

Assim, conforme visto acima, a determinação de isotermas para um dado sistema pode ser feita de duas maneiras diferentes através da aplicação dos métodos descritos acima e comparação das curvas obtidas a partir dos dados experimentais com aquelas correspondentes à expressões teóricas. Desta forma, é possível escolher a isoterma que melhor descreva o comportamento do sistema.

Segundo Payne²⁸, o uso do método de Parsons, apesar da vantagem de evitar os erros envolvidos na derivação para obtenção das quantidades adsorvidas, oferece algumas dificuldades na análise da adsorção de íons e também alguma sensibilidade é perdida. Já a forma diferencial é mais sensível, envolvendo, todavia, o uso de valores de Γ (ou q') obtidos através de derivação numérica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Informações relevantes sobre o processo de adsorção na interface eletrodo-solução podem ser obtidas através da derivação de uma isoterma que o descreva adequadamente. A determinação desta isoterma, através de diferentes testes, é uma das principais metas dos trabalhos relativos à adsorção sobre eletrodos, visto que as informações assim obtidas, permitem uma melhor descrição do processo de adsorção e um maior conhecimento da estrutura da interface na qual acontecem os processos eletroquímicos.

¹A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Nova York, Wiley & Sons, 1976.

²W. J. Moore, *Físico-Química*, 4ª ed., São Paulo, Edgard Blücher - EDUSP, 1976. Vol. 2, cap. 11.

³G. W. Castellan, *Físico-Química*, 2ª ed., Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1973. Vol. 1, cap. 18.

⁴D. M. Mohilner, IN: A. J. Bard, Ed., *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Nova York, Marcel Dekker, 1966. Vol. 1, p. 241-409.

⁵P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Nova York, Interscience, 1965.

⁶H. H. Bauer, P. J. Herman & P. J. Elving; IN: B. E. Conway & J. O'M. Bockris, Eds., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Nova York, Plenum Press, 1972. Vol. 7, p. 143-197.

⁷D. M. Mohilner, IN: A. J. Bard, Ed., *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Nova York, Marcel Dekker, 1966. Vol. 1, p. 243-248.

⁸K. J. Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, Nova York, Interscience, 1967.

⁹G. N. Lewis & M. Randall, Revisto por K. S. Pitzer & L. Brewer, *Thermodynamics*, Nova York, McGraw-Hill, 1961. Cap. 29.

¹⁰E. Gileadi, IN: E. Gileadi, Ed., *Electrosorption*, Nova York, Plenum Press, 1967. p. 1-18.

¹¹R. Payne, IN: J. F. Danielli, M. D. Rosenberg & D. A. Cadenhead, Eds., *Progress in Surface and Membrane Science*, Nova York, Academic Press, 1972. Vol. 6, p. 51-123.

¹²J. O'M. Bockris & A. K. N. Redy, *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Nova York, Plenum Press, 1970. Vol. 2, p. 693-695.

¹³R. Payne, IN: E. Yeager & A. J. Salkind, Eds., *Techniques of Electrochemistry*, Nova York, Interscience, 1972. Vol. 1, Cap. 2, p. 111.

¹⁴G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1972.

¹⁵A. N. Frumkin, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 152 (1964).

¹⁶B. B. Damaskin, O. A. Petrii & V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Nova York, Plenum Press, 1971.

¹⁷R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1518 (1955).

¹⁸S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 53, 335 (1974).

¹⁹R. Payne, *J. Chem. Phys.*, 42, 3371 (1965).

²⁰R. Parsons, *Rev. Pure & Appl. Chem.*, 18, 91 (1968).

²¹P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).

²²M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, 46, 131 (1942).

²³M. I. Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, 15, 296 (1941).

²⁴S. Levine, G. M. Bell & D. Calvert, *Can. J. Chem.*, 40, 518 (1961).

²⁵J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan & Muller, *Proc. Royal Soc.*, 274A, 55 (1963).

²⁶R. de Levie, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 185C (1971).

²⁷E. R. González, *Tese de Livre Docência*, IFQSC-USP, 1976.

²⁸R. Payne, IN: J. F. Danielli, M. D. Rosenberg & D. A. Cadenhead, Eds., *Progress in Surface and Membrane Science*, Nova York, Academic Press, 1972. Vol. 6, p. 63.

²⁹J. O'M. Bockris & A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Nova York, Plenum Press, 1970. Vol. 2, Cap. 7.

³⁰R. Parsons, *Proc. Royal Soc.*, 261A, 79 (1961).

³¹E. R. González, L. A. Avaca & R. C. Rocha F^o, IN: E. A. Neves & T. Rabockai, Eds., *Anais do I Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, São Paulo, 1978. p. 20-23.

³²R. C. Rocha F^o, *Dissertação de Mestrado*, IFQSC-USP, 1979.

³³T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Reading, Addison-Wesley, 1960. Cap. 7.

NOTA TÉCNICA

UMA EXPERIÊNCIA DE CINÉTICA FOTOQUÍMICA PARA O ALUNO DE GRADUAÇÃO: A FOTOBROMAÇÃO DO ÁCIDO CINÂMICO.

Marco A. De Paoli e Renato A. Jorge

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
C. P. 13100 - Campinas, SP, Brasil*

(Recebido em 15/10/79)

I. Introdução

Em geral, nas universidades brasileiras, os estudantes não têm contato com experiências de fotoquímica. Na literatura especializada encontramos um número pequeno de experiências que poderiam ser convenientemente adaptadas a um laboratório razoavelmente equipado. A adaptação da expe-

riência de fotobromação do ácido cinâmico descrita por Bazley e Wooley¹, foi bem sucedida no nosso Instituto. Neste trabalho apresentamos uma pequena introdução à fotoquímica, uma discussão detalhada da reação e da sua cinética e divulgamos uma montagem simplificada da experiência juntamente com os resultados obtidos por diferentes grupos de alunos.

