

GABARITO

- 1) A figura abaixo apresenta o espectro eletromagnético com as regiões utilizadas nos diversos tipos de espectroscopias.

Região:	A		B		C		D		E	
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	Número de onda, cm^{-1} 10^8				
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1.000 nm	10 nm	Comprimento de onda 100 pm			
	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	Frequência, Hz 3×10^{18}			
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	Energia, J mol^{-1} 10^9			
Tipo de espectroscopia:	RMN	RSE	Microonda	Infravermelho	Visível e ultravioleta	Raios X	Raios γ			

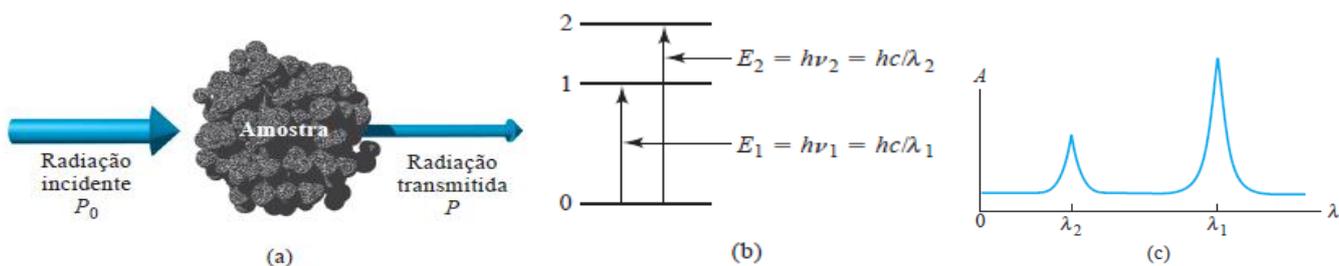
- a) Diga qual a alteração quântica que ocorre em cada região (A, B, C, D e E);

Padrão de resposta: região A = alteração de spin (para RMN, mais apropriadamente, alteração de momento angular do núcleo e para SER alteração de spin de elétron desemparelhado); região B = alteração da orientação (transições entre níveis rotacionais); região C = alteração da configuração (transições entre níveis vibracionais); região D = alteração da distribuição eletrônica (transições entre níveis eletrônicos) e região E = alteração da configuração nuclear.

- b) Indique em qual(ais) da(s) regi(ões) se situa(m) a(s) chamada(s) espectroscopia(s) óptica(s).

Padrão de resposta: Os métodos ópticos são métodos espectroscópicos baseados na radiação ultravioleta, visível e infravermelho.

- 2) Explique as figuras (a), (b) e (c) abaixo e diga a que espectroscopia se refere os processos ou informações nelas representadas.



Padrão de resposta:

A fig. (a) mostra que a radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pelo analito resultando em um feixe transmitido de menor potência P . A fig. (b) mostra que para que a absorção de radiação eletromagnética ocorra, a energia do

feixe incidente deve corresponder à uma das diferenças dos níveis de energia mostradas na figura. O espectro mostrado em (c) é o correspondente às transições apresentadas em (b). Todas as figuras ilustram espectroscopias de absorção (ex: UV/Vis, absorção atômica).

