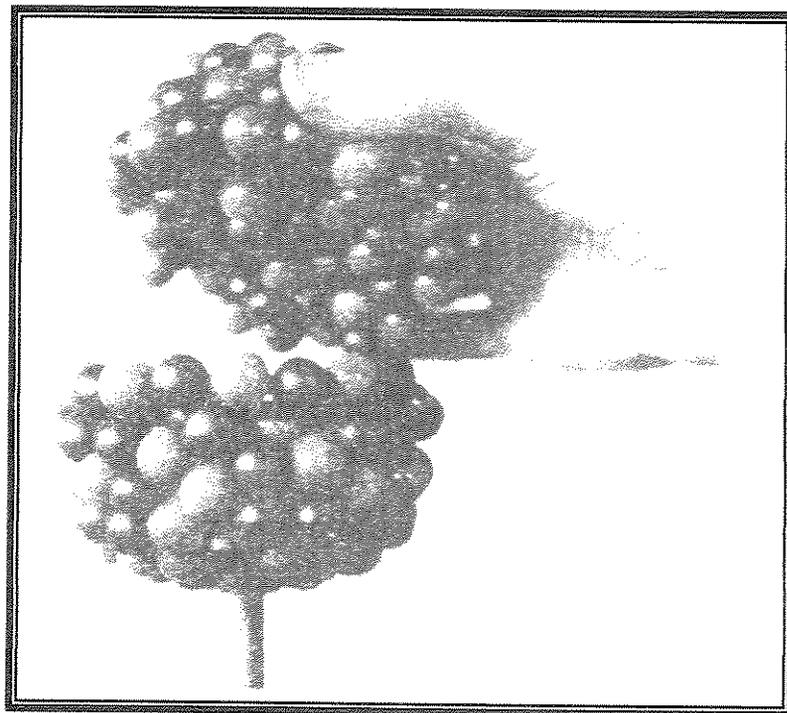


Figura 5. Modelo mecânico do átomo

Nesse mesmo artigo, o autor propõem também, um modelo mecânico para ilustrar as reações nucleares que acontecem em cadeia. Modelo construído com 30 ratoeiras que funcionam como catapultas, arremessando pequenas esferas que simulam as partículas envolvidas nessas reações, como os prótons, nêutrons e elétrons, enfatizando que: *“Estes modelos obviamente são simplificações das alterações nucleares reais, mas servem como ponto de partida, como ajuda, para os estudantes formularem estas idéias em seus próprios cérebros”*.

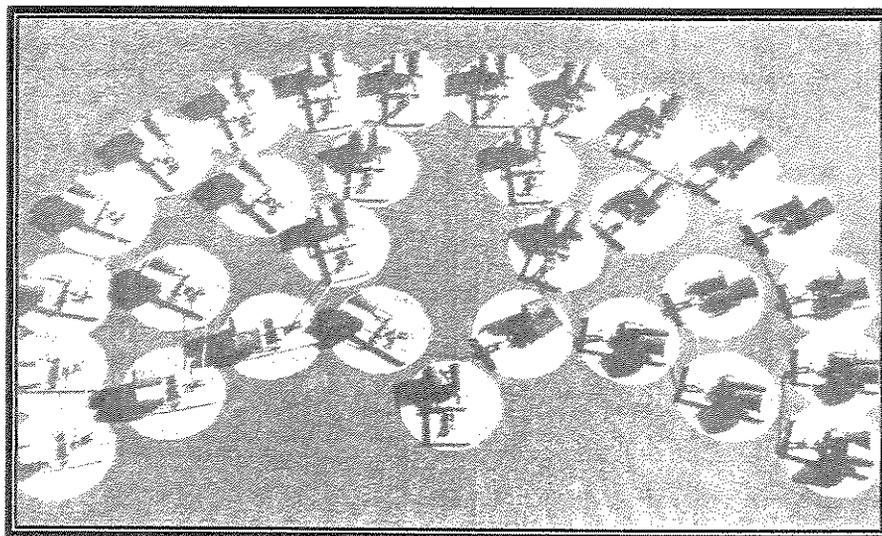


Figura 6. Modelo mecânico de uma reação em cadeia

Outro tipo de demonstração que começou a ser explorado neste período é aquele que transforma reações químicas em show pirotécnico. Alguns artigos publicados no *Journal of Chemical Education* trazem este tipo de demonstração. Como exemplo pode-se citar o artigo de Marvin Antelmam (*Lecture Demonstrations of Incendiaries-II*) (10), que propõe a ignição espontânea de zircônio em pó, ou explosivos formados a partir da mistura de clorato de potássio e compostos orgânicos como o nitrobenzeno. Percebe-se, pela nota do editor, a preocupação com a segurança do professor que executa a demonstração, e também com a segurança dos alunos.

Se o objetivo maior de uma demonstração é o aprendizado dos alunos, a eficiência deste tipo de demonstração é questionável, pois o professor não pode reduzir esta ferramenta de ensino, a mero espetáculo pirotécnico. Mas com certeza, estas demonstrações também trouxeram benefícios, pois despertaram professores e alunos para a questão da segurança. Não só no que diz respeito a incêndios e explosões, mas emanções de gases e vapores,

proteção dos olhos, contato da pele com produto tóxico, enfim, para todo tipo de precaução que deve ser tomada quando se manuseia produtos químicos.

É inegável que nos anos pós guerra a produção científica, foi intensificada, não apenas no que diz respeito a química, mas em todo campo da atividade humana e no final dos anos sessenta, o Journal of Chemical Education começou a publicar as demonstrações que utilizavam os computadores.

M. L. Corrim em seu artigo, “Lecture Demonstration with an Analog Computer”, desenvolve noções de cinética química, e conceitua velocidade de uma reação química como sendo a variação da concentração do reagente ou produto com o tempo (11). O computador é usado para resolver a equação matemática estabelecida por esta relação e apresenta o resultado no monitor de um osciloscópio.

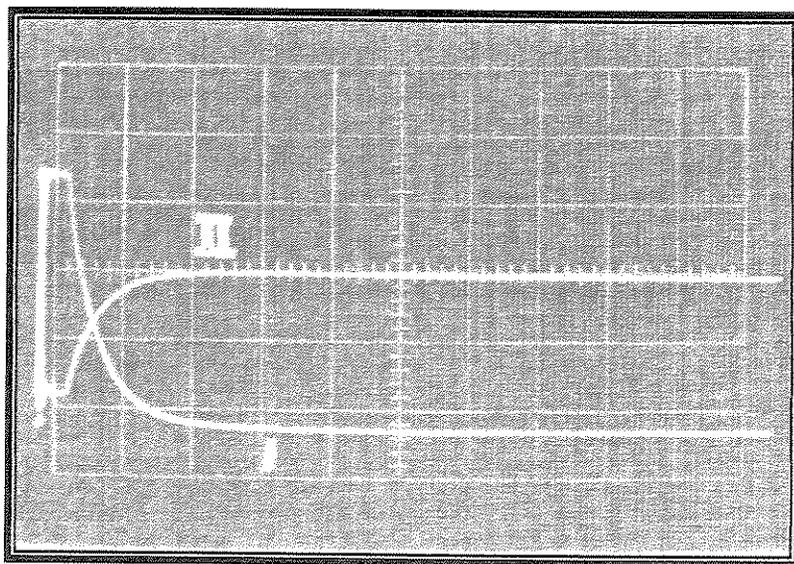


Figura 7. Simulação de uma reação de primeira ordem em um osciloscópio. Curva I – Concentração do reagente versus tempo. Curva II - Concentração do produto versus tempo.

A figura 7 é a fotografia da tela do osciloscópio. A curva I mostra a variação da concentração do reagente com o tempo, e a curva II mostra a variação da concentração do produto com o tempo. Percebe-se que decorrido um período de tempo inicial, as concentrações de reagentes e produtos tornam-se constantes com o tempo, virtualmente isto ocorre quando o equilíbrio é atingido. Neste mesmo artigo, Corrim demonstra um importante tópico da mecânica quântica, a partícula na caixa. Corrim menciona algumas vantagens que se pode observar a partir deste tipo de demonstração:

- ✓ A atenção dos alunos está voltada para o modelo físico e para as relações quantitativas, uma vez que as operações matemáticas são realizadas pelo computador.
- ✓ Os efeitos quantitativos das variáveis importantes são claramente demonstrados.
- ✓ comportamento dos estudantes revelam que eles consideram as relações demonstradas pelo computador mais fáceis de serem entendidas e memorizadas do que as mesmas relações demonstradas em quadro negro.
- ✓ Os alunos destinam uma parte de seu tempo, para estudar computação.

Com o passar do tempo, novos programas de computador foram desenvolvidos e com eles novas demonstrações puderam ser sugeridas, como as presentes no computer series.³⁶ (12), onde vários autores sugerem demonstrações usando o computador, e como o desenvolvimento da informática não para, muitas demonstrações deste tipo ainda poderão ser sugeridas.

Em praticamente um século de existência, o Journal of Chemical Education, tem publicado demonstrações cada vez mais criativas e inovadoras.

Visando sempre melhorar o entendimento dos alunos, no que diz respeito as leis que regem a matéria, e em nenhum momento deixando dúvidas a respeito da utilidade e eficiência das demonstrações como ferramenta para o ensino de química.

2 – Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver demonstrações evidenciando aspectos quantitativos para uma disciplina de fisico-química teórica. Demonstrações estas para serem utilizadas pelo professor como recurso educacional, estimulando o aluno a participar mais efetivamente da aula.

Espera-se que através deste estímulo, o aluno desenvolva o raciocínio crítico e, com ele, consiga construir um conhecimento mais sólido e duradouro dos temas abordados.

3 – Cuidados na manipulação de reagentes químicos

Poucos reagentes podem ser considerados completamente inofensivos. De modo geral são perigosos ao serem inalados ou ingeridos, ao adentrarem o organismo através de cortes e em alguns casos absorvidos pela pele intacta. Devido a rapidez com que o material pode ser absorvido através do sistema respiratório, a inalação constitui-se num perigo particular (13).

Levando-se isto em conta, a preocupação inicial, ao se sugerir estas demonstrações, foi com respeito à segurança, tanto do professor que executa a demonstração, quanto a dos estudantes que a assistem. Assim, todos os reagentes utilizados nas demonstrações sugeridas neste trabalho, são de baixa

periculosidade e insalubridades, porém cuidados básicos como o uso dos equipamentos de proteção individual (EPI), tais como óculos de segurança, luvas de borracha e avental, jamais devem ser esquecidos.

Nunca pipetar com a boca qualquer líquido corrosivo, tóxico ou volátil, não olhar para dentro de um tubo de ensaio ou qualquer outro frasco enquanto estiver misturando ou aquecendo o conteúdo e também não apontá-los para outras pessoas. Não cheirar material potencialmente tóxico são algumas das recomendações básicas (13).

É importante não deixar de mencionar alguns reagentes, necessários a estas demonstrações, que embora de uso comum, inspiram certos cuidados quando manuseados.

- ✓ Ácido Sulfúrico, é um líquido oleoso, altamente tóxico e corrosivo. Não pode ser manuseado sem os EPI. Deve ser sempre adicionado sobre a água durante a diluição. Em caso de contato com a pele, lavar com água corrente abundante, em caso de contato com olhos e ingestão procurar um médico (14).
- ✓ Peróxido de Hidrogênio 30%, é um líquido incolor, muito corrosivo. Deve-se evitar contato com a pele e com os olhos. Uso obrigatório dos EPI. Em caso de contato com a pele, lavar imediatamente com água corrente em abundância por 15 minutos. Em contato com os olhos ou se ingerido, procurar um médico (14a).
- ✓ Óxido Nitroso, menos irritante que os outros óxidos do nitrogênio. Está presente em uma das demonstrações como produto de reação, mas em pequenas concentrações. Precaução: basta realizar a demonstração em lugar arejado(14b).

- ✓ Mercúrio metálico, apresenta pressão de vapor apreciável à temperatura ambiente, é venenoso, e tem efeito cumulativo. O frasco contendo o mercúrio deve estar sempre fechado. Sua alta densidade e baixa tensão superficial, fazem com que uma gota que caia de qualquer altura se desmanche em pequenas gotículas, espalhadas pela superfície que as contém. Qualquer contaminação com mercúrio deve ser limpa imediatamente com tiras de cobre metálico, ou com uma mangueira contendo uma pipeta “pasteur” e ligada a um sistema de vácuo (13).

Para os demais reagentes e produtos de reação envolvidos nas demonstrações sugeridas, basta tomar os cuidados convencionais, normalmente adotados em um laboratório químico.

4 – Parte experimental

4.1 – Demonstração nº 1

Entropia e Probabilidades

4.1.1 – Objetivo

A Termodinâmica, frente às observações experimentais sobre a espontaneidade de certos processos, viu-se obrigada a procurar uma função cuja variação fornecesse uma indicação da espontaneidade ou não de um dado processo. A função apropriada foi encontrada empiricamente e denominada entropia, que constantemente é associada à desordem do sistema.

O objetivo deste trabalho é a proposta de uma analogia que permita, o estudante de Termodinâmica, um melhor entendimento desta desordem do sistema, e posteriormente estabelecer, de maneira pouco rigorosa, uma relação entre entropia e desordem, tão mencionada na literatura.

4.1.2 – Introdução

Reconhecidamente a entropia é um dos capítulos da Físico-Química que causa as maiores dificuldades para os alunos que começam seus estudos sobre termodinâmica. Talvez isto aconteça porque esta função de estado caracteriza os processos que ocorrem espontaneamente (15). Por exemplo, a difusão natural de um gás em outro acontece espontaneamente, mas o processo

inverso, isto é, a separação desses gases, não. Ou ainda, quando se coloca em contato dois corpos apresentando temperaturas diferentes, verifica-se espontaneamente que, o calor passa do mais quente para o mais frio. O contrário não é verificado espontaneamente.

Pode-se citar inúmeros processos como esses: copos que se quebram ao cair no chão, pilhas de lanterna que se descarregam, gelo que se derrete dentro do guaraná, etc. O que todos esses processos têm em comum é que podem ocorrer em um sentido mas não ocorrem, espontaneamente, no sentido oposto. São processos de mão única. Em termos mais técnicos, eles são chamados de processos irreversíveis, pois não se reverterem espontaneamente.

No entanto, esses processos poderiam se dar em qualquer dos dois sentidos sem contrariar a Primeira Lei da Termodinâmica. Isto é, sem violar o princípio da conservação da energia. Veja, por exemplo, o caso dos corpos a temperaturas diferentes. Uma certa quantidade de energia térmica passa do quente para o frio até que suas temperaturas se igualem. Se os corpos tivessem a mesma temperatura e, por algum acaso, a mesma quantidade de energia passasse de um corpo para o outro, no final, a temperatura de um dos corpos será maior que a do outro. Como a energia perdida por um, foi ganha pelo outro, teria havido a conservação de energia. Mas, como já mencionado anteriormente, esse processo inverso nunca ocorre.

A Segunda Lei da Termodinâmica expressa o comportamento da natureza de estabelecer um sentido para os processos naturais espontâneos. Existem vários modos de enunciar essa Lei. Uma delas, devida a Rudolph Clausius, diz assim:

"É impossível haver transferência espontânea de calor de um objeto frio para outro mais quente."

Como saber se um processo viola, ou não, a Segunda Lei da Termodinâmica? Isto é, como decidir se esse processo está na mão certa e é um processo natural, ou não? Bem, é aí que surge o conceito de ENTROPIA.

Para introduzir a função de estado chamada entropia, considera-se o ciclo de Carnot

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad \text{equação 2}$$

ou

$$\sum \left[\frac{Q_i}{T_i} \right] = 0 \quad (i = 1 \text{ e } 2) \quad \text{equação 3}$$

Um ciclo reversível C qualquer pode ser pensado como composto de N ciclos de Carnot, todos percorridos no mesmo sentido. As porções adiabáticas de ciclos adjacentes que coincidem, como ab , por exemplo, são percorridas duas vezes, em sentidos contrários, e se cancelam. As porções isotérmicas e as adiabáticas não canceladas constituem um ciclo, que chamaremos de Z , e que aparece como uma linha em ziguezague no plano P - V .

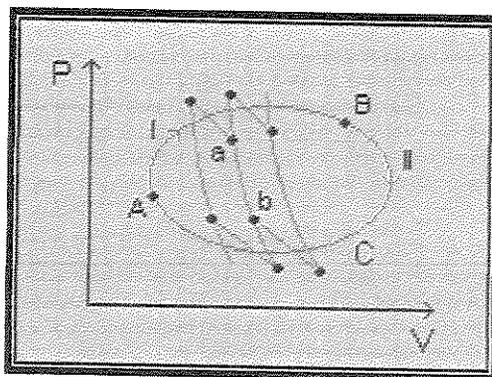


Figura 8. Qualquer transformação reversível pode ser formada por um conjunto de ciclos de Carnot.

Então, para este ciclo Z :

$$\sum \left[\frac{Q_i}{T_i} \right] = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad \text{equação 4}$$

Se o número N de ciclos de Carnot aumenta, existe um cancelamento mais completo das porções adiabáticas. Para N tendendo ao infinito, o ciclo Z se confunde com o ciclo original C, as quantidades de energia trocadas entre o sistema e a vizinhança se tornam infinitesimais (Q_i tende a dQ) e o somatório na expressão anterior se transforma em uma integral sobre todo o ciclo C:

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{equação 5}$$

Por outro lado, dois estados quaisquer A e B sobre o ciclo C definem os processos AB (processo I) e BA (processo II). Daí, levando-se em conta que o ciclo C é reversível, ou seja, que o processo BA pode ser percorrido em sentido contrário, a integral acima pode ser escrita:

$$\int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A(II)}^B \frac{dQ}{T} \quad \text{equação 6}$$

Este resultado mostra que existe uma função de estado, denominada entropia, representada por S , tal que, para um processo reversível qualquer entre os estados A e B:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{equação 7}$$

Os processos naturais sempre ocorrem acompanhados de aumento de entropia. A expansão livre de um gás é um bom exemplo de processo irreversível, pois se temperatura do gás se mantiver constante durante a expansão, sua energia interna também se manterá. Isto é, depois da expansão o gás tem a mesma energia que tinha antes, contudo, perde parte de sua capacidade de realizar trabalho.

Outro exemplo de degradação termodinâmica é o caso de um corpo que é colocado em contato com outro, a uma temperatura menor, de modo que ambos atinjam o equilíbrio térmico. Aqui, não existe perda de energia pelo sistema constituído pelos dois corpos. Mas, antes de os corpos serem postos em contato, ambos poderiam ter sido aproveitados para produzir trabalho servindo como fontes térmicas de uma máquina térmica apropriada. Após o contato, os corpos não podem mais ser aproveitados desta maneira porque não existe mais diferença de temperatura entre eles.

De fato, em todos os processos irreversíveis existe, em maior ou menor grau, certa degradação termodinâmica. Como esta degradação corresponde a um desperdício de energia que, de outro modo, poderia ter sido utilizada, é

comum referir-se a ela como uma degradação de energia. A entropia é a grandeza física que dá uma medida desta degradação termodinâmica (15-16).

4.1.2.1 – Entropia e desordem

Os livros que tratam do assunto costumam descrever entropia como uma medida da casualidade, ou “desordem” em um sistema. Assim, freqüentemente encontramos na literatura química, exemplos e analogias que visam ajudar os alunos a entender entropia.

Nesse contexto, cartas de baralho, blocos de brinquedo, papel picado e várias outras analogias são utilizadas para demonstrar a idéia de “desordem”(17–19). Cartas embaralhadas teriam maior entropia que as mesmas cartas ordenadas, blocos de brinquedos teriam maior entropia quando espalhados e menor entropia quando empilhados, uma folha de papel, teria sua entropia aumentada quando fosse picada. É importante perceber que em todos estes exemplos, o aumento da entropia é associado ao aumento da “desordem” no sistema.

No entanto estas analogias estão longe de gozar a unanimidade entre os químicos. Lambert (20), por exemplo, argumenta que identificar um aumento da entropia com a mudança em um padrão de arranjo de um grupo de macro objetos, é uma visão deturpada de entropia, mas muito difundida na literatura. Este critério subjetivo de “ordem ou desordem” nasceu de uma interpretação errada, ou no mínimo grosseira, da mecânica estatística, que dá um sentido mais profundo à noção de entropia. A desordem de um sistema está relacionada com o número de microestados entre os quais o sistema pode fluir. O estado de equilíbrio de um sistema corresponde ao valor máximo de microestados, o que equivale dizer, entropia máxima. Um sistema isolado

evolui espontaneamente para seu estado de equilíbrio, e sua entropia cresce durante essa evolução.

A relação quantitativa entre a entropia, S , e o número de microestados de um sistema foi proposta por Boltzman (19), cuja forma mais geral é:

$$S = k \ln W \quad \text{equação 8}$$

onde, S é a entropia, k é a constante de Boltzman, e W é o peso estatístico da configuração mais provável do sistema. A denominação tradicional de W é a probabilidade termodinâmica. O símbolo W , adotado por Boltzman, vem da língua alemã *Wahrscheinlichkeit* (probabilidade).

Para tentar mostrar que a um dado estado macroscópico ou termodinâmico, corresponde um grande número de estados microscópicos diferentes, vamos nos valer de um jogo bem simples, e bem conhecido das pessoas que já visitaram um parque de diversões.

4.1.3 – Apresentação da demonstração

O jogo é composto por um plano inclinado, feito em madeira, com sua extremidade inferior subdividida em pequenos compartimentos numerados.

De sua extremidade superior são abandonadas pequenas esferas (bolas de tênis de mesa), que ao descerem o plano inclinado chocam-se com os pregos, e tomam direções aleatórias durante a descida. Quando as esferas chegam no final do plano inclinado se alojam nos pequenos compartimentos.

No entanto, deve-se salientar que alguns fatores podem privilegiar a entrada das esferas em uma determinada posição e desta forma influenciar o

resultado do jogo, tais fatores são chamados de fatores de viciação de resultados. Dentre eles, pode-se citar, as rugosidades e reentrâncias da lâmina de madeira que impede que o plano inclinado seja regular e homogêneo, o próprio tamanho das esferas, isto é, uma esfera pode ser levemente maior que outra, a espessura irregular das paredes das esferas, etc.

Mas, talvez, o maior fator de viciação de resultados do jogo sejam as próprias paredes laterais do jogo, pois quando as esferas se chocam contra elas, estas arremessam as esferas para o centro do jogo, privilegiando as posições intermediárias.

Uma vez que as esferas se alojaram nos pequenos compartimentos, cada uma delas determina um certo número de pontos, o somatório dos pontos determinados por cada esfera, determina a pontuação total do apostador.

O prêmio, dado ao apostador, é estabelecido de acordo com a pontuação total obtida em cada jogada. ***Decidir onde deverão ser colocados os melhores prêmios, é tarefa dos estudantes.***

É importante que os estudantes percebam que os melhores prêmios devem ser colocados nas extremidades da escala de pontuação, ou seja, o máximo de esferas no primeiro compartimento, ou o máximo de esferas no último compartimento. Já os prêmios menores, devem ser colocados na região intermediária da escala de pontuação.

O critério de distribuição de prêmios, não deveria ser escolhido ao acaso, pois os valores intermediários dessa escala de pontuação são mais prováveis do que os valores extremos. Isto é perfeitamente previsível porque os valores intermediários da escala de pontuação são obtidos quando as esferas estão distribuídas por todos ou quase todos os compartimentos, situação permitida por um maior número de combinações de resultados, e portanto maior probabilidade de ocorrência.

Pode-se então, arbitrariamente associar para esta situação, esferas distribuídas por todos os compartimentos, a um estado de maior desordem, e portanto maior entropia.

Como as transformações espontâneas sempre evoluem para estados de maior entropia e conseqüentemente para estados de maior desordem, a analogia proposta é válida. Logo se a banca não deve perder, o critério mencionado acima deverá ser o escolhido pelos alunos.

4.1.3.1 – Construção do Jogo

“Observação: A construção do jogo necessariamente dependerá do concurso de um profissional de carpintaria.”

O corpo do jogo é composto por uma caixa de material compensado com 8 mm de espessura. Recomenda-se que esta caixa apresente as seguintes dimensões: 160 cm de comprimento, 60 cm de largura e 5 cm de profundidade.



Figura 9. Vista em perspectiva do corpo do jogo

A extremidade inferior da caixa é subdividida em dez pequenos compartimentos (caixetas) de 40 cm de comprimento e 5 cm de largura,

obedecendo os mesmos 5 cm de altura da caixa. Estes compartimentos são numerados de um a dez, em seguida, instala-se duas fileiras (horizontais) de pregos, de tal forma que a primeira fileira de pregos se localize a 20 cm da extremidade superior do jogo, e a segunda fileira de pregos se localize a 100 cm da mesma extremidade. É importante salientar que os pregos são posicionados sobre o eixo que passa pelo centro de cada caixeta.

Muito próximo da extremidade superior do corpo do jogo, são colocadas duas travas que suportam uma partição móvel. No compartimento gerado por esta partição deverão ser alojadas as esferas antes do lançamento.

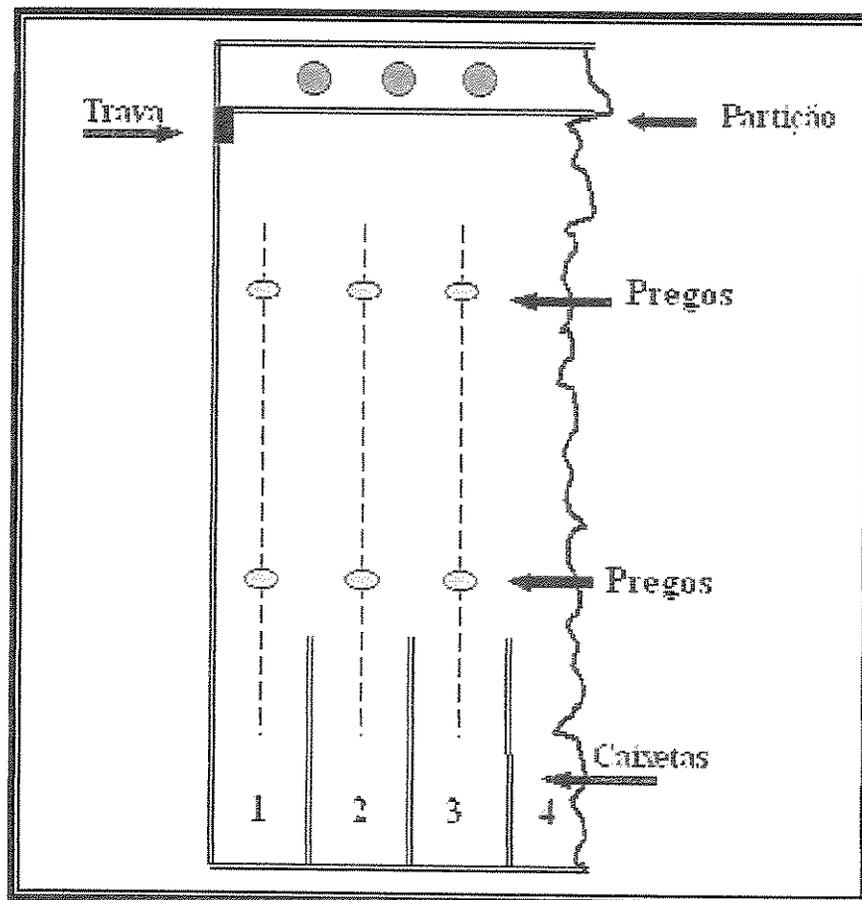


Figura 10. Vista frontal e parcial do jogo

E finalizando a construção do jogo, também em sua extremidade superior, é instalada uma articulação (pernas) de 48 cm de altura, que quando abertas, colocará o corpo do jogo inclinado em relação ao plano horizontal.