A fotoquímica não é um campo recente da química mas, apesar disto, não é introduzida nos cursos de graduação. Já em 1912, Giacomo Ciamician² chamou a atenção para o potencial energético existente na luz solar: "Se a nossa civilização, suja e nervosa, baseada no carvão, fosse sucedida por uma civilização mas silenciosa, baseada na utilização da energia solar, isto não prejudicaria o progresso e a felicidade humana." Infelizmente o petróleo adiou as suas expectativas, no mínimo por 70 anos. Atualmente, no fim da "idade do petróleo", existem inúmeros projetos para a utilização da luz solar.

Para se ter uma idéia melhor da importância prática da fotoquímica, podemos mencionar os processos biológicos dependentes da luz, tais como a fotossíntese, o fenômeno da visão e o fototropismo. Na área industrial podemos citar a estabilidade de tintas e corantes com relação a luz solar e/ou artificial, a fotodegradação de polímeros ou ainda as polimerizações foto iniciadas.

Esta experiência de cinética fotoquímica é útil em um curso de graduação não apenas pela introdução de um campo novo ao aluno mas também pelo seu caráter interdisciplinar. Ela envolve a preparação do ácido cinâmico e do ferrioxalato de potássio, a preparação do actinômetro deste último, que é um composto de coordenação sensível à luz, a medida de espectros e a determinação de ferro e de bromo que são técnicas analíticas e a cinética que dá a característica físico-química à experiência.

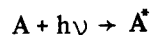
A dependência do rendimento quântico com o comprimento de onda e a inibição da reação pelo oxigênio, darão aos alunos uma maior intimidade com os processos de excitação eletrônica que ocorrem em uma reação fotoquímica.

II. Introdução à Fotoquímica

Um processo fotoquímico ocorre sob a influência da luz. Por luz entendemos a radiação essencialmente visível, o ultravioleta próximo e o infravermelho próximo. A limitação na faixa de comprimentos de onda é dada pelo tipo de excitação requerida para que ocorra uma reação. A excitação rotacional requer uma energia pequena, da ordem de 10^2 cm^{-1} (10^{-2} eV), a excitação vibracional ocorrerá em energias maiores, da ordem de 10^3 cm^{-1} (0,1 eV) e na faixa de 10^4 a 10^5 cm^{-1} (1,0 a 10 eV), a molécula será excitada eletronicamente. As reações fotoquímicas ocorrem nesta faixa de energia.

Para os objetivos da fotoquímica a luz é considerada como sendo constituída de fótons individuais de energia, $E = h\nu$, onde h é constante de Planck e ν é a frequência da luz.

A excitação de uma molécula por um fóton pode ser esquematizada como:



(A = molécula no estado fundamental, $h\nu$ = quantum de luz e A^* = molécula no estado excitado)

A molécula excitada é, sob todos os aspectos, uma nova espécie química. É importante frisar que reações fotoquímicas são somente aquelas que ocorrem a partir de um estado excitado A^* .

Utilizando-se um diagrama de níveis de energia, para uma molécula cujo estado fundamental é o singlete (S_0) e que possua orbitais não ligantes e orbitais π , os passos que poderiam ocorrer em um processo de excitação eletrônica são mostrados na Figura 1.

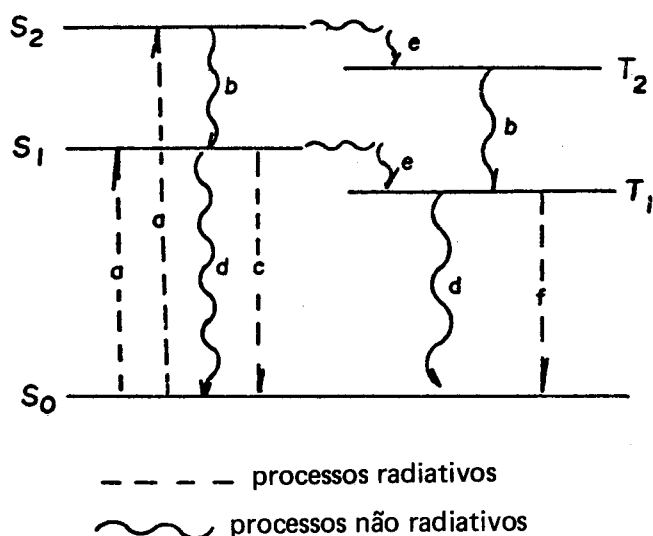


Fig. 1 - Diagrama de níveis de energia; a) absorção; b) conversão interna; c) fluorescência; d) desativação térmica; e) cruzamento intersistema; f) fosforescência.

No diagrama de níveis de energia da Figura 1, esquematizamos a absorção de uma fóton que excita a molécula para o estado excitado S_2 , ou para o estado excitado S_1 , (processo a), dependendo da energia deste fóton. As moléculas em estados excitados S_n , onde $n > 1$, tendem a se desativar por processos não radiativos muito rapidamente. Na Figura 1 o estado S_2 é desativado por meio da conversão interna $S_2 \rightarrow S_1$ (processo b).

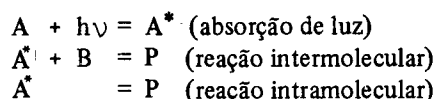
No instante em que a molécula se encontra no estado excitado S_1 , ela pode decair com emissão para o estado fundamental S_0 (processo c), processo este denominado fluorescência, ou pode se desativar não radioativamente (processo d). Como o tempo de vida do estado S_1 é relativamente longo (10^{-6} a 10^{-9} seg.), a molécula pode sofrer uma conversão sem radiação para T_1 (cruzamento intersistema), produzindo um estado triplete por excitação indireta (processo e). Caso isto ocorra, poderá ser observada a emissão de T_1 para S_0 (processo f), processo este denominado fosforescência. Ou simplesmente poderá ocorrer uma desativação sem radiação $T_1 \rightarrow S_0$ (processo f).