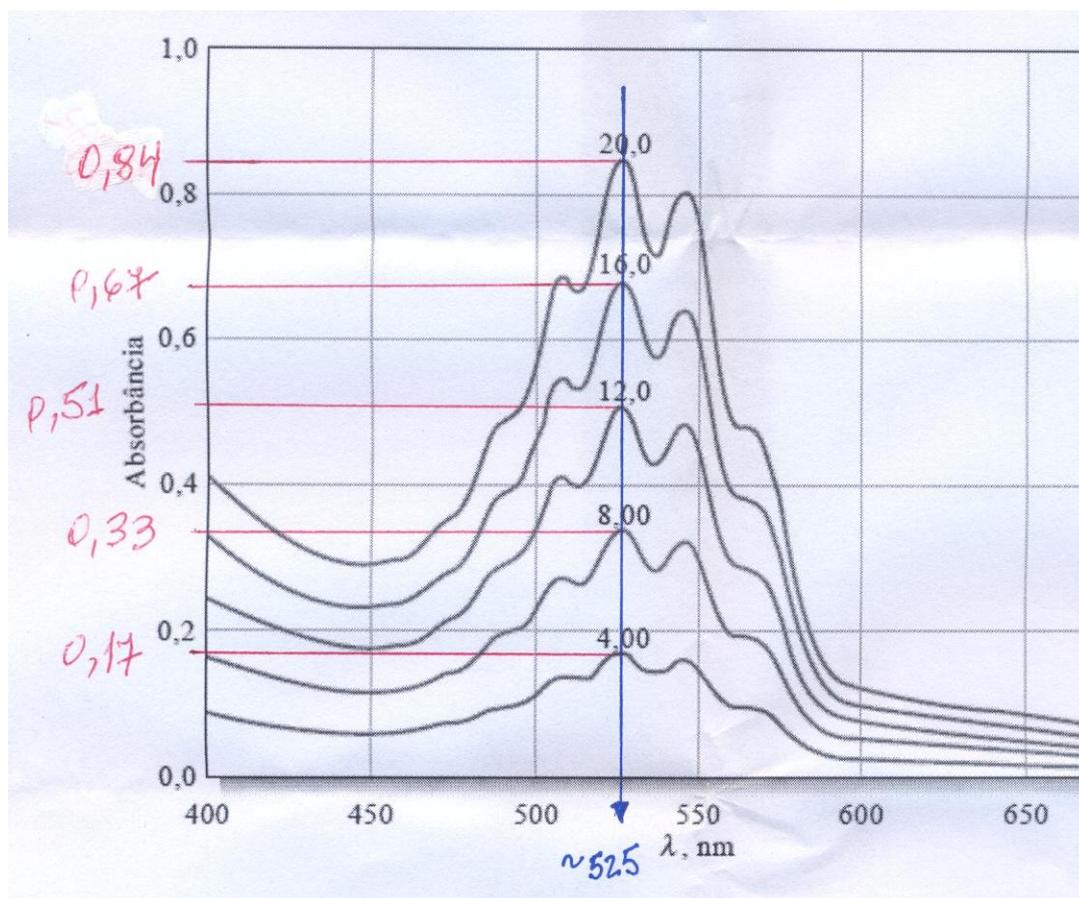
3) A figura abaixo mostra os espectros de absorção sobrepostos referentes a uma série de soluções aquosas de permanganato de potássio (KMnO_4) de diferentes concentrações. O caminho óptico é de 1,0 cm e as concentrações referentes a cada uma das soluções, em ppm, estão indicadas acima do espectro correspondente.

Padrões de resposta:

a) Monte uma tabela com os dados necessários para elaborar essa curva de calibração, a partir das informações contidas na figura;

Com uma régua, pode-se subdividir a escala registrada no eixo y do gráfico apresentado na figura, de forma a obter os valores de absorbância referentes aos λ máximos de cada curva e, então, montar a tabela.

Concentração (ppm)	Absorbância a 525 nm
4,00	0,17
8,00	0,33
12,0	0,51
16,0	0,67
20,0	0,84



b) A partir dos dados obtidos em (a) construa a curva de calibração na forma de gráfico (papel milimetrado será fornecido para esse fim);