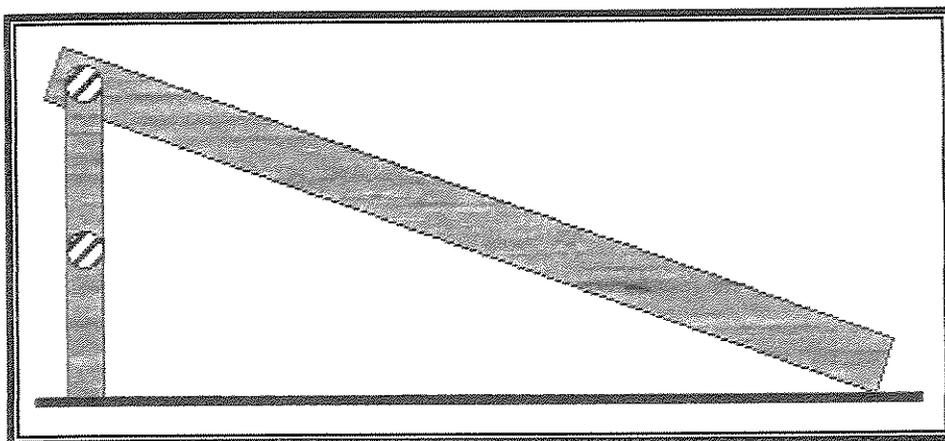


Figura 11. Vista lateral do jogo

4.1.4 – Discussão

Este modelo mecânico busca ajudar o aluno a estabelecer um paralelo entre entropia, ordem e estados distintos de um sistema, facilitando o entendimento da Segunda Lei da Termodinâmica.

Mencionou-se anteriormente, que uma pontuação de 10 ou 100 pontos, não é impossível de acontecer, mas é muito improvável que aconteça. Para isso, todas as bolinhas deverão ocupar o primeiro ou o último compartimento, respectivamente, ou seja, uma única possibilidade em dez bilhões de possibilidades, o que, convenha-se, é muito difícil.

Pontuações intermediárias são mais fáceis de se obter pois são estatisticamente mais prováveis, já que está presente um maior número de combinações de resultados.

O cálculo das probabilidades das diversas pontuações pode ser efetuado utilizando-se uma variante do triângulo de Pascal, a qual permitirá calcular, de maneira simples, a probabilidade de se obter todas as pontuações possíveis neste jogo, bastando para isso, uma planilha eletrônica do tipo Excel. Durante a aula, entretanto, dificilmente o aluno terá disponível um microcomputador. Com uma simples calculadora, e um pouco mais de paciência, também é possível construir o triângulo.

O triângulo é construído fazendo-se uma linha com dez números 1, correspondendo às dez bolinhas do jogo.

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Divide-se esta linha em duas seções de 5 algarismos.

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



Soma-se os 5 algarismos da direita com os cinco algarismos da esquerda e anota-se o resultado na linha imediatamente abaixo.

					10				

A partir de agora, desloca-se as seções de 5 algarismos, para direita e para esquerda, sempre em intervalos de um algarismo, como mostrado adiante:

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--

Como se percebe, a seção da direita fica apenas com quatro algarismos, o quinto deverá ser completado com zero, efetua-se a soma e anota-se o resultado na linha abaixo. Igualmente como no passo anterior.

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
					10	9					

Para que não haja mais dúvidas, veja o passo seguinte. Desloca-se as seções de cinco números, mais uma vez em um algarismo.

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--

A seção da direita fica com três algarismos e será completada com dois zeros, efetua-se a soma e anota-se o resultado na linha abaixo:

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0
					10	9	8					

Procedendo-se dessa maneira, e após deslocar as seções para direita e esquerda, e por todos os algarismos, obtém-se a segunda linha do triângulo:

	0	0	0	0	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	0	0	0	0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	

Obtém-se as demais linhas, da mesma forma. Como ilustração, seja um pequeno intervalo da segunda linha:

5		6		7		8		9		10		9		8		7		6		5		4	
										75													

Esta linha é dividida em duas seções de 5 algarismos, soma-se os 5 algarismos da direita com os cinco algarismos da esquerda e anota-se o resultado na linha abaixo. Repete-se o procedimento, deslocando-se as seções de 5 algarismos, para direita e posteriormente para esquerda, sempre em intervalos de um algarismo, e assim obtém-se a terceira linha.

Não será apresentado o triângulo completo porque, seguramente, suas dimensões são superiores às desta folha, então preferiu-se mostrar como ele é construído.

A interpretação do triângulo é feita assim: Permitindo que uma bolinha desça pelo plano inclinado, ela deverá se alojar, aleatoriamente, em qualquer compartimento existente abaixo. A probabilidade da bolinha se alojar em um compartimento em particular, é igual para todos os compartimentos. Sabe-se ser de 1 em 10. A primeira linha do triângulo mostra exatamente isto. Veja o quadro a seguir:

Pontuação com apenas uma bolinha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Probabilidade	$\frac{1}{10}$									

Já a segunda linha do triângulo, mostra a probabilidade de pontuação, quando duas bolinhas descem o plano inclinado.

Pontuação com apenas duas bolinhas	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Probabilidade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

E a terceira linha do triângulo, mostra a probabilidade de pontuação, quando três bolinhas descem o plano inclinado, e assim sucessivamente até que as dez bolinhas desçam o plano, quando se tem dez linhas.

É importante perceber que a soma de todos os algarismos de uma mesma linha, fornece o universo de possibilidades, em função do número de bolinhas, assim, quando se joga dez bolinhas há um universo de 10 bilhões de possibilidades. Terminado o triângulo, pode-se construir um gráfico de probabilidades em função da pontuação, e uma curva semelhante a curva de distribuição de Maxwell, é obtida, mostrando claramente que pontuações intermediárias serão muito mais prováveis.

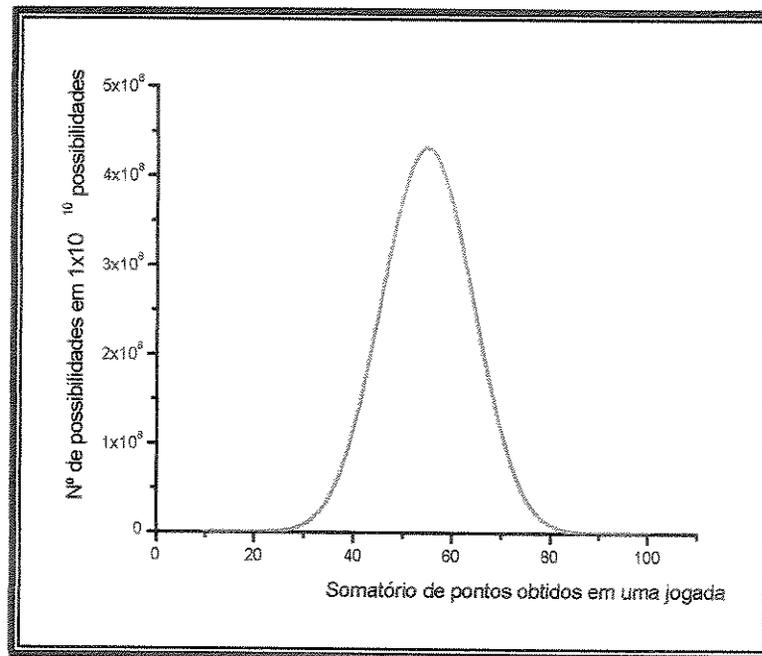


Figura 12. Gráfico das probabilidades em função do somatório de pontos obtidos em cada jogada

4.1.5 – Conclusões

O jogo permite enfatizar que a maioria dos processos espontâneos, sempre acontecerão acompanhados de um aumento de entropia, e este aumento de entropia, mede exatamente a tendência da natureza em dispersar ou dissipar energia.

Pode-se relacionar, estados estatisticamente mais prováveis de um sistema, com uma definição arbitrária de ordem. Assim, sistemas considerados mais desarrumados são preferidos pela natureza, pois são estatisticamente muito mais prováveis. Deve-se tomar o cuidado, para que os estudantes não correlacionem, por exemplo, 50 pontos em uma jogada, com

valor de entropia igual a 50 J K^{-1} . Também é possível enfatizar que o critério arbitrário de “ordem e desordem” nada tem a ver com o mundo macroscópico e com coleções de partículas macroscópicas e que o propósito do jogo e a analogia dele decorrentes estão relacionados à entropia do ponto de vista estatístico (19).

O jogo deve ser apresentado antes de se iniciar as discussões sobre a segunda lei da termodinâmica e os alunos devem criar as suas próprias regras, sob orientação do professor, tendo em mente a importância das probabilidades de cada combinação.

E que o aluno perceba que, o dono do jogo, lá no parque de diversões, pode não saber o que é entropia, mas uma coisa ele sabe: NÃO VAI PERDER NUNCA!

4.1.6 – Apêndice

Sugerimos ao professor que, antes mesmo de apresentar o assunto da aula, mostre o brinquedo, os prêmios e deixe que os alunos definam as regras do jogo.

Logo perceberão que para os prêmios mais valiosos, não poderá haver ganhadores, pois de outra forma, a banca terá prejuízo. Os apostadores só poderão ser contemplados com prêmios de valores menores, assim, estes prêmios, deverão estar associados às pontuações intermediárias, pois como se demonstrou estatisticamente, a ocorrência destas pontuações são muito mais prováveis, seguindo a tendência da natureza de um aumento de entropia para os processos espontâneos.

4.2 – Demonstração nº 2

Termocalorímetro – Um Dispositivo para se Demonstrar a Medida da Entalpia de uma Reação Química.

4.2.1 – Objetivo

Percebe-se, do ponto de vista experimental, que a calorimetria não é um tópico muito explorado nos cursos de graduação em química no Brasil, muito embora ela seja de extrema importância. Talvez isto aconteça devido a falta de equipamentos nessa área, ou ao pouco número de professores atuando em pesquisa nesta área, nas instituições de ensino.

Justamente para tentar minimizar esta falta de experimentos ou a dificuldade de se relacionar teoria e prática, é que se desenvolveu um pequeno calorímetro, que apesar de ser extremamente simples e de fácil construção, presta-se muito bem para demonstrações em sala de aula, podendo ser usado em diferentes momentos do ensino de físico-química.

4.2.2 – Introdução

A cor sempre exerceu grande fascínio entre as pessoas, principalmente entre aquelas que fazem ciência. Este fato, pode explicar o grande número de citações presentes na literatura especializada em ensino que exploram os sistemas químicos que evoluem produzindo cores ou alterando suas cores (21-23).

Estes sistemas são amplamente empregados em demonstrações didáticas, porque a cor ou as mudanças de cores, se traduzem em estímulos visuais que retêm a atenção dos alunos, deixando-os aptos à aprendizagem.

O nível das interpretações das cores ou das mudanças de cores, observadas nessas demonstrações, será imposto, primeiramente pelo grau de conhecimento dos alunos que as reproduzirão no laboratório, e posteriormente, pelos propósitos de ensino, que deverão ser evidenciados (24).

De forma geral, os complexos dos metais de transição (ou seus íons) têm grande destaque, pois a maior parte deles é colorida.

Pode-se explicar a cor desses complexos pela Teoria do Campo Cristalino (TCC), desenvolvida pelos físicos Bethe(1929) e Van Vleck (1932) (25). Esta teoria, baseada em interações de ordem puramente eletrostáticas, passou a ser utilizada pelos químicos na década de 50, e sua aplicação não exige um grande esforço mental por parte dos estudantes.

Na ausência de ligantes, situação em que o átomo metálico (ou seu íon) está isolado, o conjunto de seus orbitais d , apresenta, um único valor de energia, e desta forma são ditos degenerados. A figura 12 mostra uma das representações para estes orbitais.

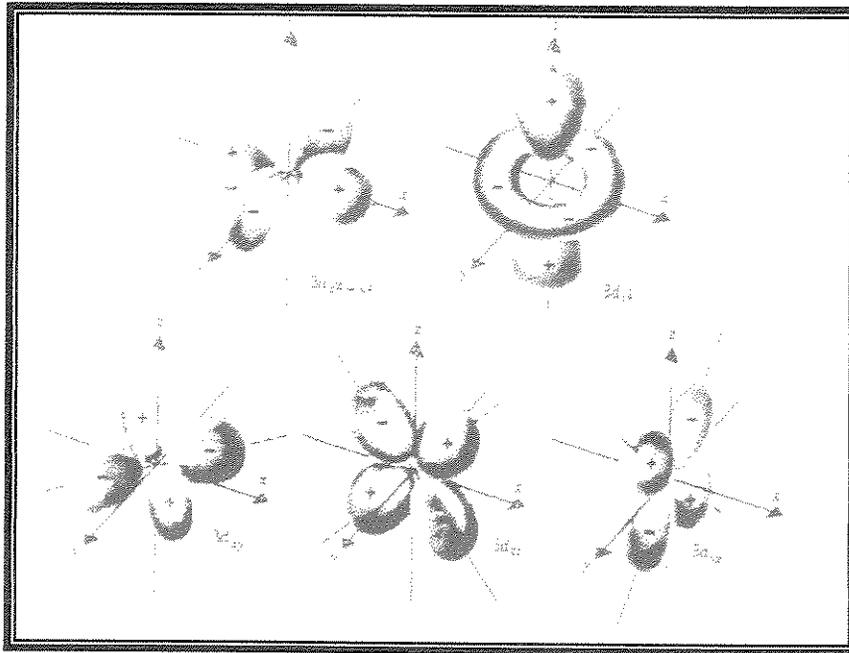


Figura 13. Representações esquemáticas para os cinco orbitais 3d.

4.2.2.1 – Complexos Octaédricos

Quando seis ligantes se aproximam do átomo metálico (ou seu íon), pelos centros das faces de um cubo imaginário, as interações eletrônicas entre eles (os ligantes), e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , são mais efetivas que as interações eletrônicas com os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Isto acarreta um aumento de energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , e uma diminuição de energia dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Conclui-se então que a energia, dos cinco orbitais d, não é mais a mesma, e o conjunto destes orbitais, são ditos não degenerados.

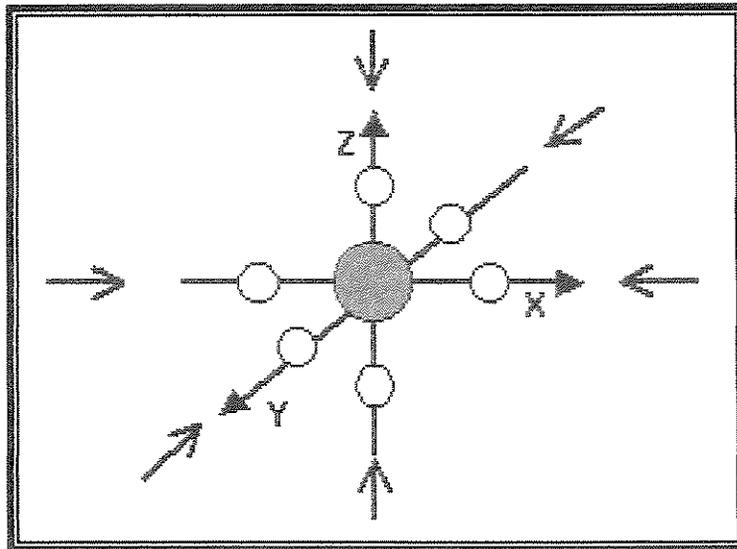


Figura 14. Seis ligantes se aproximam do átomo metálico (ou seu íon), pelos centros das faces de um cubo imaginário.

Como se percebe pela figura 11, isto acontece porque as maiores densidades eletrônicas dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 , se localizam diretamente sobre os eixos do sistema cartesiano, e com a aproximação dos ligantes, as repulsões entre os elétrons são mais intensas, o que acarreta num aumento das energia desses dois orbitais. Já as maiores densidades eletrônicas dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , se localizam entre os eixos do sistema cartesiano, e com a aproximação dos ligantes, as repulsões entre os elétrons, não são tão intensas, o que acarreta a diminuição das energia desses três orbitais, em relação aos outros dois (25).

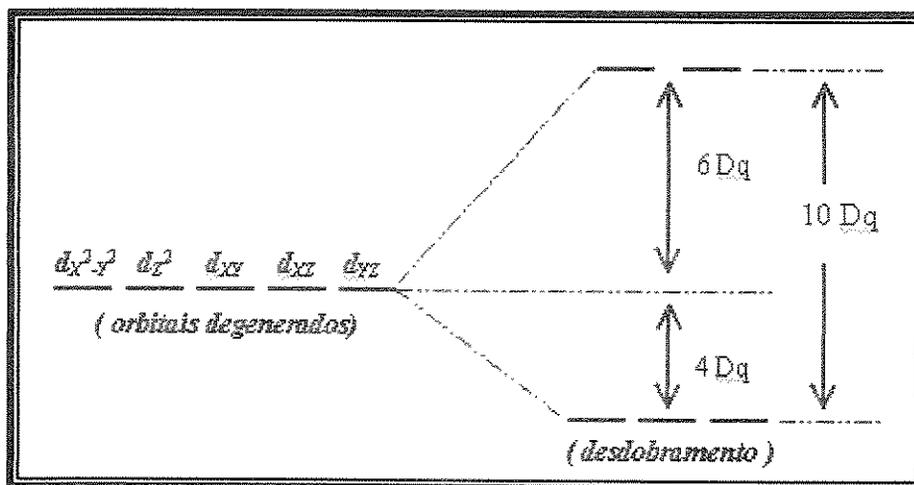


Figura 15. Desdobramento dos orbitais d, num complexo octaédrico

Após o desdobramento dos orbitais d, aqueles que apresentam energia menor são chamados de orbitais t_{2g} , e aqueles que apresentam energia maior, são chamados de orbitais e_g . A diferença de energia entre esses dois subconjuntos de orbitais, é chamada de $10 Dq$, onde $4 Dq$ mostra quanto cada orbital t_{2g} é estabilizado em relação aos cinco orbitais d iniciais. E $6 Dq$, mostra quanto cada orbital e_g é desestabilizado em relação aos cinco orbitais d iniciais.

É importante perceber que a energia média permanece constante (26-27), ou seja, há uma diminuição correspondente a $12 Dq$ (3×4) e um aumento de $12 Dq$ (2×6).

4.2.2.2 – Complexos Tetraédricos

No caso dos complexos tetraédricos, há um número menor de ligantes se aproximando do átomo metálico (ou de seu íon), e esta aproximação se faz de tal forma que, as interações entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} e os ligantes,

sejam mais efetivas. Ou seja, a repulsão entre os elétrons do metal e do ligante é maior, ocasionando um aumento de energia destes orbitais. O inverso acontece com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , que terão sua energia diminuída.

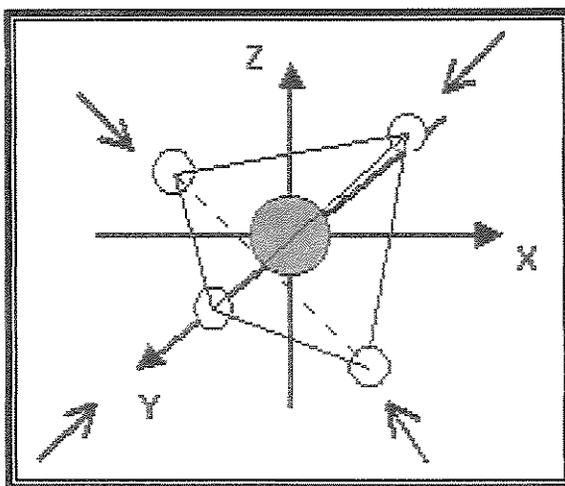


Figura 16. Representação esquemática para quatro ligantes que se aproximam do átomo metálico (ou de seu íon), em vértices alternados.

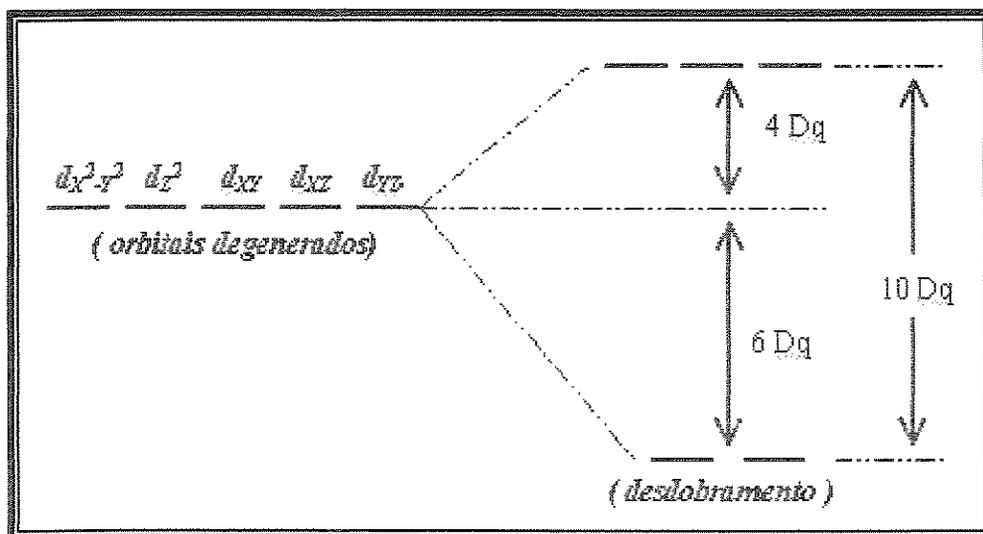


Figura 17. Desdobramento dos orbitais d, num complexo tetraédrico

Após o desdobramento dos orbitais d nos complexos tetraédricos, percebe-se que, ao contrário dos complexos octaédricos, são os orbitais t_{2g} que apresentam maior energia, e portanto o valor $4 Dq$ mostra o quanto cada um destes orbitais se encontram desestabilizados em relação ao conjunto dos cinco orbitais d iniciais. Assim sendo os orbitais que apresentam menor energia são os orbitais e_g , e o valor $6 Dq$ mostra o quanto cada um destes orbitais se encontram estabilizados em relação ao conjunto dos cinco orbitais d iniciais. Da mesma forma, a energia média deve permanecer constante (25-26). Esta é a idéia central, e extremamente envolvida na TCC, que permitirá explicar porque os complexos dos íons dos metais de transição são coloridos. A TCC mostrou que, durante a aproximação dos ligantes, os orbitais d do átomo metálico sofrem o processo de desdobramento em dois subconjunto o t_{2g} e e_g . Estes subconjuntos apresentando energia diferentes, permitirão transições eletrônicas entre si, que podem ocorrer na região visível do espectro. Assim, para que um determinado elétron seja promovido de um orbital de menor energia para um outro orbital de maior energia, ele deve receber uma quantidade de energia específica, que pode estar na região visível do espectro.

Sabe-se que a luz branca é formada por todas as cores que compõe o arco íris, e quando esta luz incide sobre o complexo, este absorve uma das frequências da luz branca (absorve energia), para que a transição eletrônica possa acontecer. Então, a cor apresentada pelo complexo, e detectada pelos olhos humanos, é na verdade a cor complementar da cor absorvida, ou seja, a cor refletida pelo complexo (26).

Os complexos dos elementos que apresentam todos os orbitais preenchidos, como Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , normalmente não são coloridos, pois não permitem essas transições eletrônicas no visível (27). Discutiu-se até

agora, a influência do metal na coloração apresentada pelo complexo, mas deve-se evidenciar que os ligantes também exercem influência sobre esta coloração. O Mn(II), um íon d^5 , forma um complexo octaédrico, com seis moléculas de água $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Este íon complexo, possui coloração rósea pálida, e é, tão pouco intensa, que não poderá ser vista em soluções diluídas, já o complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$, apresenta coloração violeta, extremamente forte (28). Como a TCC, explica esta diferença de comportamento dos complexos, se o metal é o mesmo?

A diferença de cor, apresentada pelos complexos, é devida ao ligante, e poderá ser explicada pela série espectroquímica.

Esta série, determinada experimentalmente (26), coloca os diferentes ligantes em ordem crescente de força do campo ligante. Ou seja, todos os ligantes apresentam capacidade em desdobrar o conjunto dos orbitais d do metal, em dois subconjuntos, o e_g e o t_{2g} , tal como já foi visto anteriormente. Acontece que em alguns complexos octaédricos, dois tipos de distribuição dos elétrons são possíveis, e cada um depende da força do campo eletrostático associado ao ligante.

Se o campo produzido pelos ligante é fraco, $10 Dq$ é pequeno, a energia dos orbitais e_g , não é muito maior que dos orbitais t_{2g} , e os elétrons tendem a se distribuírem ocupando os dois tipos de orbitais, os e_g e os t_{2g} .

Veja como exemplo, o íon Fe^{+3} , um íon d^5 , com ligante de campo fraco, o desdobramento dos orbitais é pequeno, e como resultado os cinco elétrons d se distribuem para ocupar todos os cinco orbitais d , do íon metálico.

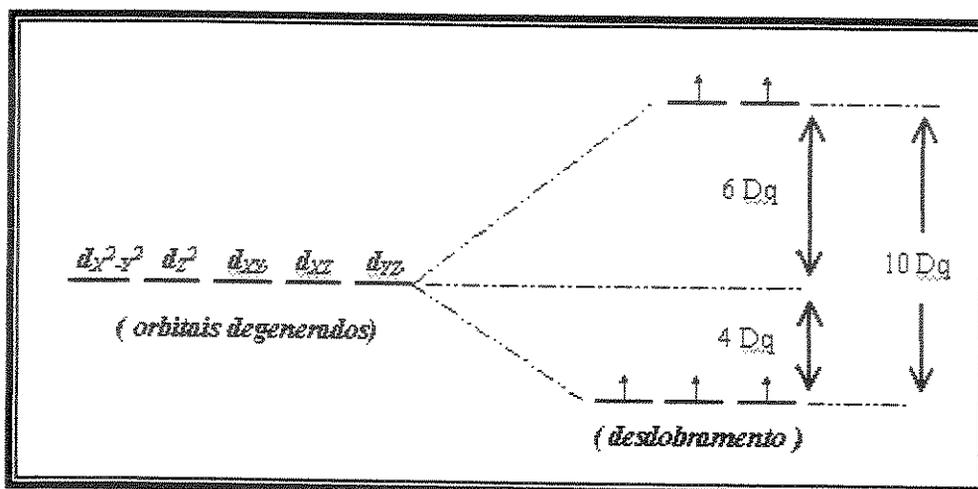


Figura 18. Desdobramento dos orbitais d, do Fe^{+3} , num complexo octaédrico de campo fraco

Se o campo produzido pelos ligante é forte, $10 Dq$ é grande, a energia dos orbitais e_g , é muito maior que dos orbitais t_{2g} , e os elétrons são forçados ao emparelhamento nos orbitais t_{2g} . (A energia necessária para forçar os elétrons a se emparelharem é menor do que a energia necessária para alcançar os orbitais e_g). Veja como exemplo, o íon Fe^{+3} , um íon d^5 , com ligante de campo forte, a degeneração do campo cristalino é grande, e como resultado os elétrons d são forçados ao emparelhamento nos orbitais t_{2g} .

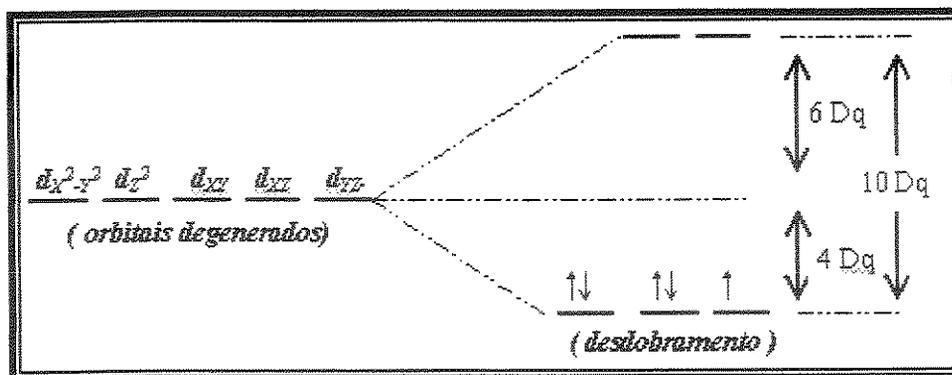


Figura 19. Desdobramento dos orbitais d, do Fe^{+3} , num complexo octaédrico de campo forte

Evidentemente a distribuição dos elétrons influencia as transições d-d, e portanto a cor do complexo.