Como a transição triplete \rightarrow singlete é proibida pela regra de seleção de spin, o tempo de vida do estado excitado triplete é longo (10^{-3} a 10 seg.). Para que a reação fotoquímica ocorra, ou seja, a transformação do reagente no estado excitado em produto, é necessário que o tempo de reação seja menor que o tempo de vida do estado excitado envolvido. Por isto a grande maioria das reações fotoquímicas ocorrem a partir do estado triplete de energia mais baixa (T_1).

A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida pode produzir um efeito fotoquímico. A segunda lei estabelece que cada fóton ou quantum absorvi-

do ativa uma única molécula no passo inicial de excitação de uma sequência fotoquímica. Este fóton ou quantum absorvido pelo sistema tem uma certa probabilidade de popular ou o estado excitado singlete mais baixo S_1 ou o estado excitado triplete de energia mais baixa T_1 e um destes estados excitados será o ponto de partida (em solução) para a maioria dos processos fotoquímicos.

Uma reação fotoquímica apresenta um rendimento quântico. Em uma reação térmica o rendimento é a porcentagem de reagentes que se transformaram em produtos. Em um processo fotoquímico o rendimento depende essencialmente da quantidade da luz absorvida pelo sistema. Para uma reação intermolecular ou intramolecular:

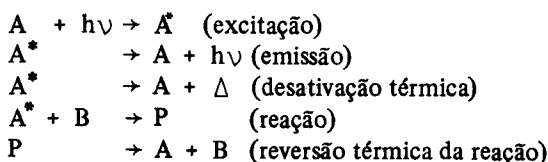


o rendimento quântico será dado pela relação quantitativa entre o número de moléculas que reagiram ou que se formaram em uma unidade de tempo e volume e o número de fótons absorvidos em uma unidade de tempo e volume, ou seja:

$$\Phi = \frac{n^\circ \text{ de moléculas reagentes (ou formadas)}}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad (1)$$

O número de moléculas que reagem ou que se formam por unidade de tempo e volume é medida por técnicas analíticas convencionais e o número de fótons absorvidos por unidade de tempo e volume pode ser medido por um actinômetro (um sistema químico ou físico de contagem de fótons). Assim, se para cada fóton absorvido apenas uma molécula sofre um processo fotoquímico, o rendimento quântico será no máximo igual a um.

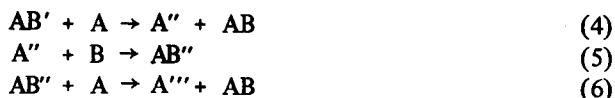
Alguns processos de dissipação de energia do estado excitado poderão reduzir o rendimento quântico da reação, por ex., as moléculas do meio reacional podem absorver fótons da mesma energia dos utilizados pelo reagente, podem ocorrer processos de desativação radiativa e/ou não radiativa:



As reações em cadeia podem elevar o rendimento total (quântico e térmico) de uma reação fotoquímica:



onde AB' representa a molécula do produto mais seu excesso de energia de $h\nu$ e o calor de reação. Este excesso de energia (E') pode provocar uma reação em cadeia:



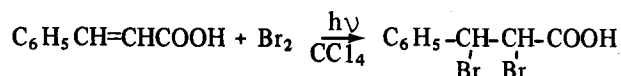
onde o apóstrofo indica que a molécula tem um excesso de energia E' e onde E'' , E''' , ... $E^{i'}$ são as energias em excesso passadas de molécula a molécula. As reações (4), (5) e (6) compõem uma reação em cadeia as quais parariam quando:

$$E^{i'} = E_{at}$$

onde E_{at} é a energia de ativação da reação. Como os produtos formados em (2) e (3) (produzidos pela reação fotoquímica) e em (4), (5) e (6) (produzidos por um excesso de energia térmica) são os mesmos, o cálculo do rendimento quântico pela equação (1) daria maior do que um. Mas não devemos esquecer que a eq. (1) foi derivada da 2.^a lei da fotoquímica; $\Phi > 1$ significa que a reação é em cadeia e uma parte dos produtos foram formados em um processo térmico e não em um processo fotoquímico.

III. A Fotobromação do Ácido Cinâmico

A fotobromação do ácido cinâmico pode ser esquematizada como:



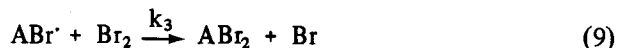
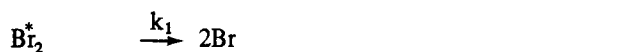
Esta reação em cadeia já foi amplamente estudada por Bazley e Wooley¹, Brown e Daniels², Bauer e Daniels⁴ a 436 nm.

Em nossa experiência usamos a luz de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 125 W, filtrada através de uma solução de sulfato de cobre e hidróxido de amônio, sendo que a luz foi selecionada no intervalo de 350 a 450 nm, conforme a Figura 2.

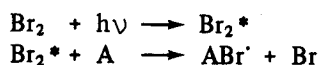
O espectro de absorção do bromo em solução de tetracloreto de carbono aparece como um contínuo por toda a região do visível. Isto significa que a dissociação do Br_2 ocorreria por irradiação em toda a faixa de comprimentos de onda do visível. Bauer e Daniels⁴ observaram que o rendimento quântico da reação é ligeiramente superior a 436 nm em relação a medidas feitas a 546 e 579 nm. A limitação para a escolha do comprimento de onda é apenas a disponibilidade de filtros já que o actinômetro de ferrioxalato pode ser usado em toda a faixa do visível¹².

A experiência ilustra a equação de velocidade para a reação, incluindo a dependência da intensidade luminosa. A concentração de oxigênio presente no meio reativo afeta os produtos finais e portanto o rendimento quântico.