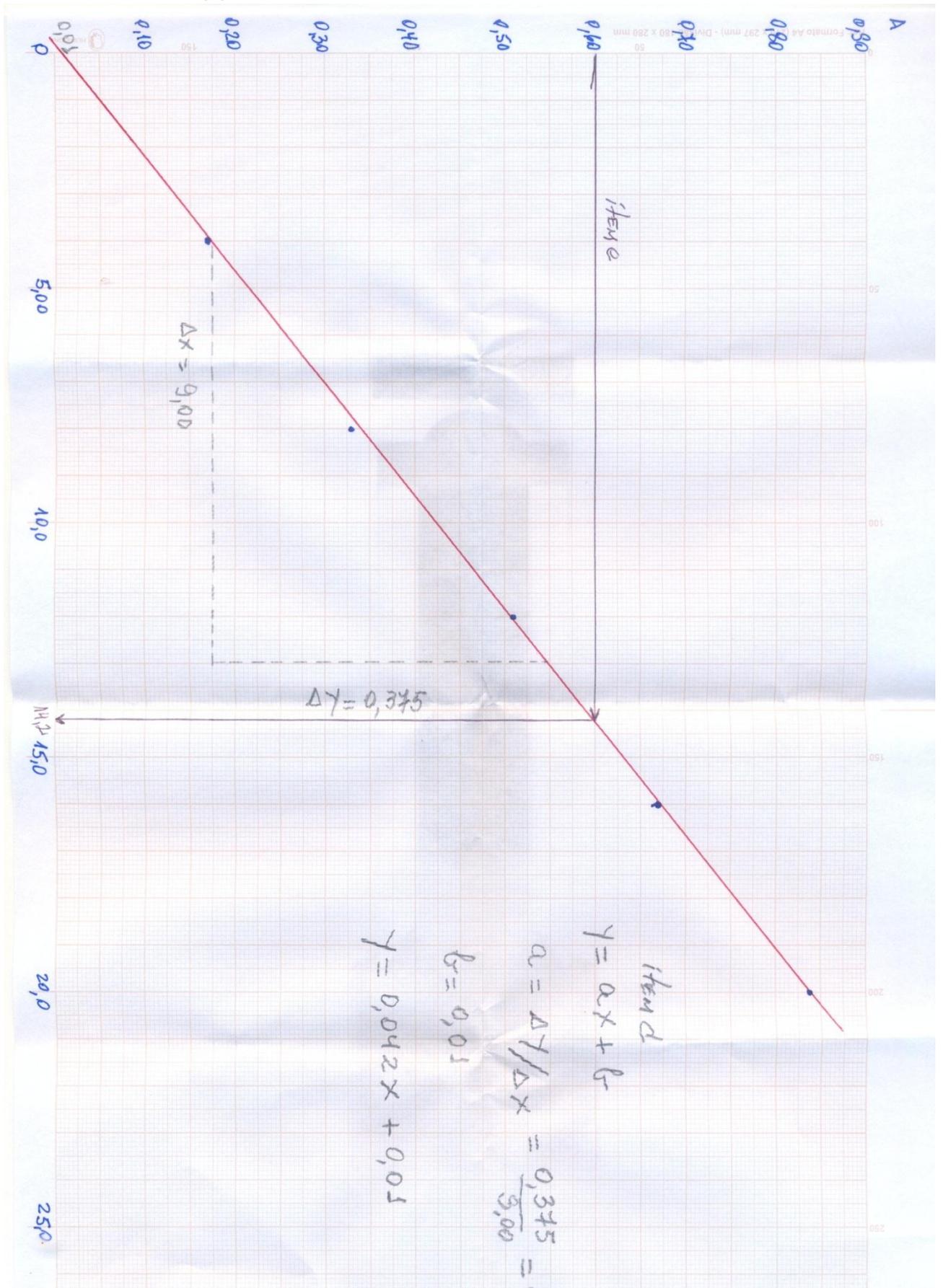
Ver gráfico.

c) Com base no gráfico elaborado no item (b), estime a equação matemática da curva de calibração;

Ver gráfico.

d) A medida da absorbância de uma solução de KMnO_4 foi de 0,600. Qual a sua concentração?

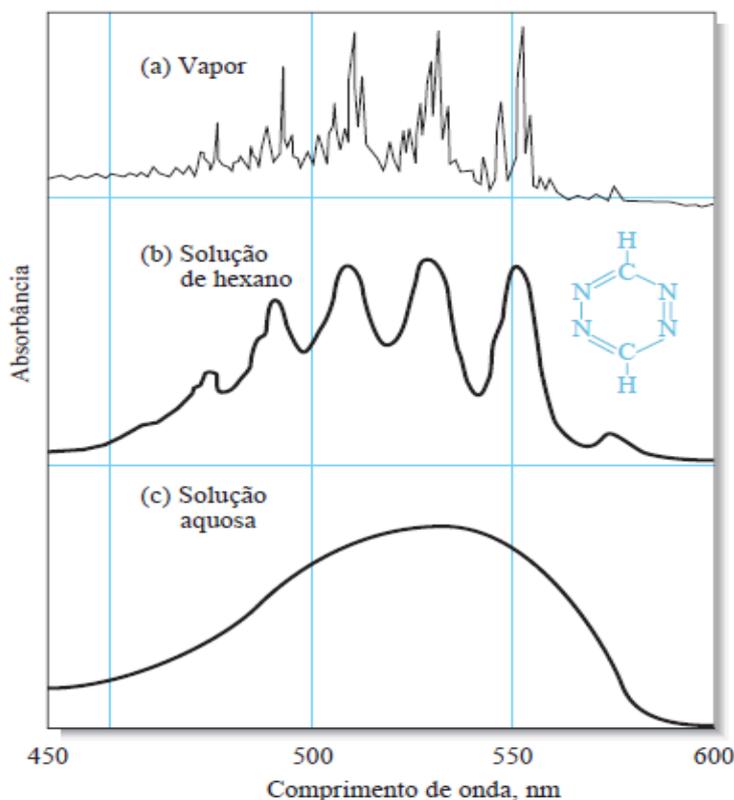
A resposta pode ser obtida pelo gráfico elaborado ou então calculando pela equação estimada no item (c).