O cobalto, é um dos metais de transição, que mais se presta a demonstrações didáticas, por causa do comportamento apresentado, por seus complexos. Vários são os fatores que podem influenciar este comportamento, temperatura, concentração e solvente, são alguns deles.

Soluções de cloreto de cobalto, em álcool etílico são azuis, devido a presença do complexo tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{-2}$, e esta coloração azul, vai se transformando em rosa, a medida que pequenos incrementos de água, vão sendo adicionados a solução. Isto acontece porque o complexo tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{-2}$, azul, vai se transformando no complexo octaédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, que é rosa (29).

Importante é salientar que, a estrutura octaédrica é favorecida a baixas temperaturas, enquanto, a estrutura tetraédrica é favorecida em temperaturas um pouco mais elevadas. Este comportamento pode ser explicado através das energias de estabilização do campo ligante, já que essas energias são muito

próximas no dois complexos. Assim, pequenas variações de temperatura poderá favorecer uma estrutura ou outra.

4.2.3 – Apresentação da demonstração

O instrumento, mostrado na figura 19, pode ser comparado a um termômetro comum onde o bulbo tem formato especial (cilindro oco), e a substância termométrica é composta por uma solução hidro-alcoólica, contendo cloreto de cobalto. Inicialmente a solução é de cor rosa, e ao se realizar no interior do calorímetro uma reação exotérmica, além da expansão da substância termométrica, verifica-se que ela também muda de cor, tornando-se azul. Estes efeitos podem ser acompanhados visualmente a uma distância de cinco ou seis metros.

Coletando-se os dados experimentais, pode-se determinar a entalpia da reação.

4.2.3.1 – Construção do termocalorímetro

O termocalorímetro pode ser conseguido facilmente junto a um profissional de vidraria. A tabela 1 trás uma sugestão de construção do termocalorímetro.

Tabela 1. Parâmetros para construção do termocalorímetro

Parâmetros	Medidas / cm
Diâmetro do cilindro externo	4
Altura do cilindro externo	5
Diâmetro do cilindro interno	2
Altura do cilindro interno	6

O cilindro interno deverá ser fixado de modo que aproximadamente 4 cm de sua altura, estejam dentro do cilindro externo, e aproximadamente 2 cm, estejam fora. Um tubo milimetrado de aproximadamente 5 mm de diâmetro interno e 15 cm de altura deve ser fixado no cilindro externo. Este tubo funcionará como a haste de um termômetro, e também para que a camisa possa ser carregada com a solução de cloreto de cobalto.

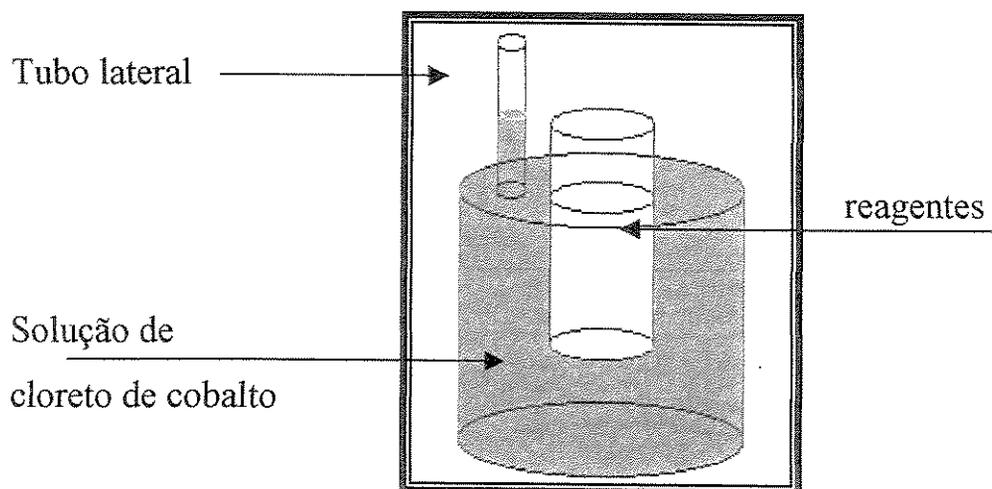


Figura 20. Termocalorímetro

4.2.3.2 – Procedimento experimental

Soluções a serem usadas na demonstração:

Solução estoque de Cloreto de Cobalto (II) 1 mol dm^{-3}

Pesam-se aproximadamente 6 g de cloreto de cobalto hexaidratado, transfere-se para um balão volumétrico de 25 cm^3 , dissolve-se o sal, e então, completa-se o volume com água destilada.

Solução hidro-alcoólica de Cloreto de Cobalto

Transfere-se 8 cm^3 de solução estoque de Cloreto de Cobalto, para um balão volumétrico de 100 cm^3 , juntamente com 91 cm^3 de álcool etílico, completa-se o volume com água.

Solução de Nitrito de Sódio

Em um becker, dissolvem-se 1,2 g de nitrito de sódio em 2 cm^3 de água aproximadamente, ou seja, apenas quantidade de água suficiente para dissolver o sal.

Solução de Cloridrato de Hidroxilamina

Em um bequer, dissolvem-se 1,2 g de cloridrato de hidroxilamina em 2 cm³ de água aproximadamente, ou seja apenas quantidade de água suficiente para dissolver o sal.

Obs: As soluções de nitrito de sódio e de cloridrato de hidroxilamina, só devem ser preparadas, no momento de se fazer a demonstração. A hidroxilamina é um poderoso agente redutor que se decompõe quando exposta ao ar.

Com ajuda de uma seringa e de um cateter de silicone, carrega-se a camisa de vidro, com um volume conhecido da solução hidro-alcoólica de cloreto de cobalto, de coloração rósea. A utilização de um cateter facilitará a saída do ar contido dentro da camisa de vidro, e quando esta estiver quase preenchida com a solução, uma leve inclinação do calorímetro permitirá que a pequena quantidade de ar, ainda presente, saia totalmente.

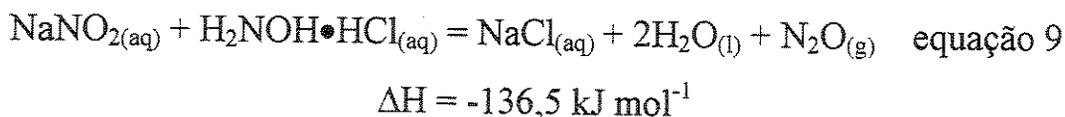
Em seguida, prepara-se as soluções de nitrito de sódio e cloridrato de hidroxilamina. Coloca-se, no compartimento aberto, a solução de nitrito de sódio, e só depois mistura-se, lentamente e aos poucos, a solução de cloridrato de hidroxilamina, com o auxílio de uma pipeta. A mistura das soluções deverá ser feita de maneira controlada, pois a reação que ocorre entre elas é fortemente exotérmica, e se verifica grande desprendimento de gás. Destaca-se o fato de que, a ordem que se faz a mistura das soluções, não é importante.

Como já mencionado anteriormente, a reação entre essas duas soluções é extremamente exotérmica, e a energia desprendida por ela, vai sendo transferida para a solução rósea de cloreto de cobalto, que por efeito da

temperatura, tem seu equilíbrio deslocado, tornando-se azul. A energia desprendida da reação, também causa outro efeito sobre a solução de cobalto, que ao ser aquecida, se dilata e sobe pelo tubo lateral. A variação de temperatura poderá ser calculada, tomando-se o diâmetro do tubo lateral, o volume de solução inicial e medindo-se a elevação do líquido através do tubo.

4.2.4 – Discussão

A reação entre a solução de nitrito de sódio e a solução de cloridrato de hidroxilamina é extremamente exotérmica (30), e a energia desprendida por ela, vai sendo transferida para a solução rósea de cloreto de cobalto, que por efeito da temperatura, tem seu equilíbrio deslocado, tornando-se azul.



Conhecendo-se o volume inicial de solução introduzida no termocalorímetro, o coeficiente térmico de dilatação isobárica da solução água/álcool é possível calcular a variação de temperatura sofrida pela solução. Este cálculo pode ser feito através da equação 10:

$$\int dV = \int V_0 \gamma dT \quad \text{equação 10}$$

obtém-se

$$\Delta V = V_0 \gamma \Delta T \quad \text{equação 11}$$

onde, ΔV é a variação de volume sofrida pelo líquido ao ser aquecido. Nesta integração desconsiderou-se a variação de γ com a temperatura.

Tem-se que:

$$\int dV = \int \frac{1}{4}\pi D^2 dh \quad \text{equação 12}$$

Obtém-se,

$$\Delta V = \frac{1}{4}\pi D^2 \Delta h \quad \text{equação 13}$$

onde Δh é a elevação do líquido no tubo lateral, obtido no experimento, e D o diâmetro interno do tubo, V_0 o volume inicial do líquido colocado dentro do calorímetro, γ o coeficiente térmico de dilatação isobárica da solução água/álcool e ΔT a variação de temperatura sofrida pela solução. Comparando-se 5 com 7 obtém-se:

$$\frac{1}{4}\pi D^2 \Delta h = V_0 \gamma \Delta T \quad \text{equação 14}$$

Uma vez determinada a variação de temperatura sofrida pela solução, conhecendo-se o seu calor específico, à pressão constante, pode-se calcular a variação de entalpia da reação, através da expressão:

$$\int dH = \sum m_i c_i dT \quad \text{equação 15}$$

Desconsiderando-se a variação de c_i com a temperatura, obtém-se,

$$\Delta H = \sum m_i c_i \Delta T \quad \text{equação 16}$$

onde ΔH é a variação de entalpia da reação, m_i a massa de cada parte do ambiente, c_i o calor específico de cada parte do ambiente e ΔT a variação de temperatura.

Dados como coeficiente térmico de dilatação isobárica podem ser encontrados no Chemical Engineer's Handbook (31), já a densidade da solução foi determinada experimentalmente no densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500, e os resultados são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 2. Valores da densidade da solução hidro-alcoólica de cloreto de cobalto.

Temperatura / °C	Densidade / g cm ⁻³
20,00	0,84891
21,00	0,84805
22,00	0,84718
23,00	0,84632
24,00	0,84545
25,00	0,84458
26,00	0,84371
27,00	0,84284
28,00	0,84196
29,00	0,84109
30,00	0,84021
31,00	0,83933
32,00	0,83845
33,00	0,83756
34,00	0,83667
35,00	0,83578

4.2.4.1 - Resultados Obtidos

Tabela 3. Massas dos reagentes, utilizadas nos vários experimentos de demonstração.

Experimento	Massa de hidroxilamina / g	Massa de nitrito de sódio / g
1	1,23	1,14
2	1,16	1,34
3	1,21	1,35
4	1,32	1,27
5	1,29	1,22
6	1,28	1,23

Tabela 4. Valores de variação de volume e variação de temperatura da solução de cloreto de cobalto, observados experimentalmente.

Experimento	$\Delta V / \text{cm}^3$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
1	0,90	24,0
2	0,93	24,8
3	0,94	25,1
4	0,95	25,4
5	0,90	24,0
6	0,90	24,0

Tabela 5. Valores da entalpia de reação obtida experimentalmente.

Experimento	$\Delta H / \text{kJ/mol}$	Valor médio experimental / kJ/mol
1	-108,1	
2	-110,2	104,7
3	-106,9	
4	-102,3	
5	-100,8	
6	-100,1	

Algumas considerações a respeito dos resultados devem ser feitas. A energia absorvida pela parede de vidro, que separa o meio reacional e a solução de cloreto de cobalto, deve ser calculada e então inserida nos resultados da tabela 5. Para este cálculo, basta utilizar novamente a equação 16, com os dados referentes ao vidro.

Dessa forma, corrigindo-se os resultados obtidos acima, tem-se um valor médio experimental de $-127,0 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o valor encontrado na literatura (30) é de $-136,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Outras correções podem ser introduzidas. Dentre estas, destaca-se a consideração do próprio meio reacional como

ambiente , a integração mais rigorosa da equação 15, levando-se em conta as variações de calor específico em função da temperatura e a energia na conversão de um complexo no outro. Não se deve esquecer de salientar que uma pequena quantidade de energia é perdida para o ambiente sem poder ser computada, já que o calorímetro funciona no regime isoperibólico, e nenhuma calibração elétrica é feita para corrigir esta perda. Este aspecto também deve ser comentado com os alunos, o que é uma boa forma de apresentar os diversos tipos de paredes.

4.2.5 – Conclusões

O valor esperado para a entalpia dessa reação é de $-136,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (30) e os valores obtidos experimentalmente estão na ordem de 7 % menores. Esta diferença pode ser explicada pela desconsideração da transferência de energia para o ambiente e pelo comportamento isoperibólico do instrumento.

Em vista das diversas determinações relativas a esta demonstração, é possível utilizá-la em diferentes momentos no ensino de físico-química: determinação da capacidade calorífica das soluções à pressão constante, determinação da variação de entalpia de reação, equilíbrio químico e determinação do coeficiente de expansão térmica isobárica, entre outros.

Por exemplo, quando se está falando de capacidade calorífica, a demonstração é feita, dando-se a entalpia de reação, e calculando-se a capacidade calorífica da solução.

De forma geral, a demonstração não apresenta muitas dificuldades de execução, apenas ressalte-se o fato de que o aluno deve estar fisicamente próximo à demonstração, para não perder nenhum detalhe relevante, que possa surgir, durante a execução da mesma.

4.3 – Demonstração nº 3

Fotômetro Portátil para Demonstrações – Determinação fotométrica da constante de dissociação do azul de bromotimol.

4.3.1 – Objetivo

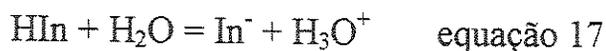
O objetivo desta demonstração é a determinação fotométrica da constante de dissociação do azul de bromotimol, em sala de aula. O que envolve a utilização de um fotômetro portátil, de fácil manuseio.

Dessa maneira, propõem-se a confecção de um fotômetro de baixo custo, ideal para demonstrações em sala de aula, trabalhos escolares e de pesquisa, que podem ser montados com componentes encontrados em qualquer casa especializada em materiais eletrônicos, ou mesmo aproveitados de sucata.

4.3.2 – Introdução

Indicadores são substâncias que permitem a observação do ponto final das titulações. No caso particular da volumetria de neutralização, os indicadores são ácidos e bases orgânicas, que em solução aquosa se ionizam, formando duas espécies químicas que se diferenciam pela presença ou ausência de um próton. Bronsted e Lowry chamaram estas espécies de par conjugado ácido-base.

Atribuindo a notação HIn para a espécie não ionizada (forma ácida) e In^- para a espécie ionizada (forma básica), pode-se representar o equilíbrio, simplificadaamente como:

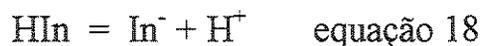


Em uma titulação, por exemplo, a observação do ponto final é possível porque a forma ácida possui cor diferente da forma básica e como o equilíbrio é influenciado pela concentração de íons hidrogênio, a cor da solução também será. Se a concentração de íons hidrogênio da solução é elevada, pelo efeito do íon comum a espécie HIn é favorecida. Em caso contrário, se a quantidade de íons hidrogênio da solução é pequena, a espécie In⁻ é favorecida (32).

Para que uma substância possa ser utilizada com indicador, as características mencionadas adiante devem ser observadas. A mudança de uma cor predominante para outra não pode ser abrupta, mas sim em um pequeno intervalo de pH, chamado intervalo de mudança de cor do indicador. A posição do intervalo de mudança de cor do indicador, na escala de pH, varia largamente para os diferentes indicadores. Para a maioria das titulações ácido-base pode-se, então, selecionar um indicador que exiba uma mudança de cor distinta num pH próximo àquele em que se obtém o ponto de equivalência (33).

Também, pelo menos uma das formas deverá apresentar coloração suficientemente intensa para ser visualizada em soluções diluídas. Isto é muito importante para que a influência da concentração do indicador, sobre o pH da solução, seja desprezível (34). Como exemplo de indicadores ácido-base cita-se a fenolftaleína, cuja forma ácida é incolor, e a forma básica é vermelho, o azul de bromotimol, que apresenta-se amarelo em pH menor que 6,0 e azul em pH maior que 7,6, entre outros (35).

Voltando à equação que representa o equilíbrio do indicador em solução, mas escrevendo de maneira simplificada, temos que:



A expressão da constante de equilíbrio para a ionização do indicador é :

$$K_I = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}}} \quad \text{equação 19}$$

onde a_{H^+} , a_{In^-} e a_{HIn} representam as atividades das espécies H^+ , In^- e HIn , respectivamente, e K_I é a constante de dissociação termodinâmica. A atividade é relacionada à concentração por meio do coeficiente de atividade. Portanto

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad \text{equação 20}$$

$$a_{\text{In}^-} = \gamma_{\text{In}^-} [\text{In}^-] \quad \text{equação 21}$$

$$a_{\text{HIn}} = \gamma_{\text{HIn}} [\text{HIn}] \quad \text{equação 22}$$

onde γ representa o coeficiente de atividade e $[]$ as concentrações em mol dm^{-3} . Substituindo as equações 20, 21 e 22, na equação 19 obtém-se:

$$\frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{In}^-} [\text{In}^-]}{\gamma_{\text{HIn}} [\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}^+] [\text{In}^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{In}^-}}{[\text{HIn}] \gamma_{\text{HIn}}} = K_I \quad \text{equação 23}$$

Observação: Não há procedimento experimental para se determinar as contribuições dos cátions e ânions para os desvios do comportamento ideal das soluções. A melhor maneira de proceder é a de atribuir a responsabilidade pela não-idealidade da solução às duas espécies de íons. Num eletrólito uniunivalente, define-se o coeficiente médio de atividade γ_{\pm} como a média geométrica dos coeficientes de cada íon. Assim na equação 23, tem-se: $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{In}^-} = \gamma_{\pm}$

No caso de eletrólitos fracos em que a concentração iônica e, portanto, a força iônica são pequenas, o erro introduzido, por não se considerar a diferença entre valores reais dos coeficientes de atividade dos íons (γ_{H^+} e γ_{In^-}) e a unidade, é pequeno, menor que 5%. Embora aqui no caso haja a presença dos tampões, com propósitos didáticos, num primeiro momento pode-se reduzir a equação 23 a:

$$K_I = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad \text{equação 24}$$

Como K_I é constante, observa-se que a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica depende do valor da concentração hidrogeniônica, pois

$$\frac{K_I}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} \quad \text{equação 25}$$

Na prática, quando a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica for igual a 10, verifica-se que a cor ácida predomina em solução, como se todo o indicador estivesse na forma ácida.

Se :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 10 \quad \text{equação 26}$$

então:

$$\frac{[H^+]}{K_I} = 10 \quad \text{equação 27}$$

e portanto,

$$\text{pH} = \text{p}K_I - 1 \quad \text{equação 28}$$

Por outro lado, quando a relação entre as concentrações da forma básica e da forma ácida for 10, observa-se a predominância da cor da forma básica, como se todo o indicador estivesse nesta forma. Assim, quando:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \quad \text{equação 29}$$

tem-se

$$\frac{K_I}{[H^+]} = 10 \quad \text{equação 30}$$

e, como consequência:

$$\text{pH} = \text{pK}_I + 1 \quad \text{equação 31}$$

Resumindo-se, quando o pH do meio for igual ou menor que $\text{pK}_I - 1$ a cor predominante em solução será a da forma ácida do indicador e quando o pH for maior ou igual a $\text{pK}_I + 1$ a cor observada será a da forma básica. No intervalo entre esses valores, observa-se cores intermediárias.

Por esta razão o intervalo de pH que vai de $(\text{pK}_I - 1)$ a $(\text{pK}_I + 1)$ é chamado de intervalo de viragem do indicador e é representado por:

$$\text{pH} = \text{pK}_I \pm 1 \quad \text{equação 32}$$

O azul de bromotimol em solução ácida, encontra-se predominantemente associado, e nessa forma (forma ácida) apresenta cor amarela. E sua estrutura é dada abaixo:

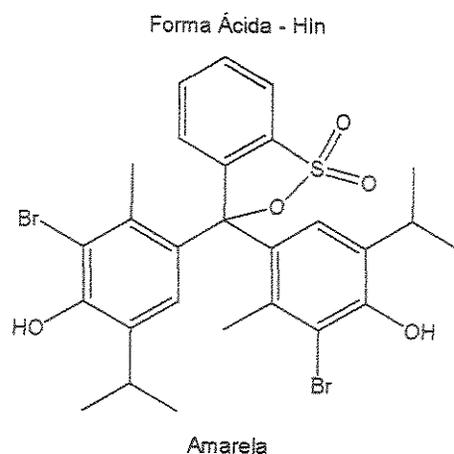


Figura 21. Forma ácida do azul de bromotimol

Quando uma base é adicionada a solução, um próton é perdido pelo indicador dando origem a base conjugada In^- (forma básica), que apresenta cor azul. Sua estrutura é dada abaixo.

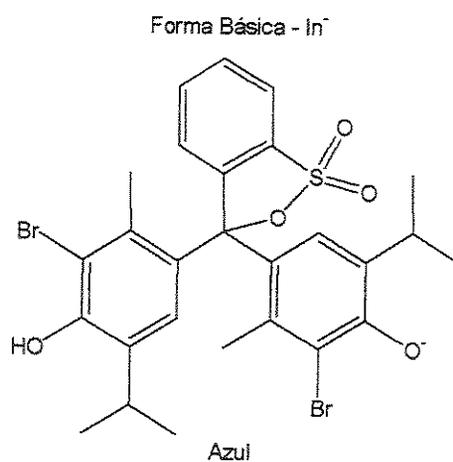


Figura 22. Forma básica do azul de bromotimol

A constante de equilíbrio para a ionização do azul de bromotimol é dada pela equação 24, mas será conveniente usar esta equação na forma:

$$pK_1 = pH - \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \quad \text{equação 33}$$

Como as duas formas do azul de bromotimol absorvem na região visível do espectro, a razão $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ pode ser determinada fotométricamente, para várias soluções de pH conhecido. A composição da mistura de HIn e In⁻ pode ser calculada pela expressão :

$$A = a[HIn] + b[In^-] \quad \text{equação 34}$$

onde A é absorvância , a é a absorvância da forma ácida , [HIn] é a concentração em mol dm⁻³ da forma ácida, b é a absorvância da forma básica e [In⁻] é a concentração em mol dm⁻³ da forma básica.

Através da curva analítica pode-se calcular a absorvância das espécies. A concentração das formas ácida e básica do indicador, nos vários tampões, pode ser calculada impondo-se a condição:

$$C_{TOTAL} = [HIn] + [In^-] \quad \text{equação 35}$$

e utilizando-se a equação 34. A equação 33 permite o cálculo do valor de pK para o indicador.

4.3.3 – Apresentação da demonstração

A determinação espectrofotométrica da constante de dissociação de um corante é um experimento já descrito na literatura há muitos anos, e é freqüentemente utilizado no curso de físico-química experimental (36). Este experimento permite que se observe o princípio que rege o equilíbrio que se estabelece em um sistema químico.

A inovação proposta aqui, está no fato de que o professor pode levar o experimento para a sala de aula como demonstração para os estudantes. E isso se torna perfeitamente possível se o professor dispuser de um fotômetro portátil e extremamente simples de operar, como o aqui proposto.

4.3.3.1 – Construção do fotômetro

Com poucos componentes de baixo custo, e alguns até aproveitados de sucata, é possível fazer a montagem de um fotômetro eficiente e de boa precisão. Existem diversos dispositivos eletrônicos que podem ser usados como sensores de luz e que servem como base de um projeto de fotômetro. O fotômetro proposto neste artigo, utiliza um dispositivo chamado LDR (Light Dependent Resistor) ou “fotorresistor” cuja aparência e símbolo são mostrados na figura 23.

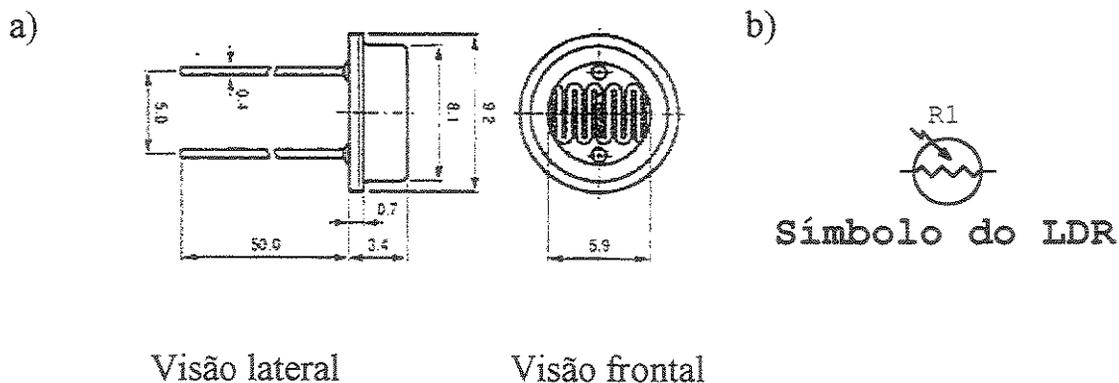


Figura 23. a) Planta do LDR utilizado na construção do fotômetro, visão lateral e frontal, onde as dimensões do LDR são dadas em milímetros. b) Símbolo do LDR, utilizado em esquemas elétricos.

Este componente (LDR) possui uma superfície sensível à luz, composta basicamente por um filamento de sulfeto de cádmio, cuja resistência elétrica diminui sempre que sobre ele incida algum tipo de radiação luminosa. O que ocorre é que, com a incidência da luz neste material, são liberados portadores de carga (pares de elétrons/lacunas) que permitem que o fluxo de corrente aumente pelo componente, diminuindo sua resistência elétrica. Como o aumento de luminosidade incidente no LDR, é devido a pequena absorvância da solução, pode-se concluir que a absorvância é proporcional a resistência elétrica do LDR. No escuro o componente apresenta uma resistência muito elevada, da ordem de centenas de milhares de ohms, ou mesmo milhões de ohms, enquanto que, no claro, sua resistência cai para centenas ou mesmo dezenas de ohms. Na figura 24 tem-se uma curva característica de um LDR.

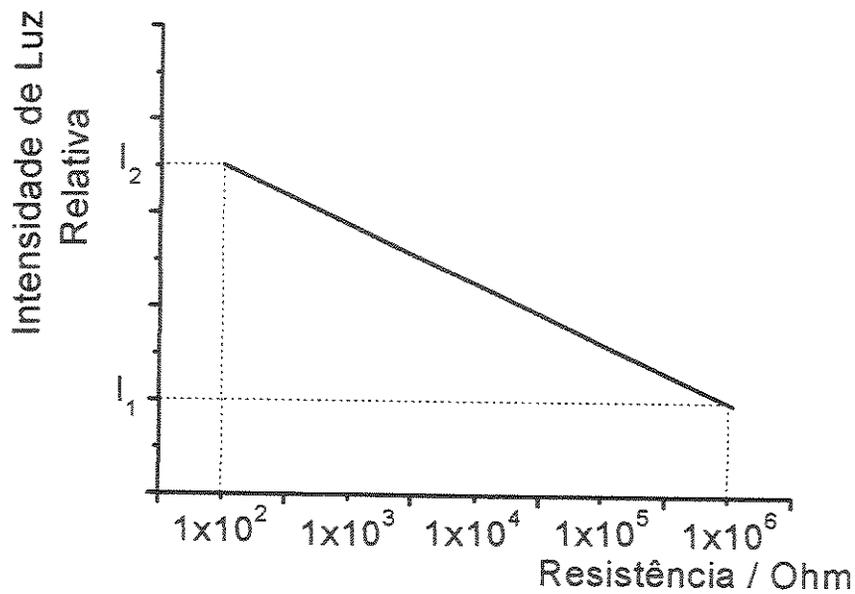


Figura 24. Curva da resistência de um LDR, em função da intensidade luminosa relativa, que o atinge.

A sensibilidade de um LDR é muito boa, capaz de detectar fontes de luz de pequenas intensidades, o que o torna ideal para aplicações em que se necessita de um “olho eletrônico”. Como a sua variação de resistência é muito grande, pode-se usá-lo em circuitos relativamente simples, que acionem dispositivos indicadores, com poucos elementos adicionais de amplificação, ou até mesmo sem eles.