Na ausência de oxigênio a reação pode ser representada pelos seguintes passos, conforme Brown e Daniels³ (A é a representação do ácido cinâmico e I a intensidade luminosa):



As reações (8) e (9) mostram a ocorrência de uma reação em cadeia. Uma outra possibilidade seria a formação de uma molécula de bromo ativada, que reagiria diretamente com o ácido cinâmico, ou seja:



e a seguir ocorreriam as reações (8) e (9).

A reação em cadeia pode ser interrompida de acordo com o seguinte esquema:

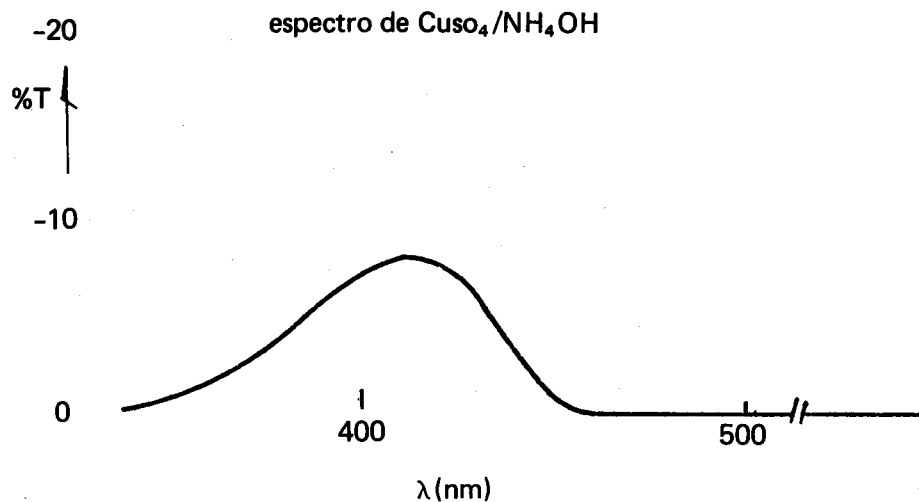
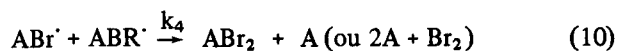


Fig. 2 - Espectro de $\text{CuSO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ utilizado como filtro químico.



Alcança-se um estado estacionário quase que imediatamente, onde a concentração de Br e de ABr' é constante:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 2I + k_2(\text{A})[\text{Br}] + k_3[\text{A Br}][\text{Br}_2] - 2k_5[\text{Br}_2]^2 - k_6[\text{ABr}][\text{Br}] \quad (13)$$

$$\frac{d(\text{ABr}')}{dt} = 0 = k_2[\text{A}][\text{Br}] - k_3[\text{ABr}][\text{Br}_2] - 2k_2[\text{ABr}] - k_6(\text{ABr})(\text{Br}) \quad (14)$$

$$\text{de (2) } -(\text{Br}) = \frac{k_3(\text{ABr})(\text{Br}_2) + 2k_4(\text{ABr})^2}{k_2(\text{A}) - k_6(\text{ABr})} \quad (15)$$

Como as reações (10) e (11) são lentas quando comparadas com (8) e (9), os termos em k_4 e em k_6 podem ser desprezados na equação (15).

$$\text{Br} \approx \frac{k_3(\text{Br}_2)(\text{ABr}')}{k_2(\text{A})} \quad (16)$$

Adicionando-se as eqs. (13) e (14):

$$2I = 2k_4(\text{ABr}')^2 + 2k_5(\text{Br})^2 + 2k_6(\text{ABr}')(\text{Br}) \quad (17)$$

Substituindo-se em (17) a eq. (16):

$$(\text{ABr}') = \left(\frac{I}{X}\right)^{1/2} \quad (18)$$

$$\text{onde } X = k_4 + k_6 \frac{k_3(\text{Br}_2)}{k_2(\text{A})} + k_5 \frac{k_3(\text{Br})^2}{k_2(\text{A})} \quad (19)$$

A velocidade de consumo do bromo será expressa por:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = I + k_3[\text{Br}_2](\text{ABr}') - k_5[\text{Br}_2] \quad (20)$$

Substituindo-se as eqs. (15) e (17) na eq. (20):

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_3[\text{Br}_2] \frac{1}{IX} + \frac{k_4 + k_6}{X} \frac{k_3[\text{Br}_2]}{k_2(\text{A})} \quad (21)$$

Como o último termo é pequeno, o mesmo pode ser desprezado. Portanto:

$$-\frac{d(\text{Br}_2)}{dt} \approx k_3(\text{Br}_2) \left(\frac{1}{IX}\right)^{1/2} = \phi \quad (22)$$

Quando a relação $(\text{Br}_2)/(\text{A})$ é pequena, o mecanismo mais eficiente para interromper a reação em cadeia é a recombinação dos radicais ABr' (reação (10)). Neste caso k_4 é o termo predominante em X e o rendimento quântico será diretamente proporcional à concentração de bromo. Quando a relação acima adquire valores intermediários a interrupção da reação em cadeia seria determinada pela reação (12). Quando a relação é grande, a recombinação dos átomos de bromo (reação (11)) é a etapa mais importante na interrupção da reação em cadeia.

Em nossa experiência a relação $(\text{Br}_2)/\text{A}$ foi de aproximadamente 0,1. O termo em X (eq. (19)) é portanto:

$$X \approx k_4$$

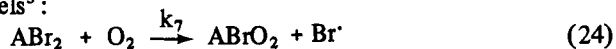
A equação de velocidade pode ser aproximada para:

$$-\frac{d(\text{Br}_2)}{dt} \approx k(\text{Br}_2)^{1,0} I^{0,5} (\text{A})^{0,0} \quad (23)$$

$$\text{onde } k = k_3/k_4^{0,5}.$$

No entanto, devido ao termo $k_6 k_3 (\text{Br}_2)/k_2 (\text{A})$, a ordem da reação em relação ao bromo será pouco menor que um e a ordem da reação em relação ao ácido cinâmico será pouco maior do que zero, o que foi observado nos resultados experimentais.

