

ENSINANDO FÍSICO- QUÍMICA NA PRÁTICA:

EXPERIMENTOS DE GRADUAÇÃO



Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico-Química

Ensinando Físico-Química na Prática:

Experimentos de Graduação

Carla Cristina Schmitt Cavalheiro, Artur de Jesus
Motheo, Edson Antonio Ticianelli, Gabriela Costa
Rodrigues e Júnio Augusto Rodrigues Pasqual

São Carlos, 2023



Este trabalho está licenciado sob **Creative Commons Attribution 4.0 International**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

REITOR

Carlos Gilberto Carlotti Junior

VICE-REITORA

Maria Arminda do Nascimento

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DIRETOR

Hamilton Varela

VICE-DIRETOR

Carlos Alberto Montanari

Ficha catalográfica elaborada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca e Informação do IQSC/USP

E76 Ensinando físico-química na prática: experimentos de graduação / Carla Cristina Schmitt Cavalheiro, Artur de Jesus Motheo, Edson Antonio Ticianelli, Gabriela Costa Rodrigues, Júnio Augusto Rodrigues Pasqual. São Carlos: IQSC, 2023.
71 p.

DOI: 10.11606/9786587156101

ISBN: 978-65-87156-10-1

1. Físico-química. 2. Laboratório. 3. Experimentos.
I. Cavalheiro, Carla Cristina Schmitt. II. Motheo, Artur de Jesus. III. Ticianelli, Edson Antonio. IV. Rodrigues, Gabriela Costa. V. Pasqual, Júnio Augusto Rodrigues. VI. Título.

CDD 540

“Está autorizada a reprodução parcial ou total desta obra para fins acadêmicos, desde que citada a fonte. Proibido uso com fins comerciais”.

Colaboradores

Antonio Rafael de Oliveira e Reinaldo Hamaguchi

ÍNDICE

- PRÁTICA 1 - Calor de Reações e de Dissolução
- PRÁTICA 2 - Propriedades Molares Parciais das Soluções
- PRÁTICA 3 - Diagrama Sólido-Líquido
- PRÁTICA 4 - Equilíbrio Líquido-Líquido
- PRÁTICA 5 - Tensão Superficial
- PRÁTICA 6 - Adsorção em Solução
- PRÁTICA 7 - Produto de Solubilidade
- PRÁTICA 8 - Coeficientes de Atividade
- PRÁTICA 9 - Voltametria Cíclica: Estudo de Processos Superficiais e Difusionais. Síntese Eletroquímica e Comportamento Redox da Polianilina
- PRÁTICA 10 - Eletrólise da água. A Reação de Desprendimento de Hidrogênio

APRESENTAÇÃO

Na década de 1990, os professores Artur de Jesus Motheo e Edson A. Ticianelli elaboraram uma apostila denominada “Laboratório de Físico-Química” contendo diversas práticas, para serem aplicadas na disciplina de Laboratório de Físico Química ministrada no IQSC/USP, para os alunos do curso de Bacharelado em Química.

Em 2023, estamos lançando uma nova edição, revisando a forma de apresentação das práticas, mas mantendo a proposta inicial. Algumas práticas foram suprimidas dessa edição porque já não são mais adequadas às novas realidades didáticas e às questões ambientais e de geração de resíduos.

Foram adicionados questionários denominados de pré-práticas e pós-práticas. No primeiro caso, os questionários visam à revisão da teoria e às questões básicas para o estudante desenvolver a prática. No segundo caso, buscou-se direcionar o estudante no tratamento dos dados, para atingir os objetivos didáticos envolvidos em cada experimento.

Bons estudos!

Os autores.

PRÁTICA 1

CALORES DE REAÇÃO E DE DISSOLUÇÃO

OBJETIVOS

Determinação do calor de neutralização de ácidos fortes e fracos, do calor de precipitação de um sal pouco solúvel e do calor de dissolução do ácido benzóico.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Todos os processos químicos e físicos não envolvem somente transformações materiais (reações químicas) ou mudanças de estado físico, mas também são acompanhados por variações energéticas. Um dos objetivos da calorimetria é justamente medir as variações energéticas que acompanham os processos químicos e físicos.

Um caso especial muito importante é o estudo das variações energéticas que acompanham os processos que ocorrem a pressão constante, por exemplo, reações químicas realizadas em recipientes abertos, neste caso a equação para a primeira lei da termodinâmica fica sendo:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.1)$$

na qual, Q_p é o calor trocado entre o sistema e o meio ambiente, ΔU é a variação da energia interna do sistema, $p\Delta V$ é o trabalho efetuado na transformação. À pressão constante $Q_p = \Delta H =$ variação de entalpia do sistema, que pode ser avaliada através de experimentos calorimétricos.