LDRs redondos de diâmetro entre 1 e 2,5 cm são disponíveis no mercado a custo acessível, e, com sorte, ele poderá ser encontrado em um velho televisor fora de uso que o emprega como controle automático de brilho, estando este componente fixado diretamente no seu painel frontal (37).

Este modelo pode ser considerado a versão mais simples e barata possível de fotômetro, pois utiliza apenas três componentes. Na figura 24 é apresentado o seu diagrama completo.

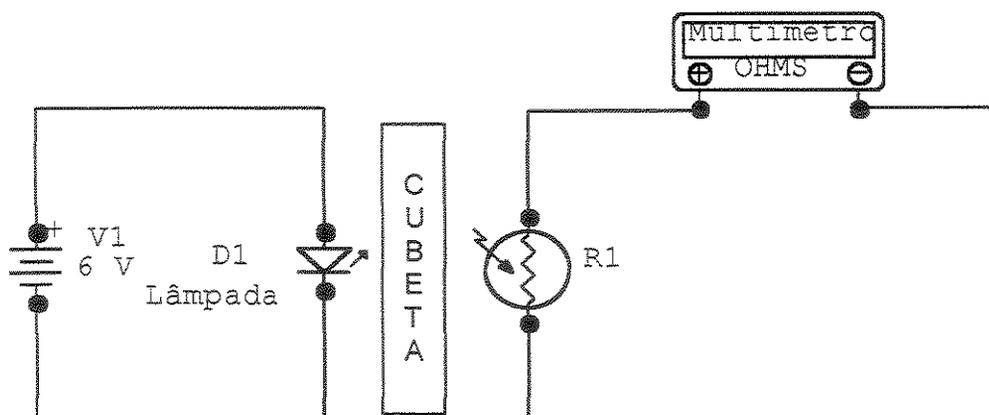


Figura 25. Esquema do fotômetro

Uma lâmpada de 6,0 V, do tipo “rabicho” é colocada em série com uma fonte de tensão de 6,0 V (pode ser 4 pilhas do tipo AA, 1,5 V, em série). À frente da lâmpada, coloca-se o LDR (8 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) em série com um multímetro digital, que será usado para fazer as leituras de resistências. Tanto a lâmpada, como o LDR devem ser fixados em um chassi, que pode ser de plástico, madeira, ou qualquer material isolante elétrico. Não se deve esquecer que entre a lâmpada e o LDR deve haver espaço suficiente para colocação da cubeta com a solução a ser analisada.

4.3.3.2 – Procedimento

Inicialmente preparou-se uma solução estoque de azul de bromotimol, pela dissolução de 1 g do indicador em 300 cm³ de álcool etílico 95 % e em seguida diluiu-se esta solução, a 500 cm³ com água destilada. A solução padrão de azul de bromotimol utilizada nessa demonstração foi preparada pela adição de 5 cm³ da solução estoque à 50 cm³ de etanol 50 % e diluída a 100

cm^3 com água destilada. Curvas analíticas foram obtidas para ambas as formas. Para a forma ácida, em seis balões volumétricos de 100 cm^3 , misturou-se 10 cm^3 de solução de ácido clorídrico, $0,1 \text{ mol/dm}^3$, respectivamente à 6 cm^3 , 8 cm^3 , 10 cm^3 , 12 cm^3 , 14 cm^3 e 16 cm^3 da solução padrão do indicador, e completou-se o volume com água destilada. Para a forma básica, em seis balões volumétricos de 100 cm^3 , misturou-se 10 cm^3 de solução de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol/dm}^3$, respectivamente à 2 cm^3 , 4 cm^3 , 6 cm^3 , 8 cm^3 , 10 cm^3 e 12 cm^3 da solução padrão do indicador e completou-se o volume com água destilada. Fez-se a leitura da absorvância de todas as soluções no fotômetro, e construiu-se a curva analítica. Para uma demonstração rápida e eficiente, o professor deverá levar as curvas analíticas prontas para a sala de aula

Em seguida, para a determinação da constante de ionização do azul de bromotimol, fez-se várias soluções, mantendo-se constante a concentração total do indicador, mas variando-se o pH entre 6 e 8. Para isto, bastou diluir 5 mL da solução padrão do indicador, até 50 cm^3 com as respectivas soluções tampão. Sugere-se tampão hidrogenofosfato de sódio/ácido cítrico, como descrito por Vogel (38). No caso aqui específico, a determinação do pH dessas soluções foi feita com um pHmetro Micronal, modelo B 474. Deve-se tomar o cuidado de medir o valor do pH dessas soluções na mesma temperatura em que se fizer as leituras fotométricas.

Para se operar o fotômetro, basta completar a cubeta com a solução a ser analisada, introduzi-la entre a lâmpada e o LDR, e fazer a leitura no multímetro. Utilizou-se um multímetro digital Keithley, modelo 160. O fundo de escala utilizado em todas as medidas foi de $1\text{k}\Omega$.

4.3.4 – Discussão

Preparou-se duas curvas analíticas, em solução ácida e básica, que permitiram o cálculo da absorvidade das duas espécies (coeficiente angular da curva). As concentrações das formas ácida e básica do corante, são calculadas usando as equações 34 e 35

$$A = a[HI_n] + b[I_n^-] \quad \text{equação 34}$$

$$C_a = [HI_n] + [I_n^-] \quad \text{equação 35}$$

onde C_a é a concentração analítica do indicador presente na solução. Então utiliza-se a equação 33, para calcular o pK do indicador.

$$pK_i = pH - \log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]} \quad \text{equação 33}$$

É importante salientar que os valores usados para resistência não são os obtidos diretamente das leituras, mas são valores corrigidos, ou seja, leitura da solução menos leitura do branco.

4.3.4.1 – Resultados Obtidos

Deve-se salientar que estes resultados foram obtidos utilizando o fotômetro proposto, portanto a leitura fornecida pelo multímetro é a da resistência do LDR e não da absorvância da solução. Estas grandezas são diretamente proporcionais, o que permite a utilização dos valores de

resistência nos cálculos da constante de dissociação do azul de bromotimol, para fins didáticos.

✓ Curva analítica da espécie amarela

Tabela 6. Dados para a curva analítica da espécie amarela (indicador na forma ácida).

Volume de sol. Padrão / cm ³	Concentração / 10 ⁻⁵ mol dm ⁻³	Resistência / kΩ	Correção Res = Sol - bco / kΩ
Branco	---	0,582	---
6,00	0,969	0,604	0,022
8,00	1,293	0,612	0,030
10,00	1,616	0,613	0,031
12,00	1,939	0,617	0,035
14,00	2,262	0,620	0,038
16,00	2,585	0,628	0,046

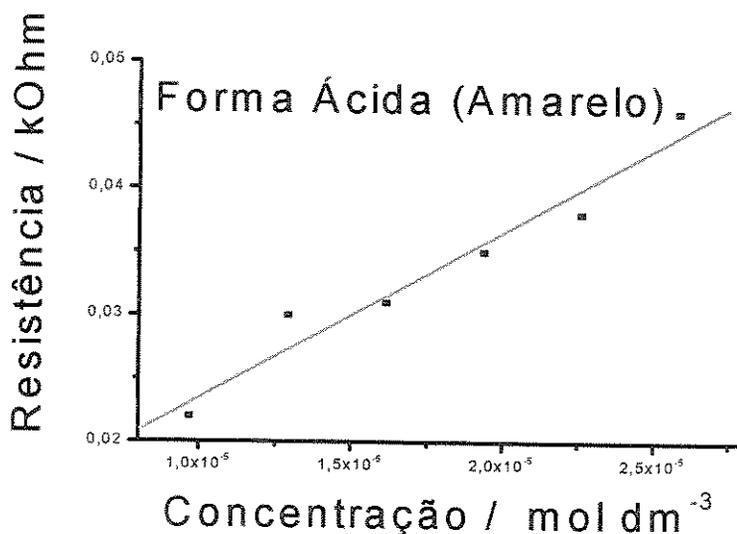


Figura 26. Curva analítica do indicador (amarelo)

Fazendo-se regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta:

$$R = 1,04 \times 10^{-2} + 1,31 \times 10^3 [\text{Hin}] \quad \text{equação 36}$$

✓ Curva analítica da espécie azul

Tabela 7. Dados para a curva analítica para a espécie azul (indicador na forma básica)

Volume de sol. Padrão / cm ³	Concentração/ 10 ⁻⁵ mol dm ⁻³	Resistência / kΩ	Correção Res = Sol – bco / kΩ
Branco	---	0,582	---
2,00	0,323	0,640	0,058
4,00	0,646	0,674	0,092
6,00	0,969	0,708	0,126
8,00	1,292	0,740	0,158
10,00	1,615	0,763	0,181
12,00	1,938	0,787	0,205

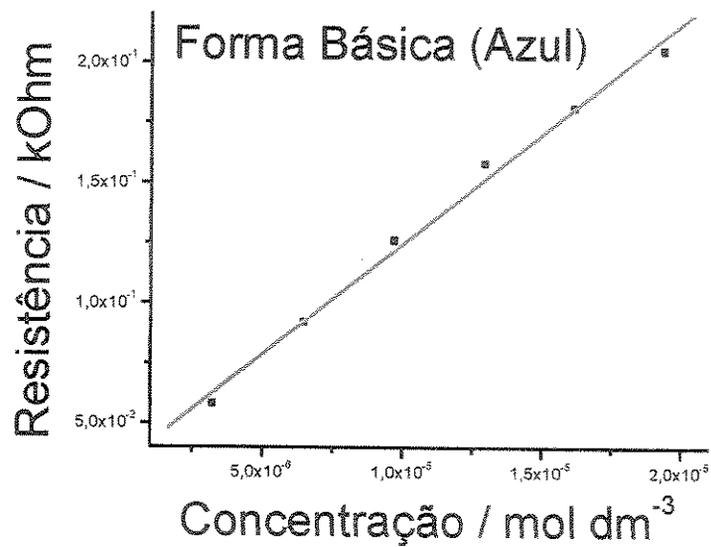


Figura 27. Curva analítica do indicador (azul)

Fazendo-se regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta:

$$R = 3,33 \times 10^{-2} + 9,14 \times 10^3 [\text{Hin}] \quad \text{equação 37}$$

Tabela 8. Leitura dos valores de resistência do LDR, durante a análise das soluções do indicador, em diferentes valores de pH

pH	Resistência / $k\Omega$	Res = Sol - bco / $k\Omega$
branco	0,582	---
5,82	0,614	0,032
6,03	0,615	0,033
6,21	0,623	0,041
6,39	0,625	0,043
6,55	0,635	0,053
6,71	0,644	0,062
6,90	0,660	0,078
7,13	0,658	0,076
7,34	0,698	0,116
7,54	0,709	0,127
7,73	0,718	0,136

Com a ajuda de uma planilha eletrônica do tipo Excel, calculou-se o pK_I do indicador, a partir das soluções de indicador que tiveram seu pH determinado, como mencionado na discussão.

Tabela 9. Valores de pK_I , para todas as soluções do indicador, em diferentes valores de pH

$[In^-] / 10^{-5}$ mol dm ⁻³	$[HIn] / 10^{-5}$ mol dm ⁻³	pH	$\log[In^-]/[HIn]$	pK
0,138	1,477	5,82	-1,027	6,84
0,151	1,464	6,03	-0,985	7,01
0,253	1,362	6,21	-0,730	6,94
0,278	1,336	6,39	-0,680	7,07
0,406	1,208	6,55	-0,473	7,02
0,521	1,094	6,71	-0,321	7,03
0,725	0,889	6,9	-0,088	6,98
0,700	0,915	7,13	-0,116	7,24
1,210	0,404	7,34	0,475	6,86
1,351	0,264	7,54	0,708	6,83
1,466	0,149	7,73	0,991	6,73

Valor médio obtido para o pK_I do azul de bromotimol $6,96 \pm 0,2$, enquanto na literatura (32), para uma variação de temperatura de 25 °C a 30 °C, encontra-se o valor de 7,10.

4.3.5 – Conclusão

Determinou-se a constante de equilíbrio para a reação de ionização do azul de bromotimol. O resultado obtido experimentalmente coincide com o valor encontrado na literatura, com uma incerteza de 3%, o que permite concluir que o fotômetro proposto, embora extremamente simples, poderá ser usado em análises quantitativas, com propósitos de demonstração.

Porém, não se deve deixar de mencionar que alguns fatores podem influenciar os resultados. Tais fatores são mencionados e discutidos a seguir:

A simplicidade do aparelho não permite qualquer controle de temperatura, portanto a demonstração só poderá ser conduzida à temperatura ambiente.

O tampão sugerido no experimento é preparado com hidrogeno fosfato de sódio e ácido cítrico. Recomenda-se que este tampão seja preparado momentos antes do uso. Caso seja necessário prepará-lo com antecedência, deve-se guardá-lo em freezer, pois a temperatura ambiente, ele será degradado por microorganismos. Na ocasião de seu uso, deverá ser termostatizado (entrar em equilíbrio térmico com o ambiente).

Embora, o fotômetro possa ser utilizado para determinação da constante de dissociação de qualquer corante, recomenda-se a demonstração aos corantes que apresentarem alta absorvidade para ambas as espécies (forma ácida e forma básica), pois quanto maior a absorvidade da espécie, maior a sensibilidade do detector.

Mencionando-se o detector, pode-se perceber que a leitura de resistência do LDR para o branco é alta, relativamente à leitura de resistência do LDR para as soluções coloridas, isto provavelmente acontece devido a luminosidade do ambiente que atinge o detector. Para tentar minimizar o problema, pode-se pintar internamente com tinta preta fosca, um pequeno recipiente, cuja capacidade seja grande o bastante para alojar o conjunto, fonte, cubeta e detector, limitando assim a incidência da luminosidade do ambiente sobre o detector.

É necessário observar que as soluções a serem utilizadas na demonstração não podem ser preparadas por simples pesagens, pois como estas soluções apresentam concentração muito baixa, o erro associado à pesagem e transferência do reagente, seria suficientemente grande para se inviabilizar a demonstração.

Evidentemente a concentração do indicador é importante nesta demonstração, não só no que diz respeito aos erros associados às pesagens e transferências, mas também à questão que envolve as absorvidades das espécies coloridas. Isto é, no caso do azul de bromotimol, a leitura da resistência do LDR, durante a análise da forma básica (azul) é favorecida em baixas concentrações, uma vez que a absorvidade do azul é grande. Já a leitura da resistência do LDR, durante a análise da forma ácida (amarela) é favorecida em concentrações maiores, uma vez que a absorvidade do amarelo é menor, daí a razão do intervalo de concentração do indicador, proposto na demonstração. Se bem que, um pequeno aumento da concentração do indicador é aceitável, devido a menor absorvidade da espécie amarela.

Seria recomendável que o professor, de posse das soluções, antes mesmo de começar a demonstração, as mostrasse aos alunos, para que eles pudessem perceber visualmente, o gradiente de cor apresentado por elas.

É preciso mencionar, ainda, que na construção do fotômetro deve-se utilizar como fonte de luz uma lâmpada que emita luz branca, pois foi a fonte que apresentou o melhor resultado durante a elaboração desta demonstração. Não seria possível usar fontes de luz monocromática, pois isto limitaria a leitura da absorvância para uma única espécie, ou seja, só seria possível ler a absorvância da espécie que apresentasse cor complementar à da fonte. O que se pode sugerir então, é a utilização de filtros de papel celofane, que quando colocados entre a fonte e a cubeta, selecionaria a radiação monocromática desejável à demonstração, possibilitando o uso do fotômetro para qualquer corante.

Obviamente, esta demonstração só seria recomendável aos estudantes que já tivessem obtidos os conhecimentos necessários de espectrofotometria.

4.3.6 – Apêndice

Neste apêndice encontram-se os dados da determinação espectrofotométrica da constante de dissociação do azul de bromotimol, utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu, modelo Multispec – 1501 (Shimadzu Corporations). Deve-se ressaltar que o método utilizado nesta determinação é descrito por Daniels (36), e foi seguido rigorosamente.

Determinou-se a constante de dissociação do azul de bromotimol, espectrofotometricamente, como parâmetro de comparação destes resultados com os resultados obtidos com o fotômetro apresentado neste trabalho.

Através do espectro de absorção do azul de bromotimol, em solução ácida (espécie amarela) e em solução básica (espécie azul), selecionou-se os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , para analisar as soluções que apresentam a mistura das duas formas.

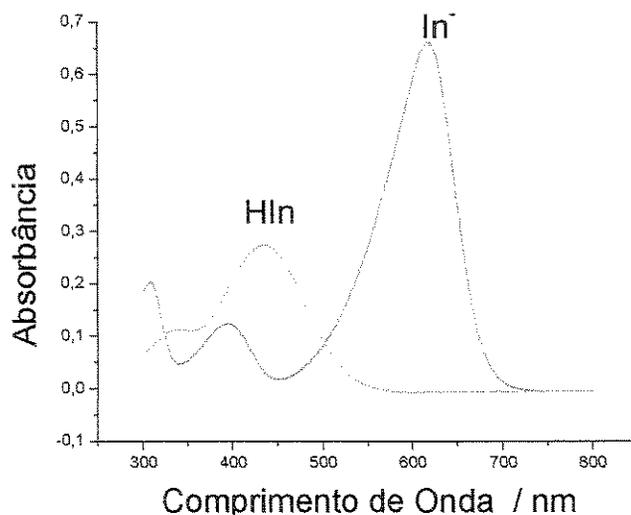


Figura 28. Espectro de absorção do Azul de bromotimol em solução ácida (Hin) e solução básica (In⁻).

A absorção máxima da espécie azul se dá em 617 nm, enquanto a absorção máxima da espécie amarela se dá em 434 nm.

✓ Curvas analíticas da espécie amarela.

Tabela 10. Dados para as curvas analíticas do indicador em solução ácida (HIn), em 617 nm e 434 nm – espécie amarela (indicador na forma ácida).

Concentração / $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	Absorbância / 10^{-2} (em 617 nm)	Absorbância (em 434 nm)
2,59	1,18	0,48
1,94	0,87	0,35
1,62	0,70	0,30
1,29	0,68	0,23
0,97	0,63	0,17

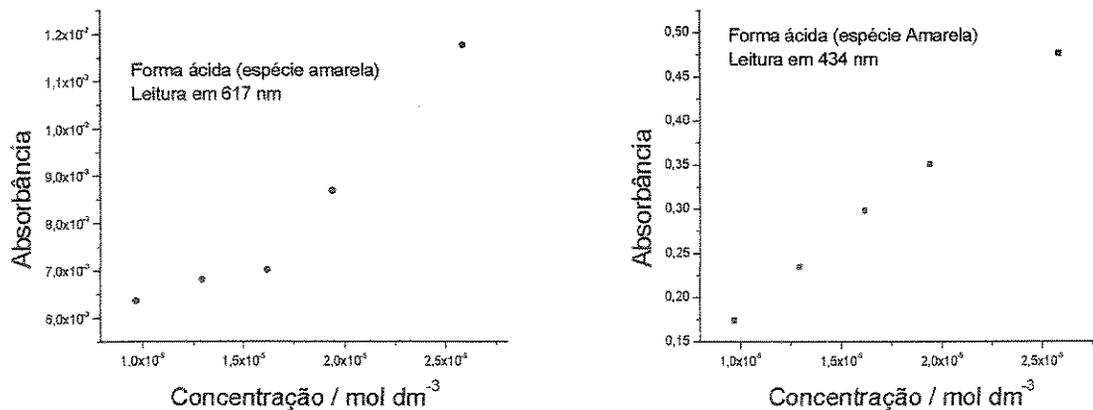


Figura 29. Curvas analíticas do indicador em solução ácida (HIn), em 617 nm e 434 nm.

Fazendo-se regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta para a espécie amarela (forma ácida) em 617 nm:

$$A = 2,41 \times 10^{-3} + 3,41 \times 10^2 [\text{HIn}] \quad \text{equação 38}$$

e a seguinte equação da reta para a espécie amarela em 434 nm:

$$A = -5,53 \times 10^{-3} + 1,86 \times 10^4 [\text{HIn}] \quad \text{equação 39}$$

✓ Curvas analíticas da espécie azul.

Tabela 11. Dados para as curvas analíticas do indicador em solução básica (In^-), em 617 nm e 434 nm – espécie azul (indicador na forma básica).

Concentração / $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	Absorbância (em 617 nm)	Absorbância / 10^{-2} (em 434 nm)
0,32	0,12	0,49
0,65	0,25	1,59
0,97	0,39	2,46
1,29	0,52	3,28
1,62	0,67	4,56
1,94	0,80	5,54

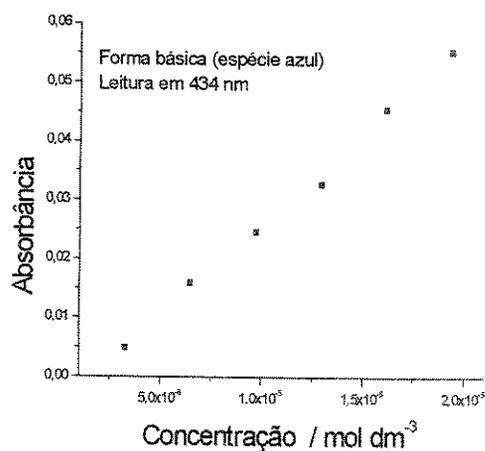
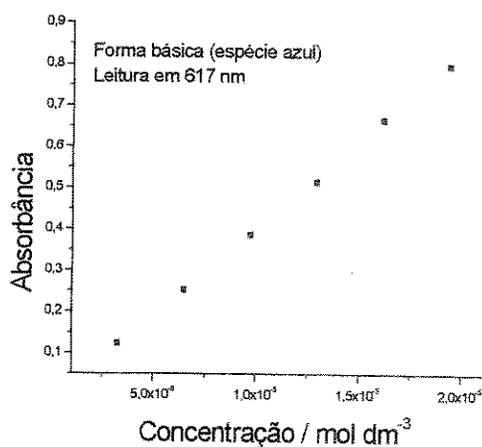


Figura 30. Curvas analíticas do indicador em solução básica (In^-), em 617 nm e 434 nm.

Fazendo-se regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta para a espécie azul (forma básica) em 617 nm:

$$A = -1,82 \times 10^{-2} + 4,20 \times 10^4 [\text{Hin}] \quad \text{equação 40}$$

e a seguinte equação da reta para a espécie amarela em 434 nm:

$$A = -5,07 \times 10^{-3} + 3,09 \times 10^3 [\text{Hin}] \quad \text{equação 41}$$

A tabela 12, mostra a absorbância das soluções de azul de bromotimol, em vários valores de pH, medidos em 617 nm e 434 nm.

Tabela 12. Absorbância das soluções em função do pH, medidos em 434 nm e 617 nm.

pH	Absorbância em 434nm	Absorbância em 617nm
5,82	0,279	0,035
6,03	0,276	0,061
6,21	0,279	0,081
6,39	0,267	0,109
6,55	0,255	0,143
6,71	0,242	0,189
6,90	0,218	0,248
7,13	0,189	0,320
7,34	0,168	0,408
7,54	0,139	0,466
7,73	0,124	0,525
7,93	0,114	0,570
8,12	0,098	0,605

Através das curvas analíticas, com a ajuda de uma planilha eletrônica do tipo Excel, calculou-se as concentrações das espécies amarela e azul, nas

soluções de pH conhecido, bem como a relação entre elas, e por fim o pK do azul de bromotimol.

Deve-se mencionar que a composição da mistura, isto é, a concentração da forma ácida (espécie amarela) e a concentração da forma básica (espécie azul) na solução, foi calculada das absorvâncias medidas em 434 nm e 617 nm usando as expressões:

$$A_{617} = a_{617, \text{HIn}} [\text{HIn}] + a_{617, \text{In}^-} [\text{In}^-] \quad \text{equação 42}$$

$$A_{434} = a_{434, \text{HIn}} [\text{HIn}] + a_{434, \text{In}^-} [\text{In}^-] \quad \text{equação 43}$$

Onde, A_{617} é a absorvância da solução obtida em 617 nm, A_{434} é a absorvância da solução obtida em 434 nm, $a_{617, \text{HIn}}$ é a absorvância da forma ácida (espécie amarela) em 617 nm, a_{617, In^-} é a absorvância da forma básica (espécie azul) em 617 nm, $a_{434, \text{HIn}}$ é a absorvância da forma ácida (espécie amarela) em 434 nm, a_{434, In^-} é a absorvância da forma básica (espécie azul) em 434 nm, $[\text{HIn}]$ é a concentração da forma ácida (espécie amarela) e $[\text{In}^-]$ é a concentração da forma básica (espécie azul).

Tabela 13. Concentração das espécies amarela (forma ácida) e azul (forma básica) nas várias soluções de pH conhecido e valores de pK calculados.

$[\text{In}^-] / 10^{-5}$ mol dm^{-3}	$[\text{HIn}] / 10^{-5}$ mol dm^{-3}	$[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$	$\text{Log} ([\text{In}^-]/[\text{HIn}])$	pK
0,07	1,49	0,05	-1,32	7,14
0,13	1,47	0,09	-1,04	7,07
0,18	1,47	0,12	-0,91	7,12
0,25	1,40	0,18	-0,75	7,14
0,33	1,32	0,25	-0,60	7,15
0,44	1,23	0,36	-0,45	7,16
0,58	1,08	0,54	-0,26	7,16
0,76	0,89	0,85	-0,07	7,20
0,97	0,74	1,30	0,12	7,22
1,11	0,57	1,96	0,29	7,25
1,25	0,46	2,71	0,43	7,30
1,36	0,39	3,46	0,54	7,39
1,44	0,29	4,95	0,69	7,43

Valor médio obtido para o pK_I do azul de bromotimol (utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu, modelo Multispec – 1501), $7,21 \pm 0,2$, enquanto na literatura (39), para uma variação de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$, encontra-se o valor de 7,10.

4.4 – Demonstração nº 4

Fotômetro Portátil para Demonstrações – Estudo da cinética da reação entre permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio em meio ácido.

4.4.1 – Objetivo

Uma das questões básicas da físico-química é saber qual a velocidade que os reagentes são transformados em produtos durante uma reação química. Desta forma, ao longo do tempo, muitos foram os cientistas que contribuíram para a construção deste conhecimento.

Assim, o objetivo deste trabalho é, não só propor uma demonstração que ajude o professor a transmitir esses conhecimentos aos estudantes, como também sugerir a construção de um fotômetro portátil simples e barato, que será usado nesta demonstração.

4.4.2 – Introdução

Cinética é a parte da Química que se dedica ao estudo das velocidades e dos mecanismos das reações químicas. Entende-se por velocidade de reação, a rapidez com que os reagentes desaparecem ou os produtos aparecem durante uma transformação química.

Já o mecanismo de reação, é descrito através de um modelo que consiste na série de reações elementares, que levam o reagente à condição de produto. Somando-se todas as equações químicas que representam essas reações

elementares, reações que compõem o mecanismo de reação, obtém-se a equação global da reação química.

A equação global, é uma equação simplificada que mostra apenas a transformação química, cuja cinética está sendo estudada.

Vários são os fatores que podem influenciar a velocidade de uma reação química, propriedade dos reagentes, temperatura, concentração dos reagentes, área da superfície de contato dos reagentes e o uso de catalisador são exemplos de alguns deles. Assim, para se obter qualquer informação sobre o mecanismo de uma reação química, deve-se estudar como esses fatores influenciam a velocidade dessa reação.

Dessa maneira faz-se necessária a introdução de alguns conceitos, como velocidade média, velocidade instantânea e ordem de reação.

Seja a seguinte reação hipotética em fase homogênea:



Define-se velocidade média de desaparecimento de A, como a variação da concentração de A no intervalo de tempo t_1 à t_2 , assim:

$$V_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{equação 45}$$

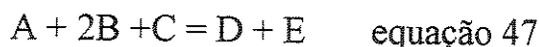
Observação: expressa-se a velocidade de reação por um número positivo, daí o sinal negativo que antecede a fração.