A inibição da reação pelo oxigênio, estudada por Brown e Daniels³, pode ser explicada em termos de um mecanismo de interrupção da reação em cadeia, mais eficiente do que as reações (10), (11) e (12), do tipo da formação de um radical livre bromo-peroxi. De acordo com Magee e Daniels⁵:



Atingindo um estado estacionário, a concentração de ABrO_2 , de ABr^- e de Br permaneceriam constantes e:

$$[\text{ABr}^-] = \frac{2I}{k_7[\text{O}_2]} \quad (25)$$

sendo o rendimento quântico:

$$\Phi = \frac{-d[\text{Br}_2]}{I dt} = 1 + \frac{2k_3[\text{Br}_2]}{k_7[\text{O}_2]} \quad (26)$$

o rendimento quântico é proporcional à concentração de bromo e inversamente proporcional à concentração de oxigênio, o que está de acordo com os resultados experimentais de Brown e Daniels³.

IV. Experimental

IVa) Preparação de trioxalato ferriato de potássio trihidratado - $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O composto acima pode ser preparado de acordo com Booth⁶: 20 g de sulfato férrico, 50 g de oxalato de bário e 27,3 g de oxalato de potássio monohidratado são colocados em 600 ml de água e digeridos por duas horas em um banho-maria. Filtra-se com sucção, lava-se o precipitado (BaSO_4) e o filtrado é evaporado a aproximadamente 100 ml. Os cristais verde-esmeralda de trioxalato ferriato cristalizam a frio com um rendimento de 85%. O composto pode ser recristalizado em água. Todas as operações devem ser realizadas protegendo-se o composto da luz.

IVb) Preparação do ácido cinâmico - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$

O ácido cinâmico pode ser preparado de acordo com Buckles⁷. 2,1 ml (0,02 moles) de benzaldeído, 2,0 ml de trietilamina seca e 5,0 ml de anidrido acético são refluxados por 24 horas em um balão de 200 ml, colocando-se um tubo secante de CaCl_2 no topo do condensador de refluxo. Posteriormente o balão é adaptado em um sistema de destilação por arraste a vapor. A destilação deve ser efetuada até que o destilado não fique muito turvo e então destila-se mais 50 ml. No total é destilado aproximadamente 150 ml. Mais detalhes sobre a destilação por arraste a vapor podem ser encontrados em Vogel⁸ e em Buckles⁷. No final da destilação o resíduo aquoso é transferido a um becker de 400 ml e adiciona-se água até a metade do becker. Adiciona-se 0,2 g de carvão ativo e a mistura é levada à ebulição. A solução é filtrada, acidificada a pH 5 com ácido clorídrico 6 N. Esfriando-se a solução obtem-se 1,2-1,6 g (40-53%) de ácido cinâmico, ponto de fusão 129,5-131°C. O ácido cinâmico pode ser recristalizado em água (150 ml/g).

IVc) Curva de calibração de bromo em tetracloreto de carbono

O bromo (Carlo-Erba) e o CCl_4 (Carlo-Erba) não foram previamente purificados. A solução estoque de bromo foi padronizada de acordo com Koltoff⁹. Reagiu-se bromo com iodeto de potássio (em excesso) e o iodo formado foi titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio.

As soluções de concentrações conhecidas de bromo ($0,3-1,5 \cdot 10^{-3}$ moles. l^{-1}) dão uma linha reta quando suas absorvâncias são colocadas em função da concentração ($\lambda = 468$ nm). O coeficiente de extinção molar encontrado foi $292 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

IVd) Curva de calibração de Fe(II)-ortofenantrolina

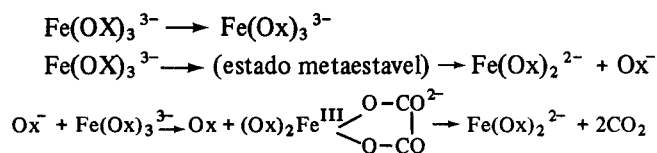
Inicialmente lavou-se a superfície do ferro metálico em ácido clorídrico diluído para a eliminar possíveis óxidos na superfície. Secou-se, pesou-se 0,1 g, dissolveu-se em 1 ml de HCl concentrado e adicionou-se ácido cítrico para garantir a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . No intervalo de concentração ($1,8-7,5 \cdot 10^{-5}$ M) as soluções de Fe(II)-ortofenantrolina dão uma linha reta quando suas absorvâncias são colocadas em função da concentração e o coeficiente de extinção molar aparente foi $1,15 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 510$ nm). O pH das soluções foi mantido constante (pH = 6) com tampão acetato de sódio-ácido acético.

IVe) Solução Utilizada como Filtro de Luz

Misturou-se CuSO_4 (aproximadamente 0,75 M) e NH_4OH (- 12 M). O espectro do filtro é apresentado na Figura 2.

IVf) Actinômetro

Quando uma solução de trioxalato ferriato de potássio é irradiada na faixa de 250-577 nm, ocorre uma redução do Fe^{3+} e uma oxidação do ion oxalato:



Balzani e Carassitti¹⁰ mostram que no intervalo de 254-577 nm o rendimento quântico do Fe^{2+} varia de 1,29 a 1,04 em H_2SO_4 0,1N.

Para o actinômetro foi utilizada uma solução 0,006 M de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em H_2SO_4 0,1N para impedir a posterior oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio do ar¹⁰. Uma alíquota de 5 ml foi fotolizada em uma cubeta de 1 cm de largura e 3 ml foram retirados, aos quais se adicionou 10 ml de tampão acetato (pH = 6), 1 ml de ortofenantrolina (1%) e completou-se o volume a 25 ml. Fez-se este mesmo procedimento para o ferrioxalato não fotolizado (branco). O rendimento quântico para o intervalo de comprimento de onda utilizado é $1,12^{10}$.