e) A concentração das soluções utilizadas na curva de calibração foi dada em partes por milhão (ppm). Como fazer para converter essas concentrações para mol L⁻¹ (exemplifique com pelo menos uma das concentrações dadas).

Padrão de resposta: como estamos trabalhando com soluções muito diluídas é razoável considerar que a massa da solução é igual à massa do solvente, no caso a água. Tomando a densidade aproximada da água como 1,0 g cm⁻³, então 1.000,0 g de água = 1,0 L. Exemplificando para a concentração de KMnO₄ de 20,0 ppm, temos que em 1 milhão de gramas de solução (aproximada como sendo água), 20 gramas são de KMnO₄ ou em 1.000 gramas temos que 0,02 gramas são de KMnO₄. Considerando a massa molar do KMnO₄ como 158,034 g mol⁻¹ calculamos $n = 1,26 \times 10^{-4}$ mol de KMnO₄ em 1.000 g da solução, ou seja, a concentração é de $1,26 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

4) A figura abaixo apresenta os espectros típicos da 1,2,4,5-tetrazina em vários meios. Explique as diferenças.



Padrão de resposta: Na fase gasosa (a) as moléculas individuais da tetrazina estão suficientemente separadas umas das outras para vibrarem e girarem livremente, portanto, muitos picos de absorções individuais que resultam de transições entre os vários estados vibracionais e rotacionais aparecem no espectro. Em solução com um solvente não polar (b) devido as interações soluto-solvente (interações dipolo-dipolo induzido) há restrição para a rotação e vibração das moléculas do soluto o que causa a perda da estrutura vibracional-rotacional do espectro mantendo-se apenas as transições eletrônicas. No caso (c) de solução em solventes polares, as interações entre soluto e solvente são muito mais intensas (interações dipolo-dipolo e interações de pontes de hidrogênio) causando também a perda da resolução das transições eletrônicas que se fundem em uma única banda larga.

5) Quais são os tipos de desvios encontrados na aplicação da lei de Beer. Explique brevemente cada um deles.

Padrões de resposta:

Os tipos são: desvios reais, desvios instrumentais e desvios químicos.

Desvios reais se referem ao fato da lei de Beer descrever o comportamento da absorção somente para soluções diluídas. Para concentrações que excedem $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a distância média entre os íons ou moléculas da espécie absorvente diminui a ponto de que cada partícula afeta a distribuição de carga, e assim a extensão da absorção, dos seus vizinhos. Uma vez que a extensão dessa interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno causa desvios da relação linear entre a absorbância e a concentração.

Desvios instrumentais referem-se, basicamente, a: 1) fonte de radiação eletromagnética não monocromática (policromática), devido ao fato de que a absorvidade molar varia com o comprimento de onda o que implica em perda da relação linear entre a absorbância medida e a concentração do analito. Para se minimizar esse desvio é recomendado que se selecione um comprimento de onda próximo ao máximo de absorção, em que a absorvidade do analito se altera pouco com o comprimento de onda; 2) Luz espúria: é definida como a radiação eletromagnética do instrumento que está fora da banda de comprimento de onda nominal escolhida para uma determinação. Essa radiação espúria frequentemente resulta do espalhamento e reflexões das superfícies das redes, lentes ou espelhos, filtros e janelas; 3) células desiguais: se as células que contêm o analito e o branco não apresentam o mesmo caminho óptico e não são equivalentes em suas características ópticas, uma interseção vai ocorrer na curva de calibração e a equação real será $A = \epsilon bc + k$

Desvios químicos aparecem quando a espécie absorvente sofre associação, dissociação ou reação com o solvente para gerar produtos que absorvem de forma diferente do analito. Os equilíbrios típicos que dão origem a esse efeito incluem o equilíbrio monômero-dímero, equilíbrio de complexação de metal quando um ou mais agentes complexantes estão presentes, equilíbrio ácido-base e equilíbrio de associação entre o solvente e o analito.