Velocidade instantânea de uma reação química, é a velocidade em um determinado instante de interesse e numericamente é igual ao coeficiente angular da reta tangente à curva concentração-tempo, no instante de tempo

considerado. Pode-se representar matematicamente a velocidade instantânea através da expressão:

$$V = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{equação 46}$$

Como já foi mencionado anteriormente, um dos fatores que influenciam a velocidade das reações químicas é a concentração dos reagentes. Assim pode-se chegar a uma expressão matemática que represente a variação da velocidade da reação em função da concentração dos reagentes. Aqui deve-se salientar que não existe um modelo teórico que consiga fornecer essa expressão, ela deve ser baseada exclusivamente em dados experimentais. Seja, por exemplo, a seguinte reação hipotética em fase homogênea:



Quer-se obter a expressão matemática da velocidade de desaparecimento do reagente A. Suponhamos que uma série de experimentos mostrou que, dobrando a concentração de A, a velocidade medida da reação dobra, mantendo-se constante todas as demais condições. Dobrando-se a concentração de B, a velocidade medida da reação quadruplica, mantendo-se constante todas as demais condições. E a velocidade medida da reação é independente da concentração de C. Então pode-se escrever:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^2 \quad \text{equação 48}$$

onde k , a constante de proporcionalidade, é chamada constante de velocidade da reação.

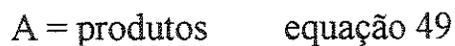
Ao se obter essa expressão matemática que representa a variação da velocidade da reação em função da concentração dos reagentes, aparece outro conceito da cinética, o de ordem da reação.

A ordem de reação significa a dependência entre a concentração do reagente e a velocidade da reação. Por exemplo, a equação 46 mostra que esta reação é de primeira ordem em relação ao reagente A e de segunda ordem quanto a B e, portanto ordem global igual a 3.

A expressão da velocidade descreve a relação concentração dos reagentes/velocidade da reação, mas a velocidade da reação depende da temperatura também. Esta dependência é determinada por k , constante de velocidade, que é função da temperatura, usualmente crescendo com a mesma, como prevê a expressão de Vant'Hoff.

Vários métodos são úteis na determinação das equações de velocidade. O método gráfico, mostrado a seguir, é usado para mostrar que a reação é de primeira ordem.

Considere uma reação com uma estequiometria genérica



cuja equação da velocidade é

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{equação 50}$$

Pode-se demonstrar que, para uma reação de primeira ordem, é verdadeira a seguinte relação concentração/tempo:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad \text{equação 51}$$

onde $[A]$ é a concentração de A em um tempo t qualquer, e $[A]_0$ é a concentração inicial de A (para t igual a zero). Esta é a base de um método gráfico para demonstrar que uma reação é de primeira ordem e determinar a sua constante de velocidade. A relação anterior possui a forma de uma equação de reta:

$\ln[A]$	=	$-kt$	+	$\ln[A]_0$
Y	=	mx	+	b

Assim, para uma reação de primeira ordem, a representação gráfica do logaritmo natural de $[A]$ em função do tempo resulta em uma reta, com inclinação $-k$.

Também mencionou-se anteriormente que um aumento de temperatura deve produzir um aumento de velocidade de reação, e que esta dependência é determinada por k , constante de velocidade, que varia com a temperatura. Arrhenius e Vant'Hoff, trabalhando independentemente chegaram a uma expressão matemática que relaciona as duas grandezas, a constante de velocidade e a temperatura.

Esta expressão é conhecida como Equação de Arrhenius, é

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{equação 52}$$

onde A é denominado fator de frequência, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Vê-se que um aumento de temperatura deve produzir um aumento de velocidade de reação, o que é verificado experimentalmente. Este fato pode ser explicado através da distribuição de Maxwell-Boltzmann, isto é, a temperaturas mais elevadas, essa distribuição se desloca no sentido de se ter um maior número de moléculas com maior velocidade e menor número de moléculas com velocidade menor.

Através da equação de Arrhenius pode-se determinar a energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas. Aplicando-se logaritmos naturais em ambos os membros da equação de Arrhenius, pode-se escrever

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{equação 53}$$

ou

$$\ln K = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad \text{equação 54}$$

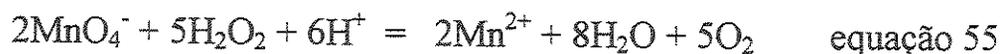
Esta equação tem a forma correspondente à de uma equação da reta.

ln k	=	$-E_a/RT$	+	ln A
Y	=	mx	+	b

Onde $Y = \ln K$, $m = -E_a/R$, $x = 1/T$ e $b = \ln A$. Portanto, dispondo-se de valores da constante de velocidade k a diferentes temperaturas, um gráfico de $\ln K$ em função de $1/T$ resultará em uma reta cuja inclinação é $-E_a/R$ (40).

4.4.3 – Apresentação da demonstração

Soluções de permanganato de potássio são descoradas quando tratadas com peróxido de hidrogênio em meio sulfúrico. O Mn (VII), do íon permanganato (violeta), é reduzido pelo peróxido de hidrogênio à Mn (II) (incolor).



A mudança de coloração da solução de permanganato pode ser usada no estudo espectrofotométrico da cinética desta reação.

A construção de um fotômetro portátil permite que experimentos como este, sejam levados para a sala de aula como demonstrações, ilustrando assim, aulas sobre cinética de reações.

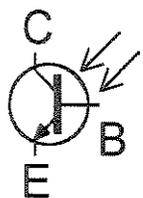
Esta demonstração permite o estudo da cinética da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, bastando para isso, a mistura dos reagentes dentro de uma cubeta previamente posicionada no fotômetro. Um multímetro, ligado ao fotômetro, fornecerá a leitura que pode ser associada à concentração de MnO_4^- , em função do tempo.

Repetindo-se o procedimento descrito, a várias temperaturas, pode-se obter, utilizando-se a equação de Arrhenius, a energia de ativação da reação.

4.4.3.1 - Construção do fotômetro

Com poucos componentes eletrônicos e de baixo custo, e alguns até aproveitados de sucata, pode-se fazer a montagem de um fotômetro eficiente e de boa precisão. Existem diversos dispositivos eletrônicos que podem ser usados como sensores de luz e que servem como base de um projeto de fotômetro. O fotômetro proposto neste trabalho utiliza um dispositivo chamado fototransistor cujo símbolo e aparência são mostrados na figura 31.

a)



b)

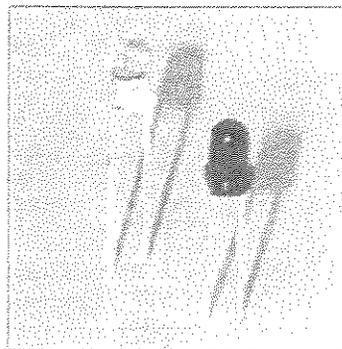


Figura 31. Fototransistor – símbolo (a) – foto (b)

Trata-se de um fototransistor comum, com sua pastilha de material semiconductor de silício, e que, através de uma janela transparente especial, pode ser exposto à luz. Da mesma forma que o LDR, o fototransistor opera

pela alteração da corrente que se origina quando pares de elétrons/lacunas são liberados pela incidência de luz.

Em primeiro lugar, a corrente gerada é muito menor do que aquela gerada pelo LDR, o que exige o emprego de dispositivos amplificadores, em segundo lugar, o fototransistor pode também ser usado na própria amplificação desta corrente e até ser do tipo Darlington. Na verdade, no fototransistor Darlington (figura 30) há dois transistores num único invólucro, um servindo como detector e o outro como amplificador.

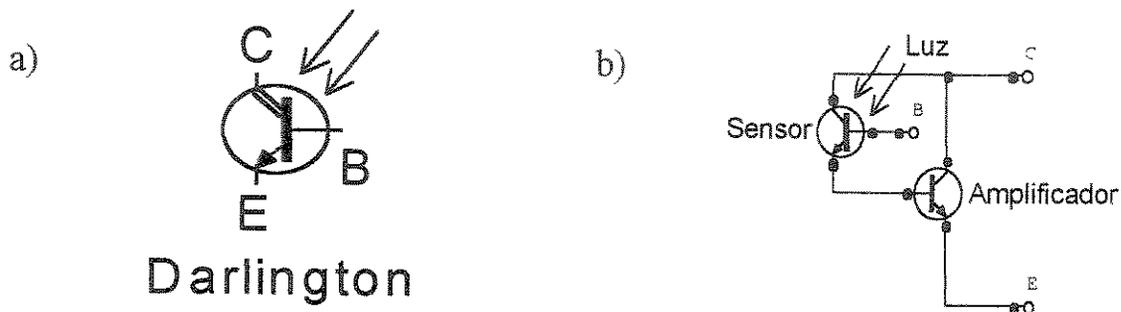


Figura 32. Fototransistor Darlington – símbolo (a) – Esquema (b)

A sensibilidade do fototransistor é tão grande quanto a do LDR, quando se usa dispositivos de amplificação apropriados. E ele tem uma vantagem adicional: é muito rápido. Enquanto o LDR é um dispositivo lento, isto é, não consegue detectar variações rápidas da intensidade de luz, como a passagem de uma sombra com duração de menos de um milionésimo de segundo, para o fototransistor isso não é problema. Alguns fototransistores conseguem detectar até 10 milhões de variações na intensidade de luz num único segundo! (37).

Mostra-se aqui a construção de um fotômetro simples e barato. Neste modelo, omite-se os dispositivos amplificadores intrínsecos ao fototransistor, e utiliza-se apenas três componentes, fonte de tensão, led e o fototransistor.

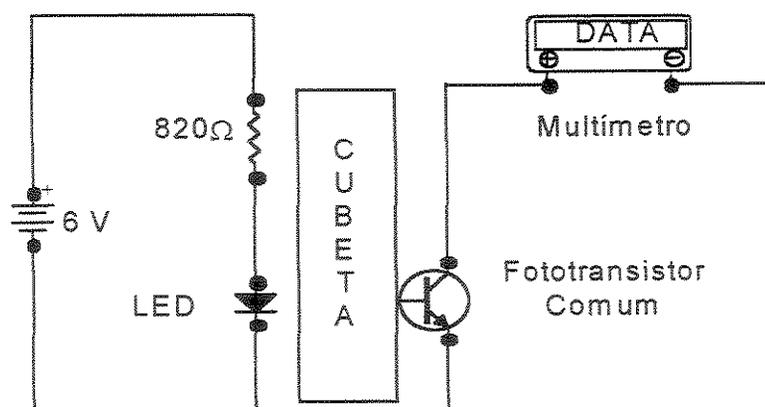


Figura 33. Esquema elétrico do fotômetro montado

Um led grande verde comum (1,2 V) é colocado em série com uma fonte de tensão de 6,0 V (podem ser 4 pilhas do tipo AA, 1,5 V, em série). Imediatamente à frente da lâmpada, coloca-se o fototransistor em série com um multímetro digital, que é usado para fazer as leituras de resistência. Tanto o led como o fototransistor devem ser fixados em um chassi, que pode ser de plástico, madeira, ou qualquer material isolante elétrico. Entre o led e o fototransistor deve haver espaço suficiente para colocação da cubeta com a substância a ser analisada, conforme mostra a figura 33.

4.4.3.2 – Determinação da cor do led

Como o objetivo da presente demonstração é o estudo da cinética de reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, avaliou-se a variação da concentração do permanganato de potássio em função do tempo. Isto pode ser feito determinando-se a absorção da radiação luminosa que incide sobre a solução de permanganato, cujo valor é proporcional à concentração.

Sabe-se que uma solução colorida apresenta um máximo de absorção da radiação luminosa em uma faixa característica, assim foi preciso determinar a cor do led emissor, utilizado na construção do fotômetro. Para isto tomou-se uma solução de permanganato de potássio $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ em meio sulfúrico, e utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett Packard, modelo Agilent HP 8453, obteve-se o espectro de absorção do permanganato de potássio. A partir da análise desse espectro, chegou-se a conclusão que a máxima absorção da radiação luminosa, se verifica a 525 nm. Portanto um led emissor de luz verde foi escolhido para equipar o fotômetro.

4.4.3.3 – Procedimento Experimental

Reagentes e Soluções

permanganato de potássio Nuclear PA - ACS, peróxido de hidrogênio Merck 30 % e ácido sulfúrico Nuclear PA - ACS

Preparou-se uma solução estoque de permanganato de potássio de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, pesando-se 0,3950 g do sólido, transferindo-se para um balão volumétrico de 250 cm^3 , e completando-se o volume com água bidestilada. A solução de permanganato de potássio foi padronizada com oxalato de sódio, previamente seco em estufa por duas horas, à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (41).

Preparou-se uma solução estoque de ácido sulfúrico de concentração 1 mol/dm^3 , transferindo-se 14 cm^3 de ácido sulfúrico, para um balão de 250 cm^3 e completando-se o volume com água bidestilada. A solução de ácido

sulfúrico foi padronizada com carbonato de sódio, previamente seco em estufa por duas horas, à 200 °C.

As soluções utilizadas na construção da curva de calibração, foram preparadas transferindo-se quantitativamente, 0,50 cm³, 1,00 cm³, 3,00 cm³, 5,00 cm³, 8,00 cm³ e 10,00 cm³ da solução estoque de permanganato de potássio, para seis balões volumétricos de 100 cm³ calibrados, e em seguida, adicionando-se 1,5 cm³ da solução estoque de ácido sulfúrico, em cada balão. Completou-se o volume com água bidestilada.

As soluções de permanganato de potássio, utilizadas no estudo da cinética da reação, foram preparadas, transferindo-se quantitativamente, 0,10 cm³, 0,50 cm³, 1,50 cm³ e 3,0 cm³ de solução estoque de ácido sulfúrico, para balões volumétricos de 100 cm³, e em seguida, adicionando-se 10 cm³ da solução estoque de permanganato de potássio, em cada balão. Completando-se o volume com água bidestilada.

A cinética da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, é influenciada pelo ácido sulfúrico presente no meio reacional. Assim, em primeiro lugar, determinou-se a faixa de concentração do ácido apropriada para a realização do experimento, como descrito abaixo.

Preparou-se uma solução de permanganato de potássio de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, transferindo-se 100 cm³ de solução estoque de permanganato de potássio para um balão de 1000 cm³ e completou-se o volume com água bidestilada. Em um balão volumétrico de 250 cm³, adicionou-se 0,6 cm³ de ácido sulfúrico concentrado e completou-se o volume com a solução de permanganato de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Obteve-se desta forma, uma

solução de permanganato de potássio em meio sulfúrico, apresentando concentração de $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, em ácido.

Portanto, duas soluções de permanganato de potássio de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ foram obtidas, uma sem a presença do ácido sulfúrico e outra em meio sulfúrico.

Em oito balões volumétricos de 100 cm^3 , transferiu-se, respectivamente, 70 cm^3 , 53 cm^3 , 34 cm^3 , 17 cm^3 , 9 cm^3 , 4 cm^3 , 2 cm^3 e 1 cm^3 , de solução de permanganato em meio sulfúrico, e completou-se o volume do balão com a solução de permanganato sem a presença do ácido. A tabela 14 mostra as soluções de permanganato de potássio (todas apresentando concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, em permanganato), com suas respectivas concentrações em ácido sulfúrico.

Observação: A concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para o permanganato de potássio, foi determinada previamente, como possível de ser lida pelo fotômetro.

Tabela 14. Soluções de permanganato de potássio em meio sulfúrico, em várias concentrações do ácido.

Solução	Volume de solução de permanganato de potássio em meio sulfúrico / cm ³	Concentração final em ácido sulfúrico / 10 ⁻³ mol dm ³
1	100	44,1
2	70	30,8
3	53	23,3
4	34	15,0
5	17	7,5
6	9	4,0
7	4	1,8
8	2	0,9
9	1	0,4

Em seguida, tomou-se 80 cm³ de cada solução, uma de cada vez, e adicionou-se 10 cm³ de peróxido de hidrogênio. A descoloração das soluções resultantes foi seguida visualmente, marcando-se o tempo para completa extinção visual da cor.

Tabela 15. Tempo de reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em várias concentrações de ácido sulfúrico

Solução	Concentração em ácido sulfúrico / 10^{-3} (mol dm^{-3})	Tempo de Reação / s
1	44,1	240
2	30,8	240
3	23,3	220
4	15,0	200
5	7,5	180
6	4,0	120
7	1,8	80
8	0,9	70
9	0,4	40

Os resultados obtidos demonstraram que a faixa de concentração de ácido sulfúrico, apropriada para a realização da demonstração está compreendida entre 1×10^{-3} mol dm^{-3} e 3×10^{-2} mol dm^{-3} . Verificou-se que quando a reação foi feita utilizando-se a concentração de $0,4 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico, ocorreu a decomposição do peróxido de hidrogênio, liberando oxigênio, com forte efervescência, o que inviabiliza o experimento. E em concentrações, pouco acima de 3×10^{-2} mol dm^{-3} , a velocidade da reação não muda muito.

Uma vez determinados os limites de concentração do ácido sulfúrico, para as soluções a serem utilizadas na demonstração, construiu-se uma curva analítica (concentração x resistência), mantendo-se a temperatura controlada em 17 °C.

Posteriormente à construção da curva analítica, em uma cubeta de 3 cm^3 , adicionou-se 2 cm^3 de uma das soluções de permanganato de potássio,

tomando-se o cuidado de posicionar a cubeta adequadamente no fotômetro. Fez-se a leitura da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor nesse momento, e imediatamente adicionou-se $0,50 \text{ cm}^3$ de peróxido de hidrogênio para que a reação se processasse. Registrou-se a resistência elétrica apresentada pelo fototransistor de 10 em 10 segundos, durante 3 minutos, utilizando-se sempre $100 \text{ M}\Omega$ para o fundo de escala.

Repetiu-se este último procedimento para todas as soluções utilizadas no experimento, à temperatura, de $17,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $23,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $29,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $33,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

“Observação: deve-se tomar o cuidado de construir uma curva analítica para cada temperatura”

4.4.4 – Discussão

É importante observar que no procedimento experimental determina-se a construção de uma curva analítica (concentração X resistência), Vale ressaltar que a leitura fornecida pelo multímetro, não é efetivamente a absorvância da solução, mas a resistência elétrica do fototransistor, quando alguma radiação luminosa chega até ele. Esta resistência elétrica é inversamente proporcional intensidade da radiação luminosa que atinge o fototransistor. Assim, a resistência do fototransistor varia linearmente com a absorvância da solução, e evidentemente esta leitura poderá ser usada para se determinar diretamente a concentração, e com isto a constante de velocidade e energia de ativação da reação, através da equação de Arrhenius, quando se considera os dados a outras temperaturas .

Recomenda-se fazer um pequeno teste de estabilidade da fonte de luz, sem a presença da solução, antes de se utilizar o fotômetro.

4.4.4.1 – Resultados Obtidos

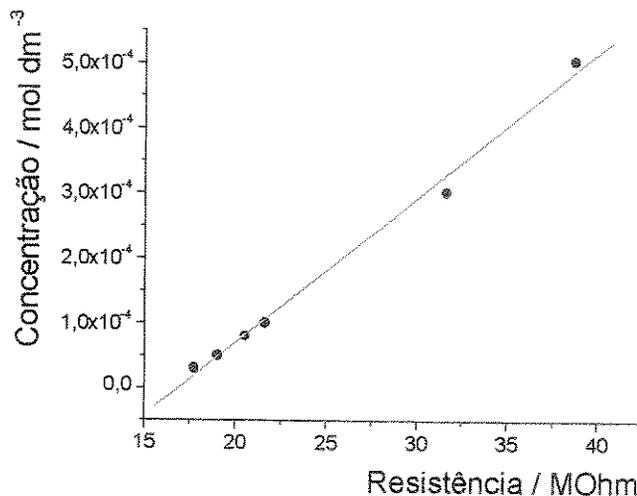


Figura 34. Curva analítica da solução de permanganato de potássio

Fazendo-se regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta:

$$[\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3} = -3,75 \times 10^{-4} + 2,23 \times 10^{-5} R / \text{M}\Omega \quad \text{equação 56}$$

Observação: as correções que aparecem nas tabelas, devem ser feitas por causa da luminosidade parasita que atinge o fototransistor e da pouca estabilidade da fonte de luz. Problemas que influenciam as leituras, mas que são inerentes à simplicidade do equipamento.

Em primeiro lugar calcula-se a resistência do fotômetro no instante zero, através da curva analítica. Depois toma-se o valor experimental, obtido em leitura direta no equipamento (também no instante zero) e compara-se estes valores, obtendo-se o fator de correção. Finalizando, corrige-se as

leituras para todos os instantes. Evidentemente os valores obtidos são valores relativos.

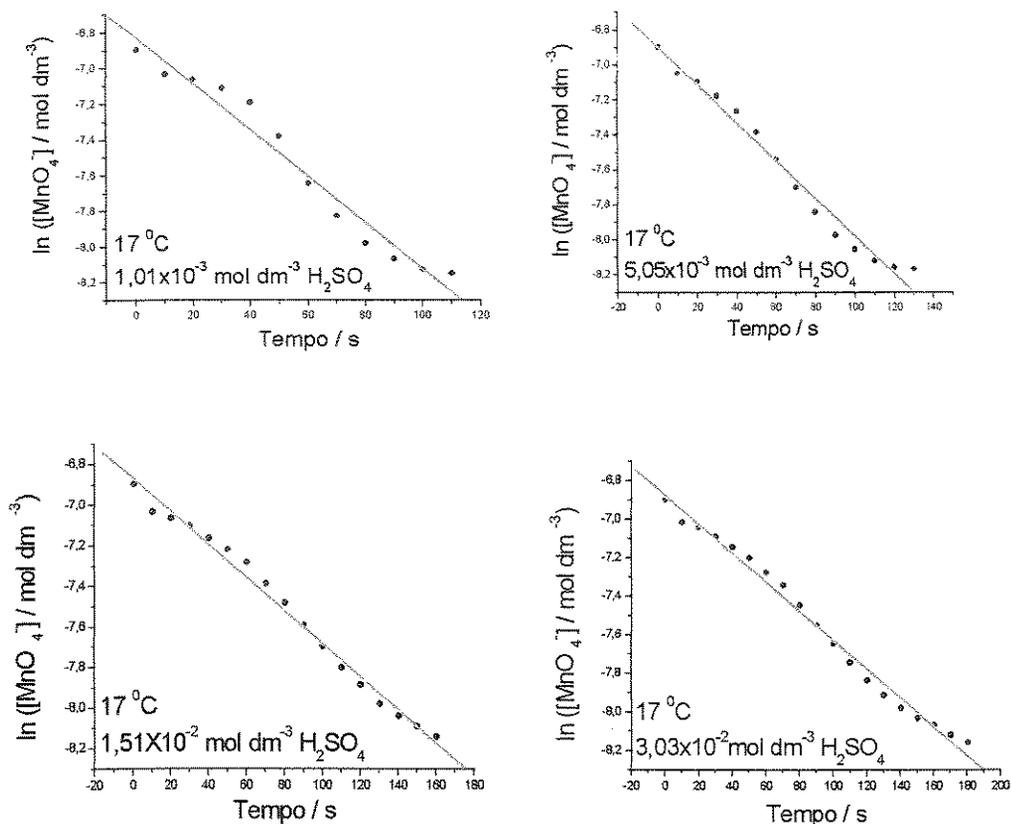


Figura 35. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 17°C .

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,83 - 1,29 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 57}$$

$$(1,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,90 - 1,08 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 58}$$

$$(5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,87 - 8,15 \times 10^{-3} t / \text{s} \quad \text{equação 59}$$

$$(1,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,88 - 7,51 \times 10^{-3} t / \text{s} \quad \text{equação 58}$$

$$(3,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

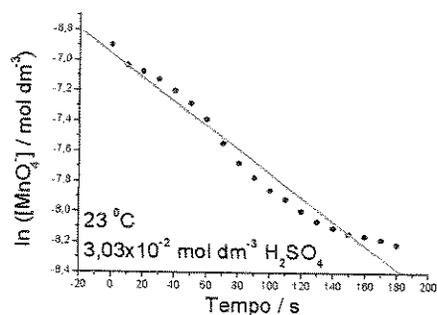
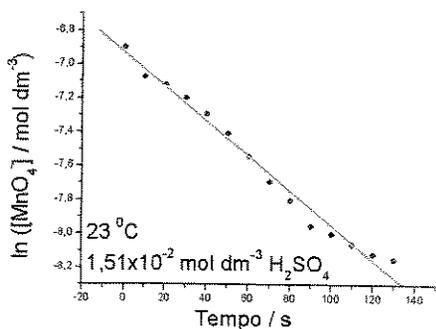
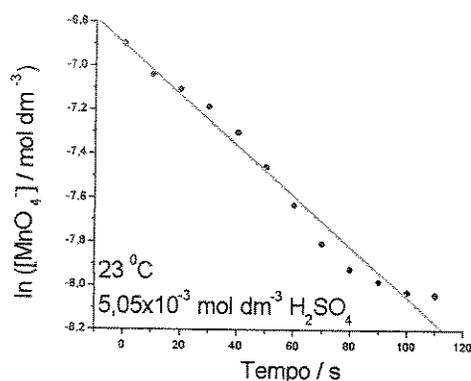
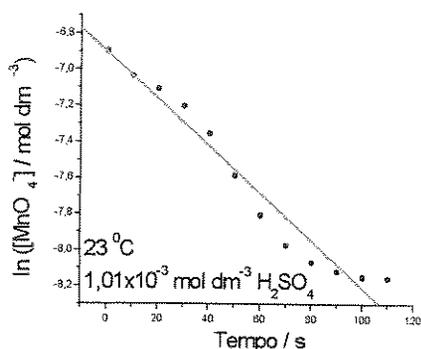


Figura 36. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 23 °C.

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,90 - 1,30 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 61}$$

(1,01X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,90 - 1,15 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 62}$$

(5,05X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,93 - 1,02 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 63}$$

(1,51X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,95 - 7,90 \times 10^{-3} t / \text{s} \quad \text{equação 64}$$

(3,03X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

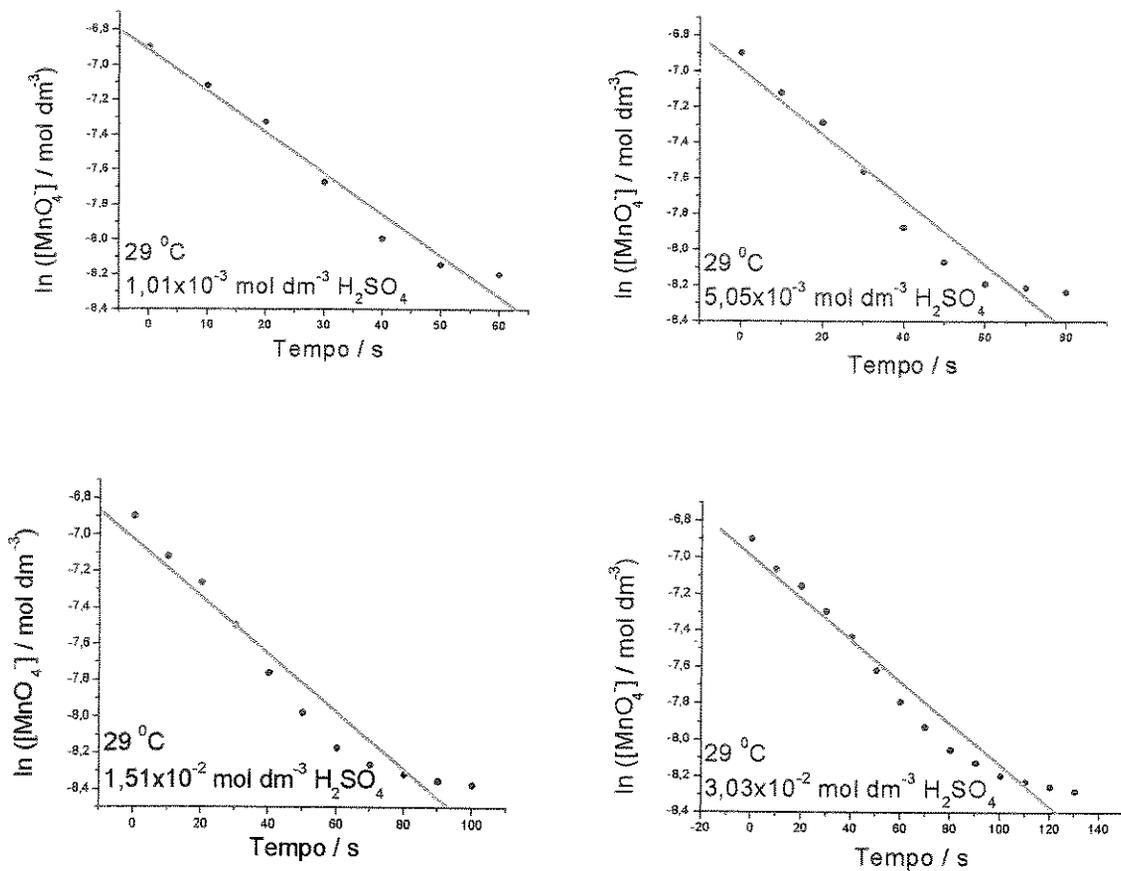


Figura 37. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 29°C .