IVg) Procedimento Experimental

Inicialmente borbulhamos nitrogênio (15 minutos) no tetracloreto de carbono, na água, na solução estoque de

bromo em tetracloreto de carbono e na solução 7.10^{-3} M de ferrioxalato em ácido sulfúrico 0,1 N.

Antes da fotólise da solução do ferrioxalato fizemos um teste em branco para a mesma. Retiramos 3,0 ml desta solução e diluímos para 25,0 ml com a adição de tampão e solução de ortofenantrolina. A porcentagem de transmitância para esta solução variou entre 93 a 97% para os diversos grupos de alunos. Acertamos o 100% do espectrofotômetro e fizemos a fotólise do ferrioxalato, como descrito em Vf. A fotólise durou 40 segundos tanto no caso da radiação reduzida (com o filtro de luz) como no caso da radiação normal (sem o filtro de luz). A solução de filtro foi colocada em uma outra cubeta (com tampa) de 1 cm de espessura, entre a fonte de luz e a solução de ferrioxalato.

A fotobromação de ácido cinâmico foi realizada em soluções nas concentrações mostradas na tabela III dos resultados. As reações de fotobromação foram efetuadas nas próprias cubetas (com tampa, para evitar a evaporação do bromo, tetracloreto de carbono e entrada de oxigênio) do espectrofotômetro. De tempos em tempos se interrompia o feixe de luz e a porcentagem de transmitância era lida diretamente. Pela curva padrão obtinha-se a concentração de bromo não fotolisado. A fotólise foi realizada em uma sala escura, iluminada por uma lâmpada vermelha de 25 W.

V. Instrumental

O espectrofotômetro utilizado foi o Beckman DBG. A lâmpada utilizada na fotólise foi a HPL-N da Phillips S.A. de 125 W. Ela é encontrada nas casas comerciais, juntamente com o iniciador ("start") sem a qual a mesma não funciona. Esta lâmpada é de vapor de mercúrio e seu espectro cobre o visível e o ultravioleta. Para a nossa utilização cortamos o bulbo de vidro externo mas não foi necessário retirar o soquete da rosca pois este encaixou-se perfeitamente no aparelho de fotólise, que é esquematizado na Figura 3. Este é uma simplificação do aparelho publicado anteriormente¹¹.

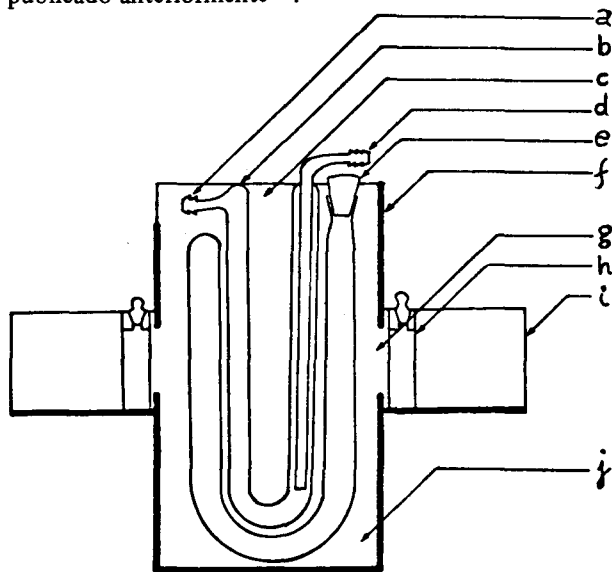


Fig. 3 - Montagem utilizada para a experiência: a) saída de água de refrigeração; b) câmara de refrigeração da lâmpada; c) cavidade para a lâmpada; d) entrada de água de refrigeração; e) câmara para a solução filtrante; f) suporte de PVC; g) janela; h) cubeta; i) suporte para a cubeta; j) espaço preenchido com espuma.

A camisa do tubo externo e o espaço entre o tubo interno e o externo podem ser utilizados para se colocar as soluções de filtro, que podem ser preparadas conforme Calvert e Pitts¹². Na camisa do tubo interno pode ser circulada água para refrigerar a lâmpada, ou ainda circular uma outra solução de filtro, se assim for necessário.

No nosso experimento utilizamos apenas uma solução como filtro, circulamos portanto água na camisa do tubo interno.

VI. Cálculos

A) Rendimento quântico e intensidade luminosa

O rendimento quântico do produto (Φ_p) formado é dado por:

$$\Phi_p = \frac{n^\circ \text{ de moléc. do prod. formado p/unid. de vol. p/unid. de tempo}}{n^\circ \text{ de fótons absorv. pelo reag. p/unid. de vol. p/unid. de tempo}}$$

ou para o caso do actinômetro de ferrioxalato:

$$\Phi_{Fe^{2+}} = \frac{n_{Fe^{2+}} \cdot N_0}{I_0^t (1 - (I/I_0)_{Fe^{3+}})} \quad (27)$$

onde:

$n_{Fe^{2+}}$ = n° de moles de Fe^{2+} formado, determinado pela curva padrão (Fe(II)-ortofenantrolina)

N_0 = n° de Avogrado

I_0^t = Intensidade luminosa da luz da lâmpada de mercúrio

t = tempo (segundos) de exposição à luz

$(1 - (I/I_0)_{Fe^{3+}})$ = fração de luz incidente absorvida pelo ferrioxalato

I/I_0 = transmitância.

A partir da eq. (27), de $\Phi_{Fe^{2+}}$ e dos resultados experimentais para $n_{Fe^{2+}}$, I/I_0 e o tempo calculou-se a intensidade luminosa (I_0^t) para a lâmpada HPL-N, que são mostradas na tabela IV dos resultados.