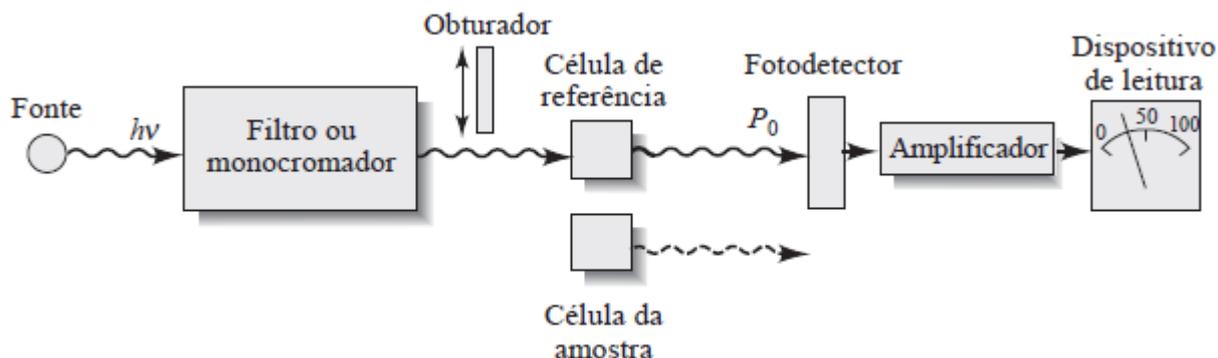
6) Para ser adequada aos estudos espectroscópicos, uma fonte deve gerar um feixe de radiação que seja suficientemente potente para permitir fácil detecção e medida. Com respeito à intensidade da emissão de radiação eletromagnética, como se classificam as fontes utilizadas em espectroscopia óptica? (explique brevemente as diferenças entre os tipos e apresente exemplos).

Padrão de resposta:

São de dois tipos: fontes contínuas, as quais emitem radiação cuja intensidade se altera lentamente em função do comprimento de onda e fontes de linhas, as quais emitem um número limitado de linhas espectrais, cada uma delas abrangendo uma região muito estreita de comprimento de onda. Como exemplos, para as fontes contínuas temos as lâmpadas de tungstênio e de deutério, e para as fontes de linhas as lâmpadas de cátodo oco e os lasers.

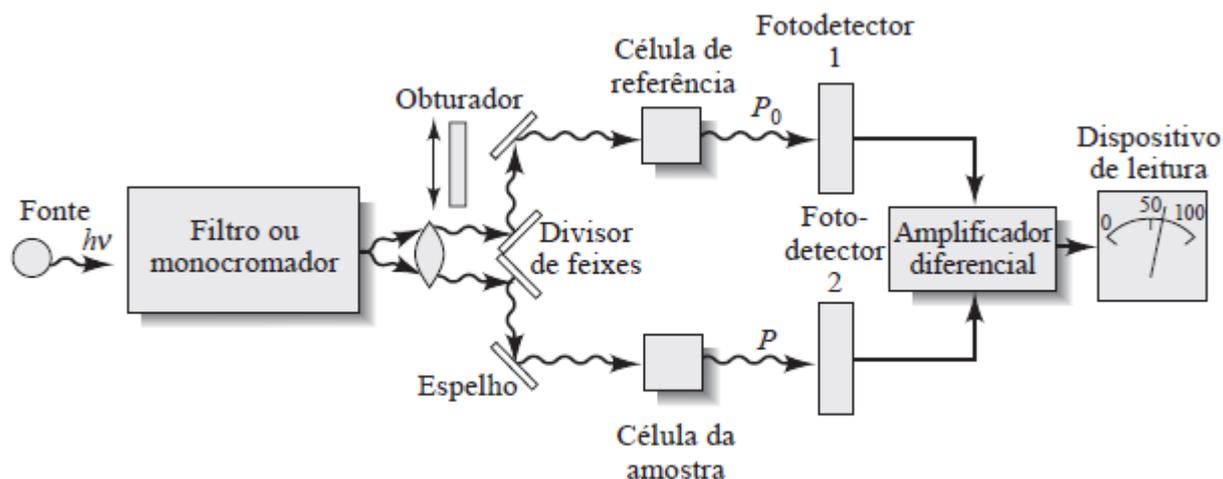
7) A figura abaixo apresenta três esquemas de instrumentos para espectrofotometria UV/Vis. Diga a que tipo de equipamento se refere cada um dos diagramas e as vantagens relativas entre eles.