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,91 - 2,35 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 65}$$

$$(1,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,99 - 1,82 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 66}$$

$$(5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -7,03 - 1,58 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 67}$$

(1,51X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -7,00 - 1,14 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 68}$$

(3,03X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

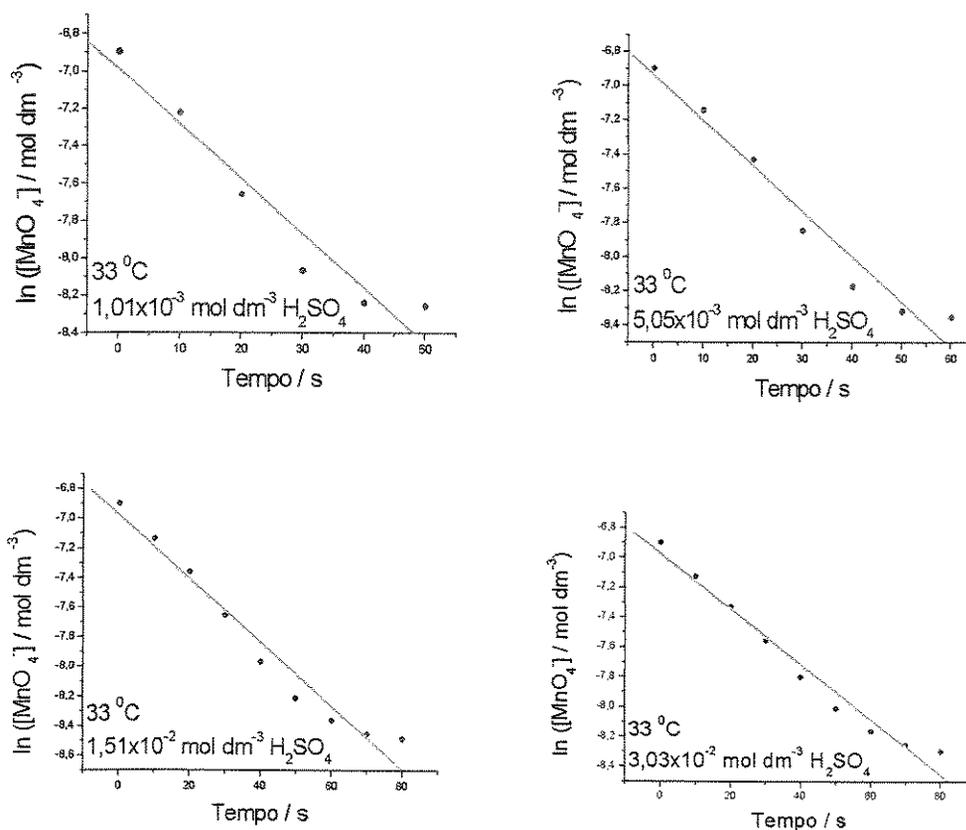


Figura 38. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 33°C .

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,99 - 2,92 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 69} \\ (1,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,94 - 2,66 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 70} \\ (5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,98 - 2,14 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 71} \\ (1,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,97 - 1,85 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 72} \\ (3,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

Para calcular as constantes de velocidade, basta determinar o coeficiente angular da reta e multiplicar por -1 , como:

$$k = -(-b) \quad \text{equação 73}$$

onde b é o coeficiente angular da reta

A tabela 16, mostra as constantes de velocidade, especificando em que condições de temperatura e concentração em ácido sulfúrico foram determinadas.

Tabela 16. Constantes de velocidade determinadas experimentalmente. (para a reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em diversas concentrações de ácido sulfúrico)

$\theta / ^\circ\text{C}$	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($1,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em H_2SO_4)	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em H_2SO_4)
17	1,29	1,08
23	1,30	1,15
29	2,35	1,82
33	2,92	2,66

$\theta / ^\circ\text{C}$	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($1,51 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em H_2SO_4)	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($3,03 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em H_2SO_4)
17	0,81	0,75
23	1,02	0,79
29	1,58	1,14
33	2,14	1,85

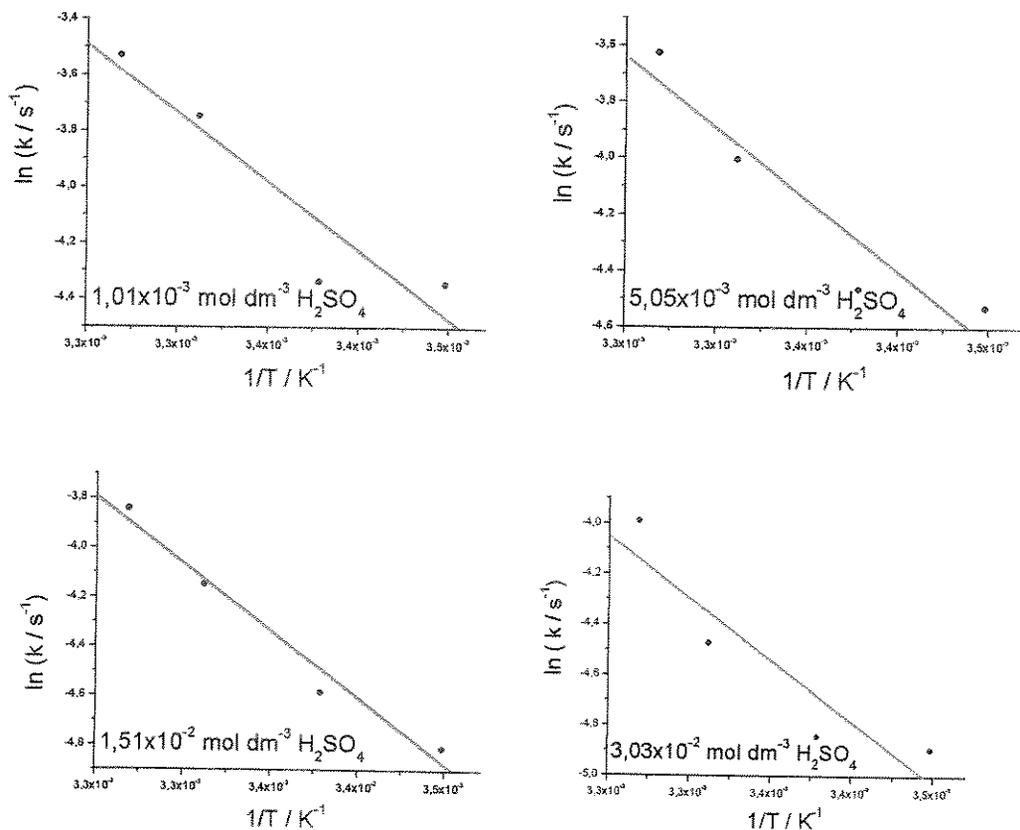


Figura 39. Gráficos do logaritmo da constante de velocidade de reação em função do inverso da temperatura.

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln(k/s^{-1}) = 12,46 - 4,91 \times 10^3 T^{-1}/K^{-1} \quad \text{equação 74}$$

$$(1,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4)$$

$$\ln(k/s^{-1}) = 12,85 - 5,07 \times 10^3 T^{-1}/K^{-1} \quad \text{equação 75}$$

$$(5,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4)$$

$$\ln(k / s^{-1}) = 13,86 - 5,43 \times 10^3 T^{-1} / K^{-1} \quad \text{equação 76}$$

$$(1,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln(k / s^{-1}) = 11,80 - 4,88 \times 10^3 T^{-1} / K^{-1} \quad \text{equação 77}$$

$$(3,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

Para calcular a energia de ativação, basta determinar o coeficiente angular da reta e multiplicar por $-R$, como:

$$E_a = -R \cdot b \quad \text{equação 78}$$

$$E_a = - (8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot b \quad \text{equação 79}$$

Onde b é a inclinação da reta.

Na tabela 17, encontram-se os resultados da energia de ativação da reação, obtidos no experimento, utilizando-se o fotômetro proposto. E como termo de comparação, obteve-se também a energia de ativação da reação utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo Agilent HP 8453.

Tabela 17. Valores das Energias de ativação da reação em kJ mol^{-1}

E_a Obtido no fotômetro	E_a médio	E_a obtido no espectrofotômetro
40,8	$42,2 \pm 3,0$	$40,7 \pm 3,0$
42,2		
45,2		
40,6		

4.4.5 – Conclusão

Analisando-se a tabela 17, pode-se perceber que o estudo da cinética da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio em meio sulfúrico, utilizando o espectrofotômetro Hewlett-Packard, confirmam os resultados obtidos através do fotômetro proposto neste trabalho.

Um problema observado na utilização do fotômetro é que ele não permite controlar a temperatura da reação, isto é, a medida que a reação se processa, a temperatura varia. Embora isto influencie os resultados, não se deve perder de vista que o instrumento foi concebido exclusivamente para fins didáticos. Nesse contexto, mostrou-se adequado para o estudo da cinética da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em meio sulfúrico. E os resultados apresentados permitem concluir que esta reação é de primeira ordem em relação ao permanganato de potássio, uma vez que o gráfico do logaritmo natural da concentração em mol/dm³ de solução de permanganato de potássio em função do tempo, é uma reta.

É importante salientar que esta reação é dependente da concentração de ácido sulfúrico, isto é, além da troca de elétrons, existe também a transferência de prótons (íons hidrônio), como em qualquer sistema ácido-base. Assim, tem-se o que se chama, sistema combinado redox e ácido-base (42), daí a necessidade de se variar a concentração do ácido, no estudo da cinética da reação. Percebe-se que, em concentrações superiores a 1×10^{-3} mol/dm³ em ácido sulfúrico, a reação se torna mais lenta à medida que a concentração do ácido é aumentada. Desta forma, determinou-se o intervalo entre 1×10^{-3} e 3×10^{-2} mol/dm³ ideal para o experimento.

Já em concentrações abaixo de $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, o manganês, não é reduzido de +7 para +2, mas sim de +7 para +4, forma-se então o óxido de manganês (MnO_2), que catalisa a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. A liberação de oxigênio se dá através de forte efervescência, o que inviabiliza a utilização do fotômetro.

A velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, o que é traduzido pelos valores obtidos das constantes de velocidade.

Como a reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio é instantânea, isto é, basta misturar os reagentes para que a reação se inicie (mesmo a baixas temperaturas como $15 \text{ }^\circ\text{C}$), o valor de $42,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtido com a utilização do fotômetro proposto e comprovado através do estudo da reação no espectrofotômetro HP, deveria representar pequena magnitude para a energia de ativação, isto é comprovado indiretamente, pois a energia de ativação da reação entre o permanganato de potássio e o ácido oxálico é de $86,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (43), e foi verificado experimentalmente que esta reação, é um pouco mais lenta que a anterior.

4.4.6 – Apêndice

Neste apêndice, encontram-se tabelados todos os dados experimentais obtidos na demonstração, usando o fotômetro proposto. E também o estudo da cinética de reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio em meio sulfúrico, utilizando-se o espectrofotômetro HP, modelo Agilent HP 8453.

4.4.6.1 – Tabelas

Tabela 18. Dados para construção da curva analítica da solução de permanganato de potássio.

Concentração / mol dm ⁻³	Resistência / MΩ
3,03x10 ⁻⁵	17,7
5,05x10 ⁻⁵	19,0
8,08x10 ⁻⁵	20,5
1,01x10 ⁻⁴	21,6
3,03x10 ⁻⁴	31,6
5,05x10 ⁻⁴	38,7

A tabela 19, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 17 °C e 1,01x10⁻³ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 19. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 17 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
0	49,7	62,2	10,1	-6,89
10	43,9	56,4	8,81	-7,03
20	42,7	55,2	8,55	-7,06
30	40,9	53,4	8,15	-7,11
40	38,1	50,6	7,52	-7,19
50	32,3	44,8	6,23	-7,38
60	25,8	38,3	4,78	-7,64
70	22,2	34,7	3,98	-7,82
80	19,7	32,2	3,42	-7,98
90	18,4	30,9	3,13	-8,06
100	17,6	30,1	2,95	-8,12
110	17,3	29,8	2,89	-8,15
120	17,3	29,8	2,89	-8,15
130	17,3	29,8	2,89	-8,15
140	17,3	29,8	2,89	-8,15
150	17,3	29,8	2,89	-8,15
160	17,3	29,8	2,89	-8,15
170	17,3	29,8	2,89	-8,15
180	17,3	29,8	2,89	-8,15

A tabela 20, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 17 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 20. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 17 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	51,1	62,2	10,1	-6,89
10	44,8	55,9	8,70	-7,04
20	43,0	54,1	8,30	-7,09
30	40,0	51,1	7,63	-7,17
40	37,2	48,3	7,01	-7,26
50	33,7	44,8	6,23	-7,38
60	29,6	40,7	5,32	-7,53
70	26,1	37,2	4,54	-7,69
80	23,4	34,5	3,93	-7,84
90	21,2	32,3	3,44	-7,97
100	20,0	31,1	3,18	-8,05
110	19,1	30,2	2,98	-8,11
120	18,6	29,7	2,86	-8,15
130	18,5	29,6	2,84	-8,16
140	18,3	29,4	2,80	-8,18
150	18,3	29,4	2,80	-8,18
160	18,3	29,4	2,80	-8,18
170	18,3	29,4	2,80	-8,18
180	18,3	29,4	2,80	-8,18

A tabela 21, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 17 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 21. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 17 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	51,1	62,2	10,1	-6,89
10	45,3	56,4	8,81	-7,03
20	44,0	55,1	8,52	-7,01
30	42,6	53,7	8,21	-7,10
40	40,5	51,6	7,74	-7,16
50	38,6	49,7	7,32	-7,21
60	36,6	47,7	6,88	-7,28
70	33,5	44,6	6,18	-7,38
80	31,0	42,1	5,63	-7,48
90	28,4	39,5	5,05	-7,59
100	26,1	37,2	4,54	-7,69
110	24,1	35,2	4,09	-7,80
120	22,6	33,7	3,76	-7,88
130	21,1	32,2	3,42	-7,98
140	20,2	31,3	3,22	-8,04
150	19,5	30,6	3,07	-8,09
160	18,8	29,9	2,91	-8,14
170	18,3	29,4	2,80	-8,18
180	18,3	29,4	2,80	-8,18

A tabela 22, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 17 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 22. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 17 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	51,3	62,2	10,1	-6,89
10	46,2	57,1	8,97	-7,01
20	45,2	56,1	8,75	-7,04
30	43,3	54,2	8,32	-7,09
40	41,4	52,3	7,90	-7,14
50	39,5	50,4	7,48	-7,19
60	37,0	47,9	6,92	-7,27
70	35,0	45,9	6,47	-7,34
80	32,1	43,0	5,83	-7,44
90	29,6	40,5	5,27	-7,54
100	27,4	38,3	4,78	-7,64
110	25,4	36,3	4,34	-7,74
120	23,7	34,6	3,96	-7,83
130	22,4	33,3	3,67	-7,91
140	21,3	32,2	3,42	-7,98
150	20,5	31,4	3,24	-8,03
160	20,0	30,9	3,13	-8,06
170	19,3	30,2	2,98	-8,11
180	18,8	29,7	2,86	-8,15

A tabela 23, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 23 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 23. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻]/ mol dm ⁻³)
0	50,3	62,2	10,1	-6,89
10	44,4	56,3	8,79	-7,03
20	41,7	53,6	8,19	-7,10
30	38,3	50,2	7,43	-7,20
40	33,6	45,5	6,39	-7,35
50	27,7	39,6	5,07	-7,58
60	23,2	35,1	4,07	-7,80
70	20,4	32,3	3,44	-7,97
80	19,0	30,9	3,13	-8,06
90	18,3	30,2	2,98	-8,11
100	17,9	29,8	2,89	-8,15
110	17,8	29,7	2,86	-8,15
120	17,7	29,6	2,84	-8,16
130	17,7	29,6	2,84	-8,16
140	17,7	29,6	2,84	-8,16
150	17,7	29,6	2,84	-8,16
160	17,7	29,6	2,84	-8,16
170	17,7	29,6	2,84	-8,16
180	17,7	29,6	2,84	-8,16

A tabela 24, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 23 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 24. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	50,0	62,2	10,1	-6,89
10	44,0	56,2	8,77	-7,03
20	41,5	53,7	8,21	-7,10
30	38,7	50,9	7,59	-7,18
40	34,9	47,1	6,74	-7,30
50	30,5	42,7	5,76	-7,45
60	26,4	38,6	4,85	-7,63
70	22,9	35,1	4,07	-7,80
80	20,9	33,1	3,62	-7,92
90	20,0	32,2	3,42	-7,98
100	19,3	31,5	3,27	-8,02
110	19,1	31,3	3,22	-8,04
120	19,1	31,3	3,22	-8,04
130	19,0	31,2	3,20	-8,04
140	19,0	31,2	3,20	-8,04
150	19,0	31,2	3,20	-8,04
160	19,0	31,2	3,20	-8,04
170	19,0	31,2	3,20	-8,04
180	19,0	31,2	3,20	-8,04

A tabela 25, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 23 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 25. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
0	51,6	62,2	10,1	-6,89
10	44,2	54,8	8,46	-7,07
20	42,5	53,1	8,08	-7,12
30	39,8	50,4	7,48	-7,19
40	36,8	47,4	6,81	-7,29
50	33,5	44,1	6,07	-7,40
60	30,0	40,6	5,29	-7,54
70	26,7	37,3	4,56	-7,69
80	24,6	35,2	4,09	-7,80
90	22,0	32,6	3,51	-7,95
100	21,3	31,9	3,36	-7,99
110	20,4	31,0	3,15	-8,06
120	19,6	30,2	2,98	-8,11
130	19,2	29,8	2,89	-8,15
140	18,8	29,4	2,80	-8,18
150	18,8	29,4	2,80	-8,18
160	18,8	29,4	2,80	-8,18
170	18,8	29,4	2,80	-8,18
180	18,8	29,4	2,80	-8,18

A tabela 26, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 23 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 26. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 23 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	52,3	62,2	10,1	-6,89
10	46,5	56,4	8,81	-7,03
20	44,9	54,8	8,46	-7,07
30	43,0	52,9	8,03	-7,12
40	40,4	50,3	7,45	-7,20
50	37,7	47,6	6,85	-7,28
60	34,7	44,6	6,18	-7,38
70	30,6	40,5	5,27	-7,54
80	27,7	37,6	4,63	-7,67
90	25,8	35,7	4,20	-7,77
100	24,3	34,2	3,87	-7,85
110	23,3	33,2	3,64	-7,91
120	22,1	32,0	3,38	-7,99
130	21,1	31,0	3,15	-8,06
140	20,5	30,4	3,02	-8,10
150	20,0	29,9	2,91	-8,14
160	19,8	29,7	2,86	-8,15
170	19,5	29,4	2,80	-8,18
180	19,1	29,0	2,71	-8,21

A tabela 27, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 29 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 27. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
0	53,6	62,2	10,1	-6,89
10	44,4	53,0	8,06	-7,12
20	37,7	46,3	6,56	-7,32
30	29,1	37,7	4,65	-7,67
40	23,4	32,0	3,38	-7,99
50	21,3	29,9	2,91	-8,14
60	20,6	29,2	2,75	-8,19
70	20,6	29,2	2,75	-8,19
80	20,6	29,2	2,75	-8,19
90	20,6	29,2	2,75	-8,19
100	20,6	29,2	2,75	-8,19
110	20,6	29,2	2,75	-8,19
120	20,6	29,2	2,75	-8,19
130	20,6	29,2	2,75	-8,19
140	20,6	29,2	2,75	-8,19
150	20,6	29,2	2,75	-8,19
160	20,6	29,2	2,75	-8,19
170	20,6	29,2	2,75	-8,19
180	20,6	29,2	2,75	-8,19

A tabela 28, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 29 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 28. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	53,8	62,2	10,1	-6,89
10	44,7	53,1	8,08	-7,12
20	39,2	47,6	6,85	-7,28
30	31,8	40,2	5,20	-7,56
40	25,5	33,9	3,80	-7,87
50	22,5	30,9	3,13	-8,06
60	20,9	29,3	2,78	-8,18
70	20,6	29,0	2,71	-8,21
80	20,3	28,7	2,64	-8,23
90	20,3	28,7	2,64	-8,23
100	20,3	28,7	2,64	-8,23
110	20,3	28,7	2,64	-8,23
120	20,3	28,7	2,64	-8,23
130	20,3	28,7	2,64	-8,23
140	20,3	28,7	2,64	-8,23
150	20,3	28,7	2,64	-8,23
160	20,3	28,7	2,64	-8,23
170	20,3	28,7	2,64	-8,23
180	20,3	28,7	2,64	-8,23

A tabela 29, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 29 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 29. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / $\text{M}\Omega$	Resistência Corrigida / $\text{M}\Omega$	Concentração / 10^{-4} mol dm^{-3}	$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol } \text{dm}^{-3})$
0	55,3	62,2	10,1	-6,89
10	46,2	53,1	8,08	-7,12
20	41,4	48,3	7,01	-7,26
30	34,8	41,7	5,54	-7,49
40	29,1	36,0	4,27	-7,75
50	25,3	32,2	3,42	-7,98
60	22,6	29,5	2,82	-8,17
70	21,5	28,4	2,58	-8,26
80	20,9	27,8	2,44	-8,31
90	20,5	27,4	2,35	-8,35
100	20,3	27,2	2,31	-8,37
110	20,3	27,2	2,31	-8,37
120	20,3	27,2	2,31	-8,37
130	20,3	27,2	2,31	-8,37
140	20,3	27,2	2,31	-8,37
150	20,3	27,2	2,31	-8,37
160	20,3	27,2	2,31	-8,37
170	20,3	27,2	2,31	-8,37
180	20,3	27,2	2,31	-8,37

A tabela 30, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 29 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.

Tabela 30. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 29 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	55,0	62,2	10,1	-6,89
10	48,1	55,3	8,57	-7,06
20	44,6	51,8	7,79	-7,15
30	40,1	47,3	6,79	-7,29
40	36,1	43,3	5,90	-7,43
50	31,7	38,9	4,91	-7,61
60	28,2	35,4	4,13	-7,79
70	25,8	33,0	3,60	-7,92
80	23,9	31,1	3,18	-8,05
90	22,9	30,1	2,95	-8,12
100	22,0	29,2	2,75	-8,19
110	21,6	28,8	2,66	-8,23
120	21,3	28,5	2,60	-8,25
130	21,0	28,2	2,53	-8,28
140	21,0	28,2	2,53	-8,28
150	21,0	28,2	2,53	-8,28
160	21,0	28,2	2,53	-8,28
170	21,0	28,2	2,53	-8,28
180	21,0	28,2	2,53	-8,28

A tabela 31, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 33 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 31. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $1,01 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / $\text{M}\Omega$	Resistência Corrigida / $\text{M}\Omega$	Concentração / 10^{-4} mol dm^{-3}	$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol } \text{dm}^{-3})$
0	55,7	62,2	10,1	-6,89
10	43,1	49,6	7,30	-7,22
20	31,5	38,0	4,71	-7,65
30	24,4	30,9	3,13	-8,06
40	22,2	28,7	2,64	-8,23
50	22,0	28,5	2,60	-8,25
60	22,0	28,5	2,60	-8,25
70	22,0	28,5	2,60	-8,25
80	22,0	28,5	2,60	-8,25
90	22,0	28,5	2,60	-8,25
100	22,0	28,5	2,60	-8,25
110	22,0	28,5	2,60	-8,25
120	22,0	28,5	2,60	-8,25
130	22,0	28,5	2,60	-8,25
140	22,0	28,5	2,60	-8,25
150	22,0	28,5	2,60	-8,25
160	22,0	28,5	2,60	-8,25
170	22,0	28,5	2,60	-8,25
180	22,0	28,5	2,60	-8,25

A tabela 32, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 33 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em ácido sulfúrico.

Tabela 32. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $5,05 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
0	55,7	62,2	10,1	-6,89
10	45,9	52,4	7,92	-7,14
20	36,9	43,4	5,92	-7,43
30	27,9	34,4	3,91	-7,84
40	23,0	29,5	2,82	-8,17
50	21,3	27,8	2,44	-8,31
60	20,9	27,4	2,35	-8,35
70	20,9	27,4	2,35	-8,35
80	20,9	27,4	2,35	-8,35
90	20,9	27,4	2,35	-8,35
100	20,9	27,4	2,35	-8,35
110	20,9	27,4	2,35	-8,35
120	20,9	27,4	2,35	-8,35
130	20,9	27,4	2,35	-8,35
140	20,9	27,4	2,35	-8,35
150	20,9	27,4	2,35	-8,35
160	20,9	27,4	2,35	-8,35
170	20,9	27,4	2,35	-8,35
180	20,9	27,4	2,35	-8,35

A tabela 33, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 33 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 33. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $1,51 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
0	57,4	62,2	10,1	-6,89
10	47,8	52,6	7,97	-7,13
20	40,5	45,3	6,34	-7,36
30	33,4	38,2	4,76	-7,65
40	27,6	32,4	3,47	-7,96
50	24,2	29,0	2,71	-8,21
60	22,5	27,3	2,33	-8,36
70	21,6	26,4	2,13	-8,45
80	21,3	26,1	2,06	-8,48
90	21,3	26,1	2,06	-8,48
100	21,3	26,1	2,06	-8,48
110	21,3	26,1	2,06	-8,48
120	21,3	26,1	2,06	-8,48
130	21,3	26,1	2,06	-8,48
140	21,3	26,1	2,06	-8,48
150	21,3	26,1	2,06	-8,48
160	21,3	26,1	2,06	-8,48
170	21,3	26,1	2,06	-8,48
180	21,3	26,1	2,06	-8,48

A tabela 34, mostra os resultados da correção da resistência elétrica apresentada pelo fototransistor durante análise da solução de permanganato, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 33 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 34. Resultados de resistência elétrica apresentada pelo fototransistor em função da concentração de permanganato na solução, à 33 °C e $3,03 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	Resistência / MΩ	Resistência Corrigida / MΩ	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
0	55,6	62,2	10,1	-6,89
10	46,3	52,9	8,03	-7,12
20	39,7	46,3	6,56	-7,32
30	33,7	40,3	5,23	-7,55
40	28,6	35,2	4,09	-7,80
50	25,1	31,7	3,31	-8,01
60	23,0	29,6	2,84	-8,16
70	21,9	28,5	2,60	-8,25
80	21,4	28,0	2,49	-8,29
90	21,1	27,7	2,42	-8,32
100	20,9	27,5	2,37	-8,34
110	20,8	27,4	2,35	-8,35
120	20,8	27,4	2,35	-8,35
130	20,8	27,4	2,35	-8,35
140	20,8	27,4	2,35	-8,35
150	20,8	27,4	2,35	-8,35
160	20,8	27,4	2,35	-8,35
170	20,8	27,4	2,35	-8,35
180	20,8	27,4	2,35	-8,35

A tabela 35, mostra os dados experimentais para a construção da curva ln (k / s⁻¹) versus 1/T, necessários à determinação da energia de ativação da reação.

Tabela 35. Dados obtidos experimentalmente, que permitirão o cálculo da energia de ativação da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio.