Uma equação análoga a (27) pode ser obtida para Φ_{Br_2} . Podemos obter então:

$$\frac{\Phi_{Br_2}}{\Phi_{Fe^{2+}}} = \frac{n_{Br_2} \cdot t_{Fe^{3+}} \cdot (1 - (I/I_0)_{Fe^{3+}})}{n_{Fe^{2+}} \cdot t_{Br_2} \cdot 1 - (I/I_0)_{Br_2}} \quad (28)$$

A partir da eq. (28), de $\Phi_{Fe^{2+}}$ e dos resultados experimentais para n_{Br_2} , $n_{Fe^{2+}}$, I/I_0 e o tempo calculou-se Φ_{Br_2} para os vários grupos de alunos, que são mostrados na tabela IV dos resultados.

B) Cálculo da ordem de reação e da constante de velocidade

A lei de velocidade para a reação de fotobromação é:

$$-\frac{d(Br_2)}{dt} = k [Br_2]^m [A]^n [I_0^t]^p \quad (29)$$

A ordem de reação para os reagentes individuais foi calculada através do método da velocidade inicial, conforme Moore¹³.

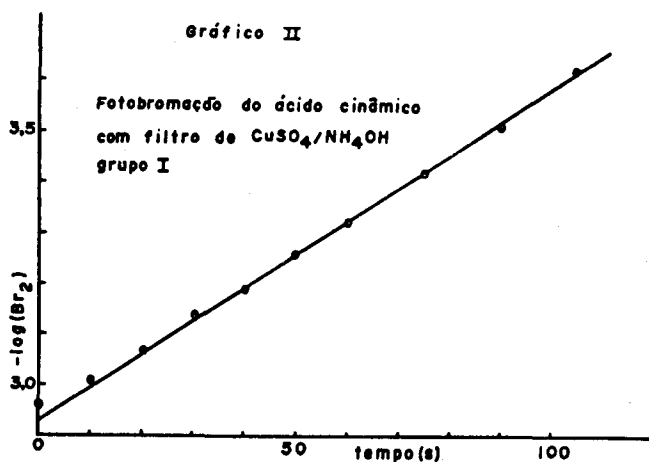
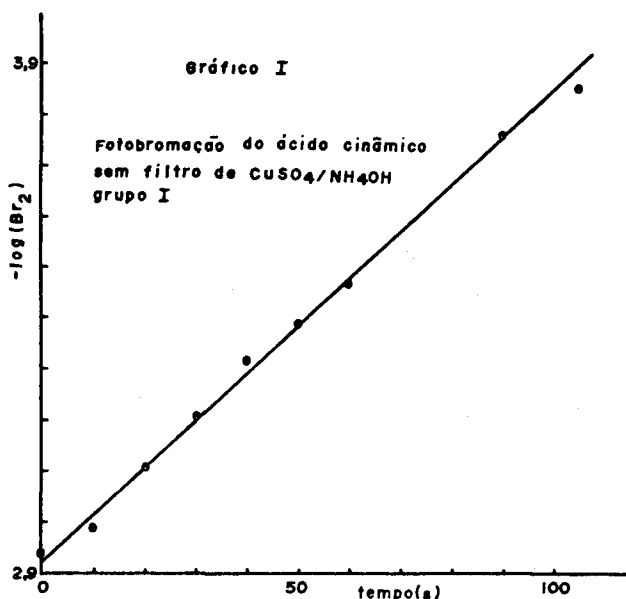
A equação integrada de (29), para $m = 1$, $n = 0$ e $p = 1/2$ é:

$$-\log(\text{Br}_2) = \frac{k't}{2,303} + \text{constante} \quad (30)$$

onde $k' = k \cdot (I_0^1)^{1/2}$.

Os gráficos I e II mostram a relação linear obtida e as tabelas IV mostra os valores de k' e k obtidos.

A inclinação da reta foi obtida pelo método dos mínimos quadrados. Para os diversos grupos de alunos o menor coeficiente de correlação foi de 0,95. Para o cálculo da ordem de reação utilizou-se um programa dos mínimos quadrados, onde se lançava os valores dos tempos iniciais (zero e cinco segundos) e se obtinha os valores de $\log(\text{Br}_2)$, velocidade inicial e a ordem da reação. Por este método obtivemos melhores resultados do que simplesmente tomando os dados experimentais iniciais da concentração de bromo e fazendo o cálculo da ordem de reação.



VII. Resultados

Para um dos grupos de alunos, denominado por grupo I, apresentamos abaixo as condições de reação e os seus resultados obtidos.

De acordo com as tabelas I, II e outros resultados apresentamos na tabela III as condições de reação para o grupo I.

Na Tabela IV apresentamos a ordem de reação, constante de velocidade, rendimento quântico e intensidade luminosa da lâmpada para os vários grupos de alunos.

t/s	0	10	20	30	40	50	60	80	90	105
A	0,34	0,29	0,23	0,18	0,14	0,12	0,10	0,08	0,05	0,04
$[\text{Br}_2] \times 10^4$ moles ℓ^{-1}	11,5	10,1	7,8	6,2	4,8	4,1	3,4	2,7	1,7	1,4

Tabela I - Reação de fotobromação do ácido cinâmico (Grupo I) $[\text{Ácido cinâmico}] = 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$
Não se utilizou filtro de $\text{CuSO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$

t/s	0	10	20	30	40	50	60	75	90	105
A	0,32	0,28	0,25	0,21	0,19	0,16	0,14	0,11	0,09	0,07
$[\text{Br}_2] \times 10^4$ moles ℓ^{-1}	10,9	9,7	8,6	7,2	6,5	5,5	4,8	3,8	3,1	2,4

Tabela II - Reação de fotobromação do ácido cinâmico (Grupo I) $[\text{Ácido cinâmico}] = 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$
Utilizou-se filtro de $\text{CuSO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$

$[\text{Br}_2] / \text{mol.l}^{-1}$ $\times 10^4$	$[\text{A}]^* / \text{mol.l}^{-1}$ $\times 10^3$	Condições de reação	Veloc. reação/ $1 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\times 10^5$
11,5	13,0	sem filtro	1,4
11,3	7,5	sem filtro	1,3
7,5	7,5	sem filtro	0,9
10,9	13,0	sem filtro	1,2

* $[\text{A}] = [\text{Ácido cinâmico}]$..