Padrões de resposta:



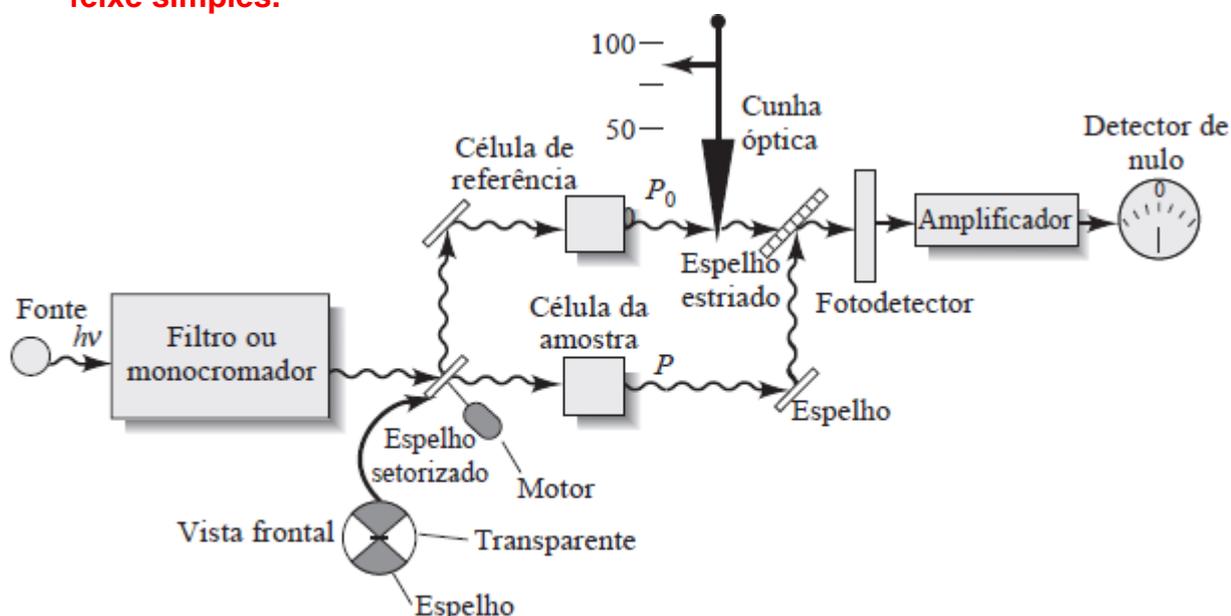
(a)

A figura (a) corresponde ao esquema de um equipamento de feixe único. Os instrumentos de feixe único são adequados para as medidas quantitativas de absorção em um único comprimento de onda. Para esta aplicação, a simplicidade do instrumento, o baixo custo e a facilidade de manutenção oferecem vantagens importantes.



(b)

O esquema (b) corresponde a de um equipamento de feixe duplo espacial. Os instrumentos de feixe duplo oferecem a vantagem de compensar qualquer flutuação na potência radiante da fonte, exceto aquelas de duração mais curta. Eles também compensam amplas variações na intensidade da fonte em função do comprimento de onda. Além disso, o desenho de duplo feixe é muito adequado para o registro contínuo de espectros de absorção. Entretanto, eles são bem mais caros que os de feixe simples.



(c)

O esquema (c) representa um equipamento de feixe duplo temporal. Nele o feixe é alternadamente enviado através das células de referência e da amostra antes de atingir um único fotodetector. É uma montagem preferida em relação ao esquema (b) devido à dificuldade técnica de casar dois detectores e por conta disso a introdução de uma fonte de erro adicional.

Instruções:

As questões (3) e (5) são obrigatórias e valem 2,75 pontos cada uma.

Das demais cinco questões, escolher três para responder, as quais vão valer 1,5 pontos cada uma.