T / K	1/T / 10 ⁻³ K ⁻¹	k / 10 ⁻² s ⁻¹ (1,01x10 ⁻³ mol dm ⁻³)	ln (k / s ⁻¹) (1,01x10 ⁻³ mol dm ⁻³)
290	3,44	1,29	-4,34
296	3,37	1,30	-4,33
302	3,31	2,35	-3,74
306	3,26	2,92	-3,53

T(K)	1/T / 10 ⁻³ K ⁻¹	k / 10 ⁻² s ⁻¹ (5,05x10 ⁻³ mol dm ⁻³)	ln (k / s ⁻¹) (5,05x10 ⁻³ mol dm ⁻³)
290	3,44	1,08	-4,52
296	3,37	1,15	-4,46
302	3,31	1,82	-4,00
306	3,26	2,66	-3,62

T(K)	1/T / 10 ⁻³ K ⁻¹	k / 10 ⁻² s ⁻¹ (1,51x10 ⁻² mol dm ⁻³)	ln (k / s ⁻¹) (1,51x10 ⁻² mol dm ⁻³)
290	3,44	0,81	-4,80
296	3,37	1,02	-4,58
302	3,31	1,58	-4,14
306	3,26	2,14	-3,84

T(K)	1/T / 10 ⁻³ K ⁻¹	k / 10 ⁻² s ⁻¹ (3,03x10 ⁻² mol dm ⁻³)	ln (k / s ⁻¹) (3,03x10 ⁻² mol dm ⁻³)
290	3,44	0,75	-4,89
296	3,37	0,79	-4,84
302	3,31	1,14	-4,47
306	3,26	1,85	-3,98

4.4.6.2 – Estudo da cinética de reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio em meio sulfúrico utilizando-se o espectrofotômetro HP.

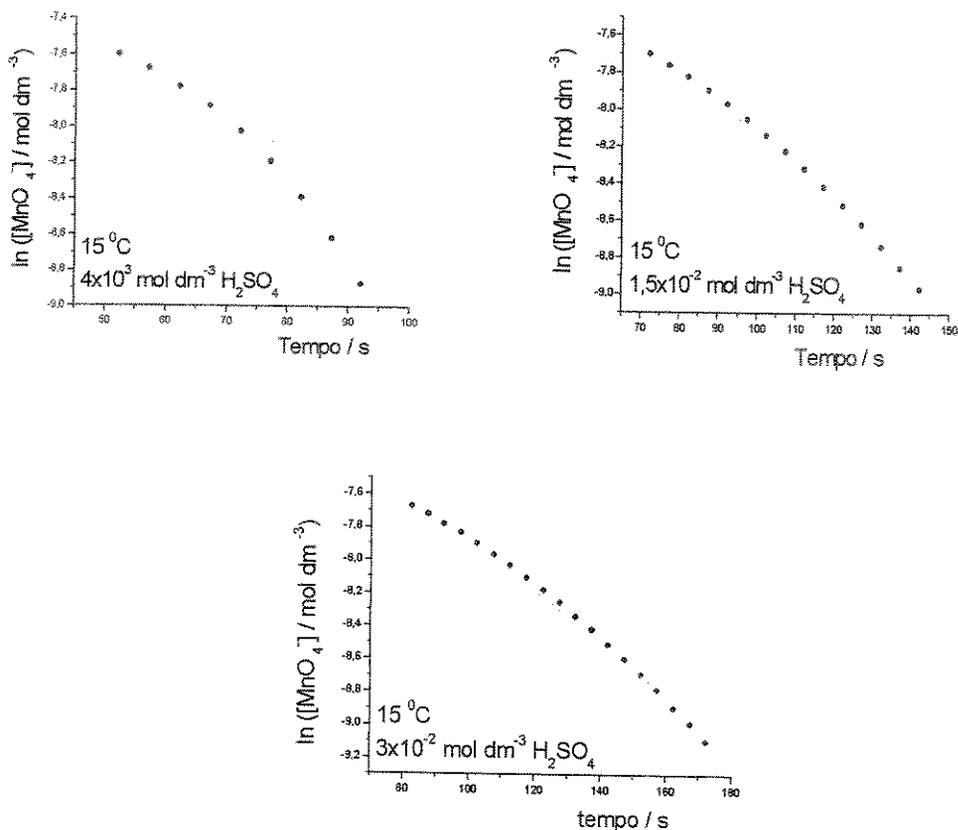


Figura 40. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 15°C

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -5,85 - 3,15 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 80}$$

$$(4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,32 - 1,81 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 81}$$

(1,5X10⁻² mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,29 - 1,58 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 82}$$

(3X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

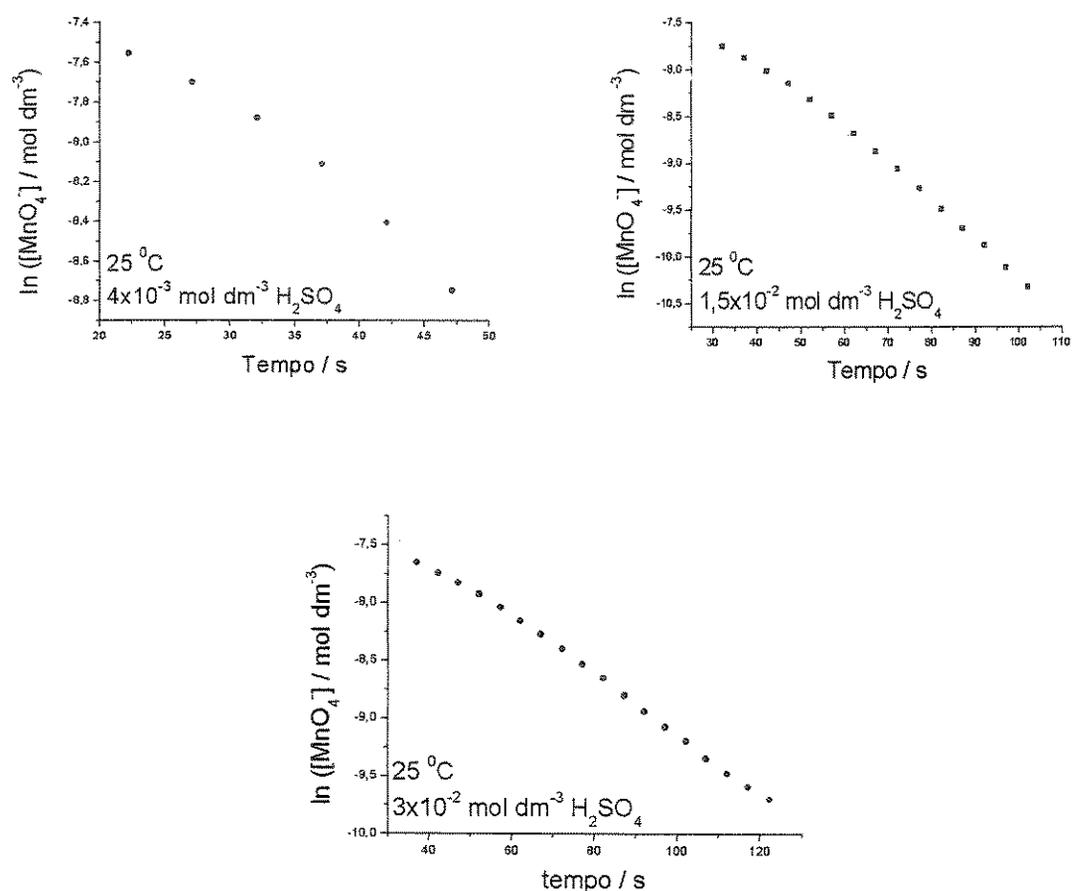


Figura 41. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 25 °C

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,41 - 4,78 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 83}$$

($4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,42 - 3,74 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 84}$$

($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,64 - 2,49 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 85}$$

($3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$)

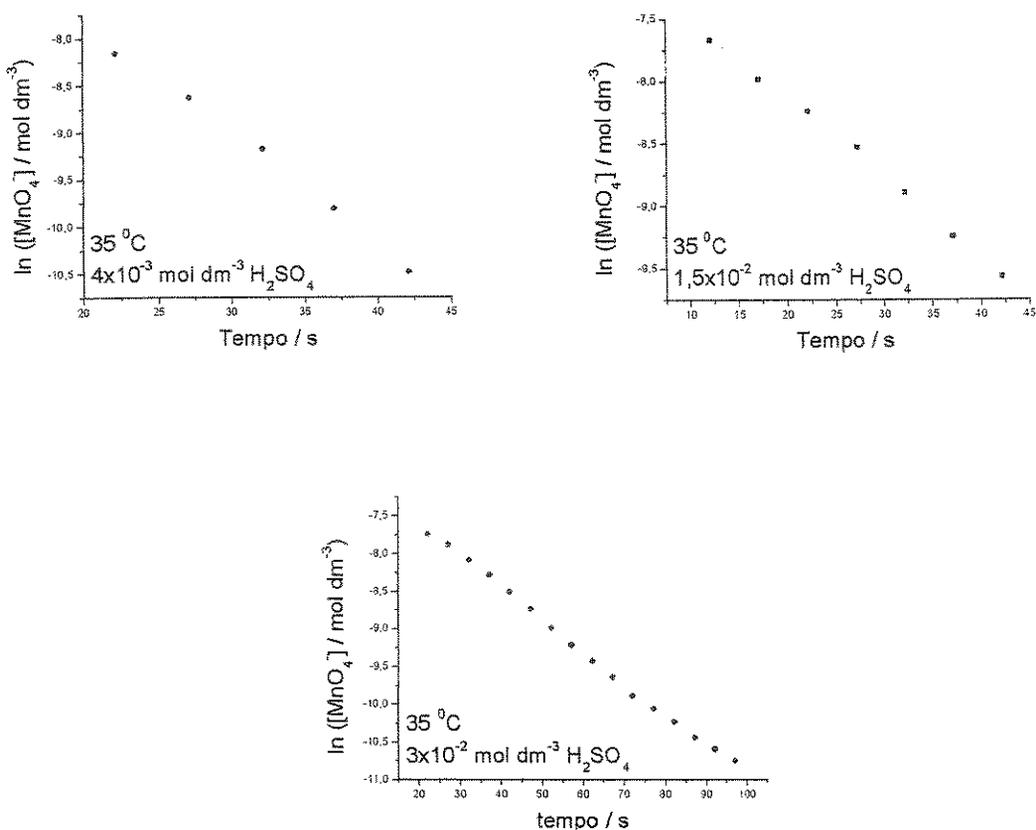


Figura 42. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 35°C

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -5,50 - 1,16 \times 10^{-1} t / \text{s} \quad \text{equação 86}$$

$(4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$

$$\ln([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,87 - 6,32 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 87}$$

$(1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,77 - 4,20 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 88}$$

($3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$)

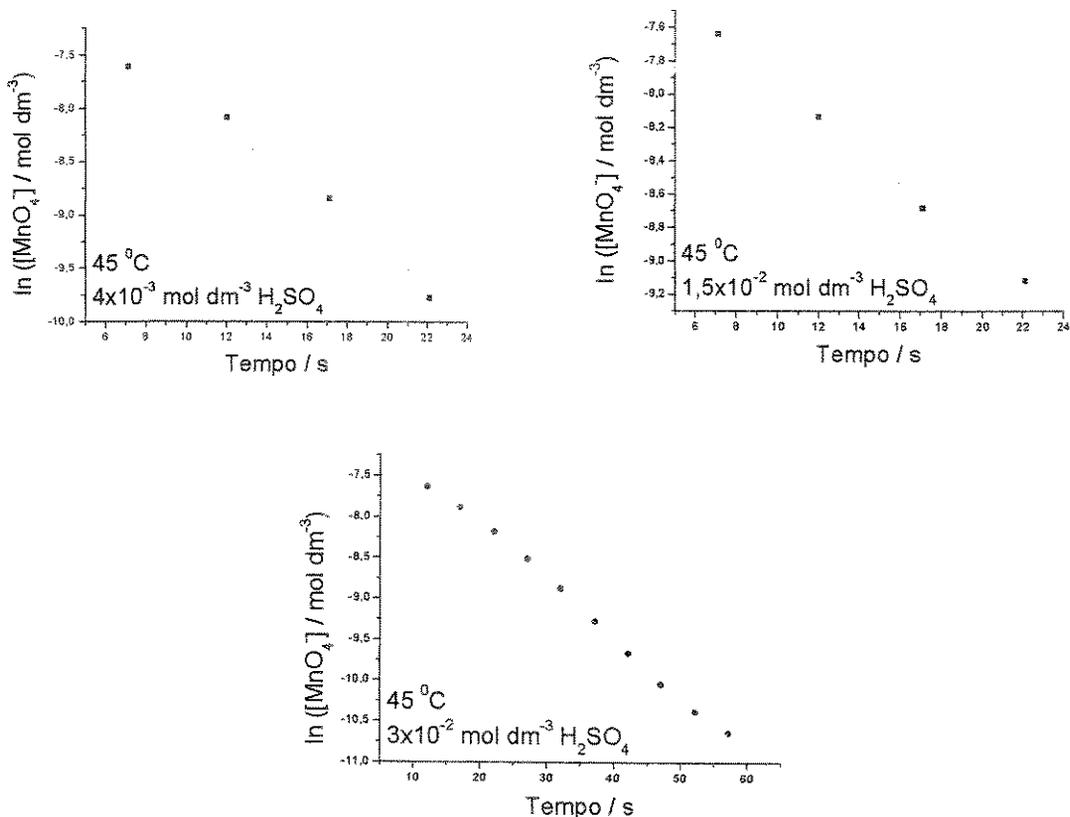


Figura 43. Gráficos do logaritmo da concentração de permanganato de potássio em função do tempo em várias concentrações de ácido sulfúrico à 45°C

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,46 - 1,44 \times 10^{-1} t / \text{s} \quad \text{equação 89}$$

($4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$)

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,94 - 9,95 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 90}$$

$$(1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

$$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3}) = -6,69 - 6,99 \times 10^{-2} t / \text{s} \quad \text{equação 91}$$

$$(3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$$

Para calcular as constantes de velocidade, basta determinar o coeficiente angular da reta e multiplicar por -1 , como:

$$k = -(-b) \quad \text{equação 92}$$

onde b é o coeficiente angular da reta.

A tabela 36, mostra as constantes de velocidade, especificando em que condições de temperatura e concentração em ácido sulfúrico foram determinadas.

Tabela 36. Constantes de velocidade determinadas experimentalmente. (para a reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio, em diversas concentrações de ácido sulfúrico)

$\theta / ^\circ\text{C}$	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)
15	3,15	1,81	1,58
25	4,78	3,74	2,49
35	11,6	6,32	4,20
45	14,4	9,95	6,99

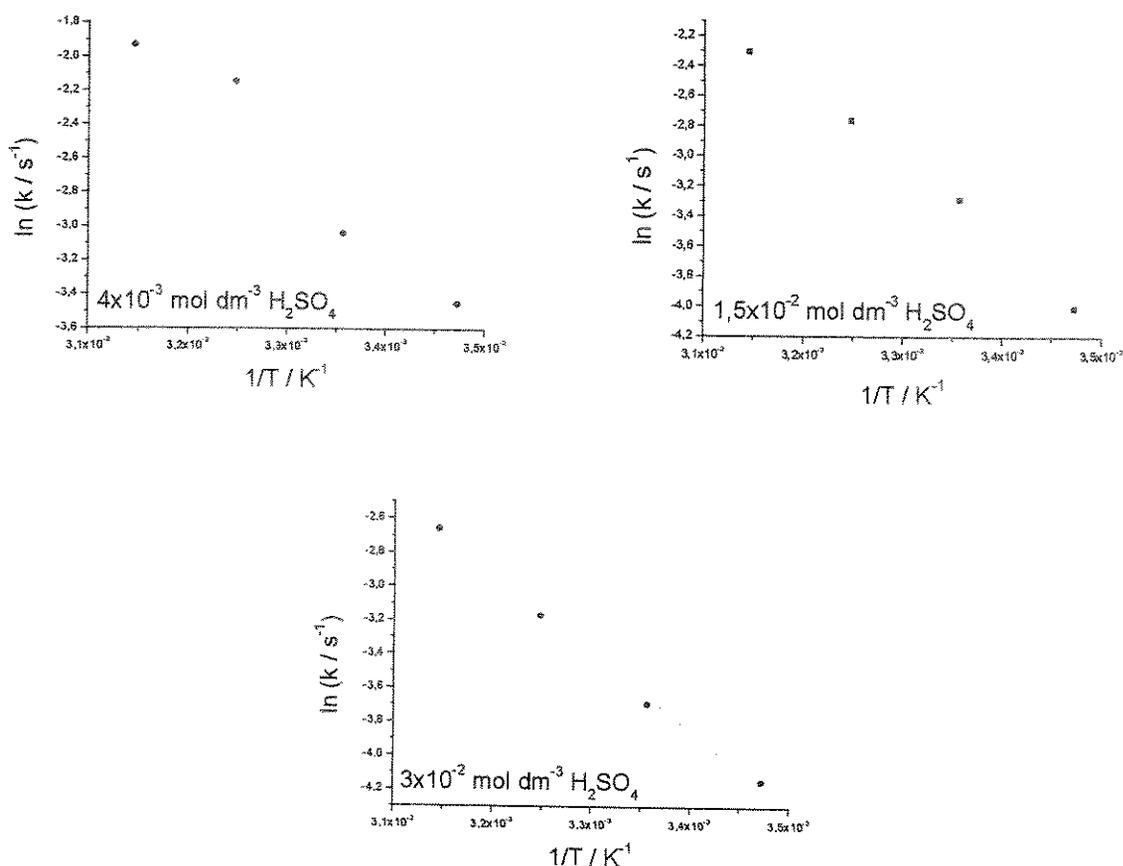


Figura 44. Gráficos do logaritmo da constante de velocidade de reação em função do inverso da temperatura.

Fazendo-se regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se as seguintes equações da reta:

$$\ln(k/s^{-1}) = 13,87 - 4,99 \times 10^3 T^{-1} / K^{-1} \quad \text{equação 93}$$

(4X10⁻³ mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln(k/s^{-1}) = 13,99 - 5,16 \times 10^3 T^{-1} / K^{-1} \quad \text{equação 94}$$

(1,5X10⁻² mol dm⁻³ H₂SO₄)

$$\ln(k / s^{-1}) = 11,64 - 4,55 \times 10^3 T^{-1} / K^{-1} \quad \text{equação 95}$$

(3X10⁻² mol dm⁻³ H₂SO₄)

Para calcular a energia de ativação, basta determinar o coeficiente angular da reta e multiplicar por - R, como:

$$E_a = - R \cdot b \quad \text{equação 96}$$

$$E_a = - (8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot b \quad \text{equação 97}$$

Onde b é o coeficiente angular da reta.

Tabela 37. Valores das energias de ativação da reação em kJ mol⁻¹

E _a experimental	E _a médio
41,4	40,7 ± 3,0
42,9	
37,8	

4.4.6.3 – Tabelas

A tabela 38, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 15 °C e 4x10⁻³ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 38. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 15 °C e 4×10^{-3} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄]/ mol dm ⁻³)
52,1	1,20	5,02	-7,59
57,0	1,11	4,64	-7,67
62,1	1,00	4,18	-7,77
67,0	0,90	3,76	-7,88
72,1	0,78	3,27	-8,02
77,1	0,66	2,77	-8,19
82,1	0,54	2,27	-8,38
87,1	0,42	1,81	-8,61
92,0	0,32	1,40	-8,87

A tabela 39, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 15° C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 39. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 15 °C e $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3})$
72,1	1,08	4,53	-7,69
77,1	1,02	4,26	-7,76
82,0	0,95	4,00	-7,82
87,1	0,89	3,72	-7,89
92,0	0,82	3,45	-7,97
97,1	0,76	3,18	-8,05
102,0	0,69	2,92	-8,13
107,1	0,63	2,68	-8,22
112,1	0,58	2,44	-8,31
117,1	0,52	2,21	-8,41
122,1	0,47	2,00	-8,51
127,0	0,42	1,81	-8,61
132,1	0,37	1,61	-8,73
137,0	0,33	1,43	-8,85
142,1	0,29	1,28	-8,96

A tabela 40, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 15 °C e $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.

Tabela 40. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 15 °C e $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorbância	Concentração / $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3})$
82,1	1,11	4,65	-7,67
87,1	1,06	4,44	-7,71
92,0	1,00	4,19	-7,77
97,1	0,95	3,97	-7,83
102,0	0,89	3,72	-7,89
107,1	0,83	3,48	-7,96
112,0	0,77	3,26	-8,02
117,1	0,72	3,03	-8,10
122,1	0,67	2,81	-8,17
127,1	0,62	2,61	-8,25
132,1	0,56	2,40	-8,33
137,0	0,52	2,21	-8,41
142,1	0,47	2,02	-8,50
147,0	0,43	1,85	-8,59
152,1	0,39	1,69	-8,68
157,0	0,36	1,54	-8,78
162,1	0,32	1,38	-8,89
167,1	0,29	1,25	-8,98
172,1	0,26	1,12	-9,09

A tabela 41, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 25 °C e $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.

Tabela 41. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 25 °C e 4×10^{-3} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
22,2	1,25	5,24	-7,55
27,1	1,08	4,53	-7,69
32,1	0,90	3,78	-7,88
37,1	0,71	3,00	-8,11
42,1	0,52	2,23	-8,40
47,1	0,37	1,59	-8,74

A tabela 42, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 25 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 42. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 25 °C e $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	$\ln ([\text{MnO}_4^-] / \text{mol dm}^{-3})$
32,1	1,03	43,1	-7,74
37,0	0,91	38,2	-7,86
42,1	0,79	33,2	-8,01
47,1	0,69	29,0	-8,14
52,1	0,58	24,4	-8,31
57,1	0,48	20,5	-8,49
62,1	0,40	17,0	-8,67
67,1	0,33	14,1	-8,86
72,0	0,27	11,7	-9,05
77,1	0,21	9,45	-9,26
82,1	0,17	7,57	-9,48
87,0	0,13	6,13	-9,69
92,1	0,11	5,14	-9,87
97,1	0,08	4,06	-10,1
102,1	0,06	3,30	-10,3

A tabela 43, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 25 °C e $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em ácido sulfúrico.

Tabela 43. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 25 °C e 3×10^{-2} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ($[\text{MnO}_4^-]$ / mol dm ⁻³)
37,0	1,14	47,6	-7,64
42,1	1,04	43,5	-7,74
47,0	0,95	39,8	-7,82
52,0	0,86	36,1	-7,92
57,1	0,76	32,2	-8,04
62,0	0,68	28,7	-8,15
67,0	0,60	25,6	-8,27
72,1	0,53	22,6	-8,39
77,0	0,46	19,7	-8,52
82,0	0,41	17,5	-8,65
87,1	0,35	15,1	-8,79
92,0	0,30	13,1	-8,93
97,0	0,26	11,5	-9,07
102,1	0,23	10,2	-9,19
107,0	0,20	8,75	-9,34
112,0	0,17	7,68	-9,47
117,0	0,15	6,84	-9,59
122,1	0,13	6,16	-9,69

A tabela 44, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 35 °C e 4×10^{-3} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 44. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 35 °C e 4×10^{-3} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
22,1	0,68	28,7	-8,15
27,1	0,41	17,7	-8,63
32,1	0,23	10,3	-9,18
37,0	0,12	5,47	-9,81
42,1	0,05	2,80	-10,4

A tabela 45, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 35 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 45. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 35 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
12,1	1,12	46,8	-7,66
17,1	0,81	34,2	-7,98
22,1	0,62	26,3	-8,24
27,2	0,46	19,8	-8,52
32,1	0,32	13,7	-8,89
37,1	0,22	9,70	-9,24
42,1	0,15	7,04	-9,56

A tabela 46, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 35 °C e 3×10^{-2} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 46. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 35 °C e 3×10^{-2} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
22,1	1,04	43,6	-7,73
27,1	0,90	37,8	-7,87
32,2	0,73	30,9	-8,08
37,1	0,60	25,3	-8,28
42,1	0,47	20,1	-8,50
47,2	0,37	16,1	-8,73
52,1	0,29	12,5	-8,98
57,1	0,23	9,95	-9,21
62,2	0,18	8,04	-9,42
67,1	0,14	6,50	-9,64
72,1	0,11	5,07	-9,89
77,1	0,09	4,26	-10,0
82,1	0,07	3,60	-10,2
87,1	0,06	2,92	-10,4
92,1	0,05	2,51	-10,5
97,1	0,04	2,14	-10,7

A tabela 47, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 45 °C e 4×10^{-3} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 47. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 45 °C e 4×10^{-3} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ($[\text{MnO}_4^-]$ / mol dm ⁻³)
7,1	1,19	49,7	-7,60
12,0	0,73	30,8	-8,08
17,1	0,33	14,4	-8,84
22,1	0,12	5,70	-9,77

A tabela 48, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 45 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 48. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 45 °C e $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
7,1	1,15	48,2	-7,63
12,0	0,70	29,3	-8,13
17,1	0,40	17,0	-8,68
22,1	0,25	11,0	-9,11

A tabela 49, mostra os resultados das absorvâncias, e posterior determinação da concentração da solução, em cada instante, através da curva analítica, para o estudo da cinética da reação, à 45 °C e 3×10^{-2} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico.

Tabela 49. Resultados de absorvâncias em função da concentração de permanganato de potássio na solução, à 45 °C e 3×10^{-2} mol dm⁻³ em ácido sulfúrico

Tempo / s	absorvância	Concentração / 10^{-4} mol dm ⁻³	ln ([MnO ₄ ⁻] / mol dm ⁻³)
12,1	1,16	48,4	-7,63
17,0	0,90	37,6	-7,88
22,1	0,66	28,0	-8,18
27,1	0,47	20,1	-8,51
32,0	0,32	14,0	-8,87
37,1	0,21	9,40	-9,27
42,1	0,14	6,35	-9,66
47,0	0,09	4,35	-10,0
52,1	0,06	3,09	-10,3
57,1	0,04	2,39	-10,6

A tabela 50, mostra os dados experimentais para a construção da curva $\ln(k / s^{-1})$ versus $1/T$, necessários à determinação da energia de ativação da reação.

Tabela 50. Dados obtidos experimentalmente, que permitirão o cálculo da energia de ativação da reação entre o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio.

T / K	$1/T / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	$\ln(k / \text{s}^{-1})$ ($4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)
288	3,47	2,24	-3,79
298	3,35	4,78	-3,04
308	3,24	11,6	-2,14
318	3,14	14,4	-1,93

T / K	$1/T / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)	$\ln(k / \text{s}^{-1})$ ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)
288	3,47	1,81	-4,00
298	3,35	3,74	-3,28
308	3,24	6,32	-2,76
318	3,14	9,95	-2,30

T / K	$1/T / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)	$\ln(k / \text{s}^{-1})$ ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)
288	3,47	1,58	-4,14
298	3,35	2,49	-3,69
308	3,24	4,20	-3,16
318	3,14	6,99	-2,65

4.5 – Demonstração nº 5

Demonstração do zero absoluto com a ajuda de um termômetro a gás e um retroprojektor (Lei de Charles).

4.5.1 – Objetivo

Pode-se encontrar muitos experimentos publicados na literatura que utilizam a lei de Charles. Vários deles pecam por não serem precisos, nem exatos (44). Esses experimentos, seriam melhor aproveitados se fossem usados como demonstrações qualitativas (45-47).

No entanto, encontram-se também, publicações que sugerem experimentos que utilizem a lei de Charles para a determinação do zero absoluto (44-48). Estes experimentos são exatos e precisos, mas dificilmente seriam transformados em demonstrações, são experimentos mais indicados para o laboratório.

O objetivo deste trabalho é propor uma demonstração, fundamentada na lei de Charles, que permita a determinação do zero absoluto com boa precisão e exatidão.

4.5.2 – Introdução

Robert Boyle, cientista inglês, tão brilhante quanto Isaac Newton (porém mais popular que Newton), trabalhava em Oxford, nos anos que precederam 1690. Muito meticoloso em sua técnica experimental, além de relatar fielmente como conduzia seus experimentos, anotava todas as

informações que estes podiam lhe fornecer. Assim, muitos dos seus trabalhos puderam ser repetidos e melhorados. Trabalhando desta forma, foi o grande responsável pela introdução do método científico.