Tabela III - Condições de reações (Grupo I).

VIII. Discussão

Pela tabela IV notamos que à exceção do rendimento quântico do bromo (Φ_{Br_2}), todos os demais parâmetros obtidos pelos diversos grupos de alunos apresentaram boa concordância entre si. A precisão dos valores das ordens de reação medias para os vários grupos de alunos é de aproximadamente 4% e estão em concordância com o trabalho publicado por Brown e Daniels³ e muito próximas da lei de velocidade:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{Br}_2]^{1,0} [\text{A}]^{0,0} [I_0^1]^{0,5}$$

Grupo	Ordem de reação			k'/s ⁻¹ x 10 ²		k/fótons.s ^{-1/2} x 10 ¹⁰		Φ _{Br₂}	I ₀ ⁱ /fótons.s ⁻¹ x 10 ⁻¹⁵	
	Nº	Br ₂	A*	I ₀ ⁱ	sem filtro	com filtro	sem filtro		com filtro	sem filtro
I	0,9	0,04	0,45	2	1,5	3,7	3,2	63,4	2,9	2,0
II	1,3	0,08	0,60	2,4	2,0	5,1	5,0	111,3	2,3	1,6
III	0,9	0,05	0,40	2,3	1,8	5,0	4,6	85,0	2,1	1,5
IV	0,9	0,1	0,55	1,7	1,5	3,1	3,4	52,5	3,0	2,0
V	1,1	0,08	0,42	1,5	1,3	2,4	2,6	30,9	4,0	2,5
Média	1,0	0,07	0,48	2,0	1,6	3,9	3,8	—	2,9	1,9

* |A| = |Ácido cinâmico|.

Tabela IV - Resultados para os vários grupos de alunos.

Os valores de k' evidentemente dependem da intensidade luminosa (I₀ⁱ, vide eq. 5) e notamos que k' utilizando-se o filtro de luz é sempre menor do que sem filtro para determinado grupo de alunos, o que mostra também a coerência das medidas experimentais. Os valores de k, que não têm significado físico, pois sem a luz a reação não deve ocorrer (k seria independente de I₀ⁱ), foram calculados apenas para comprovar a precisão das medidas. Como notamos pela tabela IV estes valores apresentam ótima concordância entre si e os valores médios diferem em apenas 3%.

Os valores dos rendimentos quânticos para o bromo apresentam grande discordância devido as diferentes concentrações de oxigênio presente nas reações para os diversos grupos de alunos. A tabela V abaixo mostra os resultados de Brown e Daniels³, variando-se a concentração de oxigênio:

O ₂ /mmoles.l ⁻¹	0 ^a	0 ^b	0,8	1,8	3,4	5,3
Φ _{Br₂}	180	155	50	20	20	15

a = 5 ciclos de degaseamento
b = adição de ácido perbenzoico para testar o efeito de peróxidos
|Br₂| = 2,0 milimoles. litro⁻¹.

Tabela V - Variação em Φ_{Br₂} variando-se a |O₂| (Brown e Daniels³).

NOTA TÉCNICA

MECANISMO DE POSICIONAMENTO ANGULAR PARA ALTO VÁCUO

Eduardo M. A. Peixoto, Ione Iga*, Lee Mu-Tao*, Carlos Leal

*Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental
C. P. 20.780, Universidade de São Paulo, S.P., Brasil*

**Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 676, São Carlos, CEP 13560, São Paulo, Brasil*

(Recebido em 23/11/79)

Em pesquisas que envolvem trabalhos em ambiente de alto-vácuo é frequente a necessidade de um mecanismo que permita manipular externamente os elementos do arranjo experimental.

Comparando-se as tabelas IV e V realmente notamos que a diferença entre os valores de Φ_{Br₂} para os grupos é devida à presença de oxigênio.

- M. R. F. Bazley e G. R. Woolley, *J. Chem. Educ.*, **54**, 771 (1977).
- G. Ciamician, "The Photochemistry of the Future", conferência apresentada no International Congress of Applied Chemistry, N. York, setembro de 1912.
- R. F. Brown e F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2820 (1940).
- W. H. Bauer e F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 378 (1934).
- J. L. Magee e F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2825 (1940).
- H. S. Booth (ed), "Inorganic Syntheses", vol. 1, McGraw-Hill Book Company, N. York, 1939.
- R. E. Buckles, *J. Chem. Educ.*, **27**, 210 (1950).
- A. I. Vogel, "Química Orgânica", vol. 1, tradução da 3ª ed. americana. Ao Livro Técnico S.A., RJ, 1971.
- I. M. Kolthoff e E. B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3ª ed., MacMillan Company, N. York, 1962.
- V. Balzani e V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, London, 1970.
- M. A. De Paoli e C. F. Rodrigues, *Química Nova*, **1**, 16 (1978).
- J. G. Calvert e J. N. Pitts Jr., "Photochemistry", John Wiley, N. York, 1966.
- W. J. Moore, "FísicoQuímica", tradução da edição americana, Ao Livro Técnico S. A., RJ, 1968.

No estudo de interação de elétrons com alvos atômicos e ou moleculares em fase gasosa, pela técnica de feixes cruzados¹, temos 3 elementos principais: o bico injetor de amostra, que produz o feixe gasoso; o canhão de elétrons,