Uma de suas maiores conquistas foi determinar que a pressão, a que uma massa gasosa é submetida, é inversamente proporcional ao seu volume, quando a temperatura dessa massa gasosa permanece constante (49). Conhecida atualmente como Lei de Boyle, pode ser escrita como:

$$PV = k \quad \text{Equação 98}$$

Charles, cientista francês, entusiasta dos balões de ar quente, fez o segundo vôo com esses balões em 1º de dezembro de 1783, e a partir daí começou a estudar o comportamento dos gases. Charles percebeu que todos os gases expandem igualmente quando submetidos ao mesmo aumento de temperatura.

Porém, antes mesmo de publicar suas descobertas, Charles compartilhou-as com seu contemporâneo, outro cientista francês, Gay Lussac, que ao publicar sua própria obra, descreveu, criticou e aperfeiçoou de maneira considerável, a descoberta de Charles.

“sofrendo determinada pressão, o volume de qualquer gás se altera na mesma fração de cada grau de aumento de temperatura”

Se esse comportamento fosse sempre verdadeiro, deveria existir uma temperatura tão baixa, que um gás não ocuparia qualquer volume, e a medida que o gás fosse se aquecendo o volume aumentaria na mesma proporção da temperatura. Naturalmente, a razão pela qual o volume aumenta é o aumento da energia cinética das moléculas.

Essa idéia levou a um novo conceito da própria temperatura, ela teria um significado absoluto, baseado nas propriedades universais do gases. Um zero absoluto seria a temperatura na qual um gás estaria totalmente “desprovido de calor”.

De acordo com Charles e Gay Lussac, o zero absoluto seria um valor de temperatura próximo a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A idéia de um zero absoluto recebeu sua forma final com Lord Kelvin, que propôs a escala termodinâmica absoluta de temperatura ou escala Kelvin.

Então, segundo Charles e Gay Lussac, o volume é diretamente proporcional a temperatura, ou:

$$V \propto T \quad \text{equação 99}$$

mas, uma quantidade dupla de gás deverá ocupar um volume duas vezes maior, ou seja, o volume é diretamente proporcional ao número de moléculas do gás, assim:

$$V \propto N T \quad \text{equação 100}$$

Segundo Robert Boyle :

$$PV = k \quad \text{equação 98}$$

mas alterando a temperatura, a constante k também se altera, então :

$$PV \propto k N T \quad \text{equação 101}$$

em que a constante k foi definida como $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Esta definição determina o valor de 1 K, determinando toda a escala termodinâmica absoluta de temperatura ou escala Kelvin.

Vale ainda lembrar que a equação 101, é muito conhecida como equação dos gases ideais (50).

4.5.3 – Apresentação da demonstração

O objetivo desta demonstração é a determinação do zero absoluto em sala de aula, com o auxílio de um retroprojektor e um termômetro de gás, especialmente construído para esta demonstração.

O termômetro de gás apresenta um capilar de vidro com um menisco de mercúrio, quando o gás do termômetro é submetido a uma variação de temperatura, o volume desse gás varia proporcionalmente, alterando a posição do menisco de mercúrio, no capilar.

Esse capilar é montado sobre uma régua escolar transparente, que permite a medida do deslocamento do menisco, e portanto a medida da variação de volume do gás. Fazendo-se um gráfico de volume em função da temperatura, e extrapolando-se o gráfico para volume zero e obtém-se o valor do zero absoluto.

Montando-se adequadamente o termômetro de gás sobre um retroprojektor, os alunos poderão acompanhar a demonstração, mesmo distantes do professor.

4.5.3.1 – Construção do Termômetro de gás

Conecta-se um tubo de silicone, a extremidade de saída de uma seringa plástica de 10 cm³, seringa comum, que pode ser comprada em farmácia. O comprimento do tubo de silicone, não precisa ser superior a 10 cm.

Fura-se um bequer de 1000 cm³, que poderá ser de plástico ou vidro, a uma altura de 4 cm ou 5 cm da base. O diâmetro do furo deverá ser grande o bastante para se introduzir a seringa dentro do bequer, porém, sem muita folga. Na parede do bequer, diametralmente oposta a seringa, deve-se fazer um pequeno furo, para que o tubo de silicone possa sair do bequer.

Tanto a seringa como o tubo de silicone devem ser fixados no bequer, com a ajuda de um adesivo. Recomenda-se adesivo a base de silicone, pois além de fixar a seringa e o tubo de silicone ao bequer, este adesivo, impedirá qualquer tipo de vazamento.

Deve-se fazer um terceiro furo, próximo a base do bequer, para que se possa instalar uma torneira, cuja finalidade é esvaziar a água do banho contida no bequer, se houver necessidade durante a demonstração. As torneiras usadas em pequenos reservatórios de água se mostram adequadas, para esta função.

Corta-se 30 cm de tubo de vidro, com diâmetro compatível com o diâmetro do tubo de silicone conectado à seringa, e em seguida dobra-se 3 cm deste tubo, segundo um ângulo reto, obtendo – se algo parecido com a letra L.

Este tubo deverá ser fixado longitudinalmente, sobre uma régua escolar transparente de 30 cm, tomando o cuidado para que o tubo não atrapalhe a visualização da escala da régua. Coloca-se pequena quantidade de mercúrio metálico dentro do tubo de vidro, o suficiente para formar um menisco e então, conecta-se o capilar ao tubo de silicone e está pronto o termômetro de gás.

Obs: Caso o tamanho do tubo de silicone fora do bequer esteja grande, recomenda-se cortar parte do tubo, para diminuir o volume de ar fora do banho do bequer.

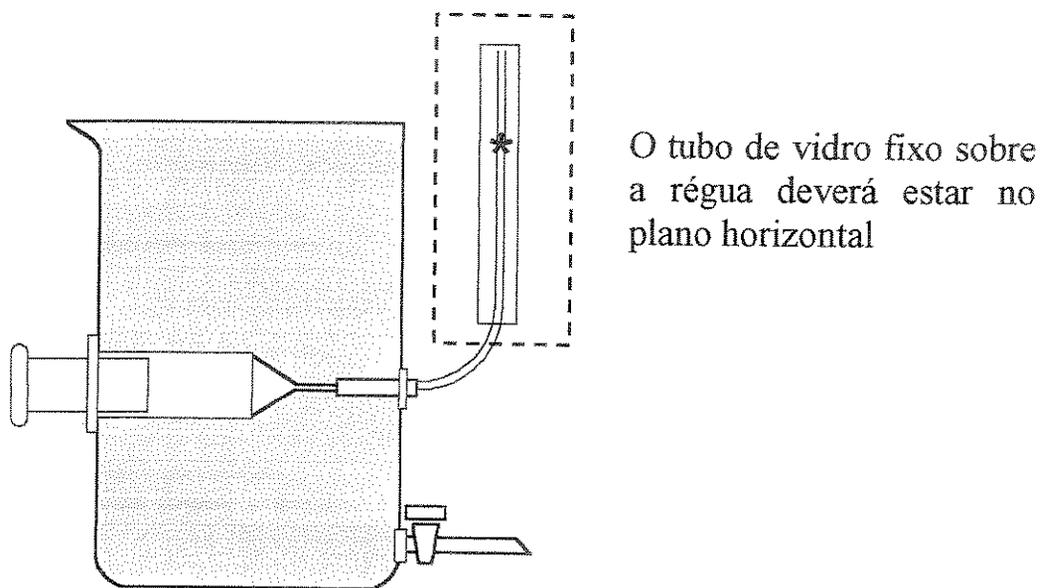


Figura 45. Esquema do termômetro de gás.

4.5.3.2 – Procedimento

Posiciona-se adequadamente o bequer que contém o termômetro de gás, sobre o retroprojeter, ajusta-se o êmbolo da seringa em 10 cm^3 , em seguida coloca-se o mercúrio no tubo de vidro, o suficiente para formar um menisco.

Coloca-se água no bequer, a uma temperatura próxima de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, até cobrir a seringa, espera-se poucos minutos para que o ar contido dentro da seringa entre em equilíbrio térmico com a água do banho.

Conecta-se o tubo de vidro ao tubo de silicone. A conexão do tubo de vidro ao tubo de silicone, e a posição do menisco de mercúrio devem ser

sempre a mesma, para que o volume inicial seja sempre o mesmo em todas as demonstrações.

Coloca-se um termômetro dentro do bequer para que se possa obter os valores de temperatura da água do banho. Liga-se a lâmpada do retroprojeter e ajusta-se o foco da escala da régua na tela, apaga-se a lâmpada para que o calor proveniente da mesma não interfira no resultado da demonstração.

Anota-se a temperatura inicial e a posição inicial do menisco, liga-se a lâmpada do retroprojeter e adiciona-se ao banho, pequena quantidade de água à temperatura próxima de 100 °C. Ao aumentar-se a temperatura do banho, o volume do ar contido na seringa também aumenta, fazendo com que o menisco de mercúrio se desloque pelo tubo de vidro. Os alunos de seus respectivos lugares na sala de aula, estarão acompanhando a demonstração. Espera-se que o equilíbrio térmico seja novamente alcançado, anota-se a nova temperatura e a nova posição do menisco, desliga-se a lâmpada do retroprojeter.

Quatro ou cinco pontos são suficientes para montar um gráfico volume em função da temperatura, e a partir dele obter-se o valor do zero absoluto.

4.5.4 – Discussão

A determinação do volume do bulbo do termômetro, é feita de maneira bem simples. Pesa-se o termômetro vazio, em seguida, enche-se o termômetro com água até a marca onde deve ser posicionado o menisco de mercúrio, pesa-se novamente. A diferença entre as pesagens, fornece a massa de água dentro do termômetro. O volume do bulbo do termômetro, pode ser calculado a partir da massa de água e sua densidade, na temperatura do ensaio.

Durante a realização da demonstração, o que realmente se mede é o deslocamento do menisco de mercúrio, assim, imperativo é traduzir este deslocamento do menisco de mercúrio em variação de volume sofrido pelo gás, quando aquecido. Esta tradução é feita por um fator de conversão, que pode ser encontrado de maneira semelhante a determinação do volume do bulbo do termômetro. Isto é, pesa-se o tubo de vidro vazio, introduz-se uma quantidade de água dentro do tubo, pesa-se novamente e mede-se também a altura da coluna de água dentro do tubo. Através da diferença entre as pesagens (massa de água) e com a densidade da água, nesta temperatura, obtém-se o volume de água colocado dentro do tubo de vidro. Dessa maneira determina-se a correspondência entre o deslocamento do menisco de mercúrio e a variação de volume sofrido pelo gás.

Realizando-se a demonstração obtém-se experimentalmente os valores do volume do gás a diferentes temperaturas. Sabendo-se que durante a demonstração, a pressão do gás permanece constante, o valor do zero absoluto, expresso em graus centígrados, poderá ser determinado utilizando-se a Lei de Charles, num gráfico do volume versus temperatura.

A curva obtida neste gráfico, é uma linha reta, uma vez que a relação entre o volume e a temperatura em graus centígrados, é traduzida por uma função matemática do primeiro grau (proporção).

Os pontos do gráfico se mostram bem alinhados, porém, recomenda-se o tratamento de regressão linear, para que se possa obter a melhor reta gerada por eles. Extrapolando-se a curva (reta) até a condição de volume igual a zero, obtém-se o valor do zero absoluto (T_0), expresso em graus centígrados, como ilustrado na figura 43.

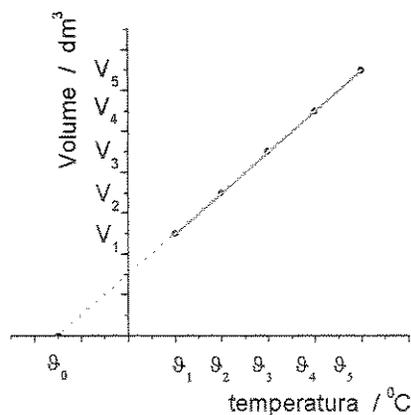


Figura 46. O gráfico esperado do volume versus temperatura, na demonstração relatada

4.5.4.1 – Resultados Obtidos

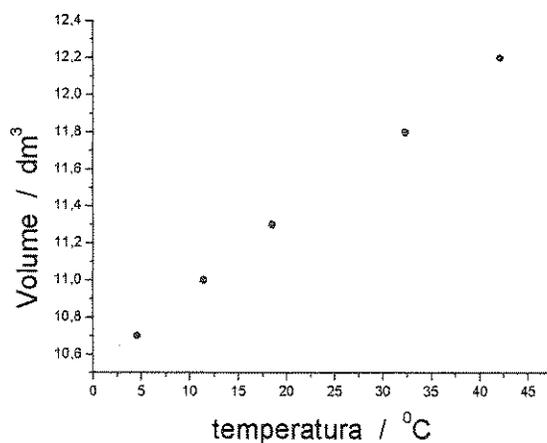


Figura 47. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguintes equação da reta:

$$V / \text{dm}^3 = 10,54 - 3,94 \times 10^{-2} \theta / ^\circ\text{C} \quad \text{equação 102}$$

Extrapolando-se a curva (reta) até a condição de volume igual a zero, obtém-se para o zero absoluto, o valor de $-267,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

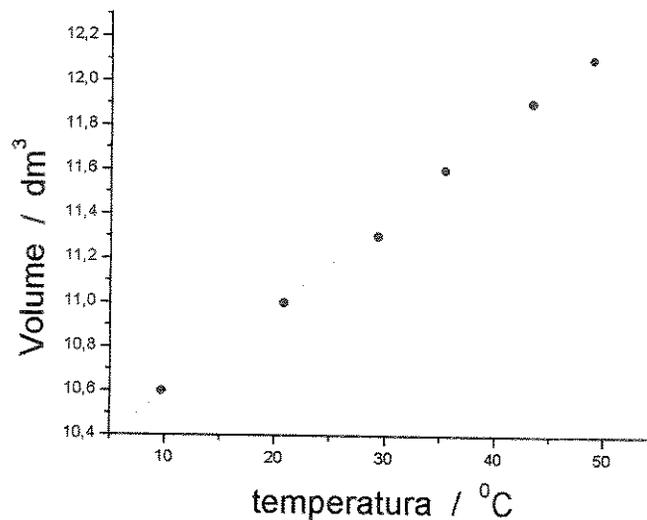


Figura 48. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta:

$$V / \text{dm}^3 = 10,21 - 3,87 \times 10^{-2} \theta / ^\circ\text{C} \quad \text{equação 103}$$

Extrapolando-se a curva (reta) até a condição de volume igual a zero, obtém-se para o zero absoluto, o valor de $-263,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

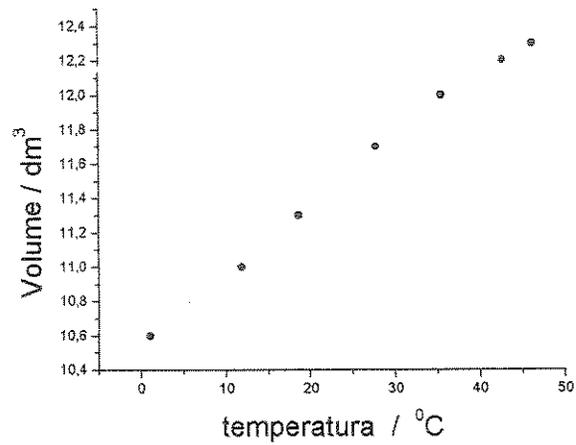


Figura 49. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguintes equação da reta:

$$V / \text{dm}^3 = 10,57 - 3,85 \times 10^{-2} \theta / ^\circ\text{C} \quad \text{equação 104}$$

Extrapolando-se a curva (reta) até a condição de volume igual a zero, obtém-se para o zero absoluto, o valor de $-274,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

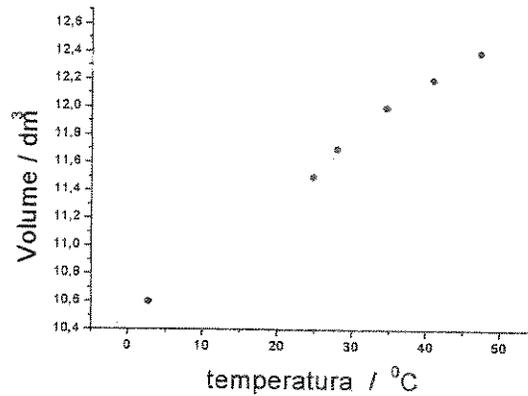


Figura 50. Gráfico obtido com os dados do procedimento experimental realizado.

Fazendo-se a regressão linear dos valores obtidos experimentalmente, obtém-se a seguinte equação da reta:

$$V / \text{dm}^3 = 10,51 - 4,13 \times 10^{-2} \theta / ^\circ\text{C} \quad \text{equação 105}$$

Extrapolando-se a curva (reta) até a condição de volume igual a zero, obtém-se para o zero absoluto, o valor de $-254,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Tabela 51. Resultados obtidos experimentalmente, comparados com o valor real do zero absoluto.

Procedimento experimental	Zero Absoluto (experimental) / °C	Zero Absoluto (Valor médio) / °C	Zero Absoluto (literatura) / °C
primeiro	-267,5 ± 0,1	-265,1 ± 0,1	273,15
segundo	-263,8 ± 0,1		
terceiro	-274,5 ± 0,1		
quarto	-254,5 ± 0,1		

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, percebe-se que o erro associado à demonstração, é inferior a 5 %. Levando-se em conta a distância do zero absoluto à temperatura de trabalho e a simplicidade da demonstração este erro é perfeitamente aceitável.

4.5.5 – Conclusão

Nos últimos trinta anos, muitos experimentos para se determinar o zero absoluto foram sugeridos por inúmeros autores que se dedicam ao ensino da química (44,45,51,52,53). Percebe-se que a maioria destes experimentos, foram desenvolvidos para serem realizados em laboratório, durante o curso de graduação em química. Porém a determinação do zero absoluto em classe como demonstração, não aparece com tanta frequência na literatura, daí o propósito deste trabalho.

Esta demonstração, utiliza uma transformação gasosa isobárica, e portanto é fundamentada na Lei de Charles, apresentando as vantagens, listadas a seguir:

- ✓ Pode-se usar simplesmente o ar como gás, não sendo necessária a utilização de outros gases, mais caros, ou menos acessíveis.
- ✓ A água do banho, onde se localiza o bulbo do termômetro, deve sofrer pequenas variações de temperatura (intervalo de temperatura suficiente à demonstração de 0 °C a 50 °C).
- ✓ Da forma que a demonstração é conduzida, minimiza-se o erro associado a presença de vapor d'água no ar (o vapor d'água não apresenta comportamento de gás ideal, nas condições da demonstração), como acontece em outros experimentos (48).

No entanto, deve-se tomar cuidado em reduzir o máximo possível o volume de ar fora do banho (tubo de silicone conectado ao tubo de vidro). Esse volume influencia a exatidão do resultado, uma vez que a temperatura desta parcela de gás não está definida. Recomenda-se que o volume de ar dentro do banho seja bem maior que o volume de ar fora do banho.

Observa-se ainda que o ar não é um gás ideal, porém o desvio da idealidade nestas condições de temperatura e pressão não é maior que o próprio erro associado à demonstração e portanto pode ser desprezado.

E não se deve perder de vista que para a realização da demonstração, o manuseio de mercúrio se faz necessário, então, todos os cuidados deverão ser tomados, para que se evite qualquer imprevisto.

4.5.6 – Apêndice

Tabela 52. Dados experimentais da determinação do volume do bulbo do termômetro.

Massa do termômetro com água	128,62 g
Massa do termômetro vazio	118,05 g
Massa da água	10,57 g
Densidade da água à 26 °C	1,00 g cm ⁻³
Volume do bulbo do termômetro	10,57 cm ³

Tabela 53. Dados experimentais para a determinação do fator de conversão entre o deslocamento do menisco de mercúrio e variação de volume experimentado pelo gás, quando aquecido.

Massa do tubo com água	16,25 g
Massa do tubo vazio	15,28 g
Massa da água	0,97 g
Densidade da água à 26 °C	1,00 g cm ⁻³
Volume de água	0,97 cm ³
Altura da coluna de água	10,50 cm
Fator de conversão	10,8cm ↔ 1,0 cm ³

Tabela 54. Resultados experimentais relativos ao primeiro experimento envolvendo o termômetro de gás

Temperatura / °C	Deslocamento do menisco de mercúrio / cm	Volume do gás
4,5	6,10	10,7
11,4	9,20	11,0
18,5	11,90	11,3
32,3	17,40	11,8
42,1	21,70	12,2

Tabela 55. Resultados experimentais relativos ao segundo experimento envolvendo o termômetro de gás

Temperatura / °C	Deslocamento do menisco de mercúrio / cm	Volume do gás
9,7	5,60	10,6
20,8	10,30	11,0
29,3	13,30	11,3
35,4	16,30	11,6
43,4	19,60	11,9
49,0	21,70	12,1

Tabela 56. Resultados experimentais relativos ao terceiro experimento envolvendo o termômetro de gás

Temperatura / °C	Deslocamento do menisco de mercúrio / cm	Volume do gás
1,1	5,70	10,6
11,8	10,50	11,0
18,6	13,90	11,3
27,7	18,20	11,7
35,5	21,60	12,0
42,7	23,90	12,2
46,2	25,30	12,3

Tabela 57. Resultados experimentais relativos ao quarto experimento envolvendo o termômetro de gás

Temperatura / °C	Deslocamento do menisco de mercúrio / cm	Volume do gás
2,7	5,70	10,6
24,7	15,50	11,5
27,9	17,20	11,7
34,5	20,70	12,0
40,8	22,80	12,2
47,1	24,90	12,4

5 – Conclusão geral

Espera-se que este trabalho possa auxiliar o professor em sua tarefa de ensinar. Não apenas fornecendo-lhe cinco demonstrações testadas, mas estimulando-o a inovar sempre. Desenvolvendo em seus alunos um espírito crítico, que permitirá, à eles, construir um sólido conhecimento dessa fascinante ciência que é a química.

6 – Bibliografia

1. Rakestraw, N.W.; *J.Chem.Educ.* **1926**, *03*, 451
2. Doane, H.C.; *J.Chem.Educ.* **1925**, *02*, 487
3. Stone, C.H.; *J.Chem.Educ.* **1929**, *06*, 355
4. Deese, W.C. ; Ramsey, L.L. ; Walczyk, J. ; Eddy, D.; *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1511
5. Nota do Editor; A new use for this Journal; *J.Chem.Educ.* **1924**, *01*, 134
6. Chapin, W.H.; Maxson, R.N.; *J.Chem.Educ.* **1925**, *02*, 490
7. Conway, W.J.; *J.Chem.Educ.* **1939**, *16*, 315
8. Richards, O.W.; *J.Chem.Educ.* **1940**, *17*, 210
9. Slabaugh, W.H.; *J.Chem.Educ.* **1948**, *25*, 679
10. Antelmam, M.; *J.Chem.Educ.* **1955**, *32*, 273
11. Corrim, M.L.; *J.Chem.Educ.* **1966**, *43*, 579
12. Moore, J.W.; *J.Chem.Educ.* **1983**, *60*, 43
13. Baccan, N.; Barata, L. E. S.; *Manual de Segurança Para o Laboratório Químico*, 1ª Ed, Ed. Unicamp: Campinas, 1982, p 06
14. The Merck Index; 11ª ed, Merck & Co., inc., Rahway, N.J., U.S.A., 1989, pag 1535 ; (a) pag 800 e 761; (b) pag 1141
15. Tipler, P. A.; *Física, Volume 1*, 1ªEd; Editora Guanabara Dois S. A.: Rio de Janeiro, 1978, p 461-471
16. Resnick, R.; Halliday, D.; *Física, Volume 1*, 1ªEd; Ao Livro Técnico S.A.: Rio de Janeiro, 1970, p 675 – 701
17. Lechner, J. H.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1382
18. Lambert, F. L. On-Line; <http://www.entropysimple.com/content.htm> (acessado em setembro de 2001)

19. Moore, W. J.; *Físico-Química*, 4ªed; Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1976, p 152
20. Lambert, F. L.; *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1385
21. Wright, S. W. ; *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 41
22. Demas, J.N.; Diemente, D.; *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, 357
23. Kitson, T. M. J.; *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 892
24. Shakhshiri, B.Z.; *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*, Wisconsin: madison, 1983, Vol 1, p 260-270
25. Huheey, J.E.; *Química Inorgânica* , Harper and Row Latinoamericana: México, 1978; p 375
26. Santos, P.F., Filho.; *Estrutura Atômica e Ligação Química*, Editora Unicamp: Campinas, 2000, p 101
27. Rocha, W.R.; On Line; <http://www.geocities.com/Viena/choir/9201/bloco.d.html> (acessado em setembro de 2002)
28. Russell, J.B.; *Química Geral*, 2ªed , vol.2 , Makron Books do Brasil Editora Ltda: são Paulo, 1994, p 1125
29. Bare, W. D.; Mellon, E.K.; *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 277
30. Hur, C.; Solomon, S.; Wetzel, C.; *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 51
31. Perry, J.H.; *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill Book Company: New York, 1941
32. Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 1ª Ed, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1979, p 46
33. Bassett, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mendham, J.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª Ed., Ed. Guanabara Dois S.A.: Rio de Janeiro, 1981, p 178
34. Russell, J.B.; *Química Geral*, 2ªed , vol.2 , Makron Books do Brasil Editora Ltda: são Paulo, 1994, p 758
35. Bassett, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mendham, J., *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª Ed.; Ed. Guanabara Dois S.A.: Rio de Janeiro, 1981, p 182
36. Daniels, F.; *Experimental Physical Chemistry*, 7ª Ed.; Mc Graw-Hill Book Company: New York, 1949, p 113
37. Braga, N.C.; *Eletrônica Total*, Ed. Saber Ltda, **1989**, N° 10, pag 56-59
38. Vogel, A.I.; *Química Analítica Qualitativa*, 1ª Ed. Português, Ed. Mestre Jou: São Paulo, 1981, p 64
39. Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 1ª Ed, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1979, p 220
40. Russell, J.B.; *Química Geral*, 2ªed , vol.2 , Makron Books do Brasil Editora Ltda: São Paulo, 1994, p 624 – 662

41. Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 1ª Ed, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1979, p 192
42. Vogel, A.I., *Química Analítica Qualitativa*, 1ª Ed. Português, Ed. Mestre Jou: São Paulo, 1981, p 120
43. Barredo, J.M.G.; Senent, S.; *Naturwissenschaften*, 1943, 31, 550-1
Chemical Abstracts, 1946, 40
44. Strange, R. S.; Lang, F. T.; *J.Chem.Educ.* 1989, 66, 1051
45. Rose, D.; *J.Chem.Educ.* 1987, 64, 712
46. Chirpic, T. P.; *J.Chem.Educ.* 1977, 54, 378
47. Markow, P. G.; *J.Chem.Educ.* 1980, 57, 307
48. Ivanov, D. T.; *The Physics Teacher*, 2003, 41, 172
49. Vanim, J. A.; *Alquimistas e químicos, o passado, o presente e o futuro*, 11ª Ed; Editora Moderna Ltda: São Paulo, 1994, p 19
50. Tipler, P. A.; *Física, Volume 1*, 1ª Ed; Editora Guanabara Dois S. A.: Rio de Janeiro, 1978, p 410
51. James, O.S.; *J.Chem.Educ.* 1995, 72, 179
52. George, A.; Zidick, C.; *J.Chem.Educ.* 1991, 68, 1042
53. Kim, M.H.; *J.Chem.Educ.* 2001, 78, 238
54. Grant, A. W.; Jr. *J.Chem.Educ.* 1984, 61, 466
55. Lowe, J.P. J.; *Chem. Educ.* 1988, 65, 403
56. Lavabre, D.; Micheau, J.C.; Levy, G.; *J.Chem.Educ.* 1988, 65, 275
57. Spears, L.G., Jr.; Spears, L.G.; *J.Chem.Educ.* 1984, 61, 253