A medida direta dos calores envolvidos nas reações químicas é um campo da calorimetria que tem recebido pouca atenção. A principal razão é que muitas reações ocorrem sob condições que estão fora do alcance das medidas calorimétricas diretas, por exemplo, é impossível fazer uma medida calorimétrica de uma reação que não se completa dentro de alguns minutos ou não são obtidos resultados significativos no caso de processos que são complicados por

reações paralelas. Contudo, há diversos tipos de reações que são suscetíveis de observação calorimétrica direta, por exemplo, as reações de neutralização e muitas reações iônicas de precipitação.

Calor de Neutralização e Precipitação

As soluções diluídas de ácidos fortes ou de bases fortes podem ser consideradas completamente dissociadas em seus íons. Adicionalmente, o sal formado a partir de um ácido forte e uma base forte também estará completamente dissociado em solução diluída. Assim, o calor liberado na neutralização de ácidos fortes (HX) por bases fortes (MOH), quando suficientemente diluídos, corresponde ao calor de formação da água líquida a partir dos íons hidrogênios e hidroxila, ou seja, a equação completa será:

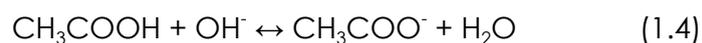


podendo ser reduzida a:

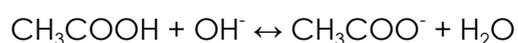


À medida que os reagentes são diluídos, o calor de neutralização se aproxima de um valor limite igual a -13,4 Kcal/mol. Neste caso, o calor liberado é independente da natureza do ânion do ácido e do cátion da base. Isto não será verdadeiro se o ácido ou a base não estiverem completamente ionizados, porque o calor de neutralização irá diferir do valor teórico dado acima devido à quantidade de calor necessária para completar a ionização.

O ácido acético está parcialmente ionizado em solução e a sua neutralização pelo hidróxido de sódio pode ser expressa como:



ou, considerando o processo em duas etapas:

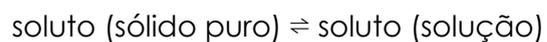


O calor de neutralização neste caso é o calor de formação da água a partir dos íons hidrogênio e hidroxila menos a energia requerida para dissociar as moléculas de ácido acético não ionizadas. Estes calores de neutralização podem ser todos determinados por medidas calorimétricas simples, com um erro não maior que 2%.

O calor de precipitação de sais pouco solúveis também pode ser facilmente determinado, uma vez que se trata de uma reação que praticamente se completa de forma muito rápida.

Calor de Dissolução

Será estudado o equilíbrio entre o soluto na solução e o soluto sólido puro:



Nesta condição a solução encontra-se saturada, com respeito ao soluto. A condição de equilíbrio requer que o potencial químico do soluto (μ_2) seja o mesmo em ambas as fases, isto é,

$$\mu_2 (\text{sólido}, T, p) = \mu_2 (X_2, T, p) \quad (1.7)$$

na qual, X_2 é a fração molar do soluto na solução saturada, e é portanto, a solubilidade do soluto (S) expressa em termos de fração molar. Se a solução for ideal, pode-se utilizar a seguinte relação:

$$\mu_2 (X_2, T, p) = \mu_2 (S, T, p) = \mu_2^0(T, p) + RT \ln S \quad (1.8)$$

na qual, μ_2^0 é o potencial químico do soluto líquido puro.

Rearranjando a Eq. (1.8), a seguinte expressão para a solubilidade é obtida:

$$\ln S = \frac{-\mu_2^0(T, p) + \mu_2(\text{sólido}, T, p)}{RT} \quad (1.9)$$

Como $\mu_2^0(T, p)$ é o potencial químico do soluto líquido puro, $\mu_2^0(T, p) - \mu_2(\text{sólido}, T, p) = \Delta G_{\text{dissol}}$, na qual ΔG_{dissol} é a energia livre molar de dissolução do soluto em saturação, a Eq. (1.9) pode

ser reescrita na forma:

$$\ln S = \frac{-\Delta G_{dissol.}}{RT} \quad (1.10)$$

A forma diferencial da Eq. (1.10), sendo mantida a pressão constante é:

$$\partial(\ln S)_p = - \frac{1}{R} \frac{\partial(-\Delta G_{dissol.})}{T} \quad (1.11)$$

dividindo ambos os membros da Eq (1.11) por ∂T :

$$\frac{\partial(\ln S)_p}{\partial T} = - \frac{1}{R} \frac{\partial(-\Delta G_{dissol.}/T)}{T} \quad (1.12)$$

Mediante a equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial(-\Delta G_{dissol.}/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (1.13)$$

a Eq. (1.12) se modifica para:

$$\frac{\partial(\ln S)}{\partial T} = - \frac{\Delta H_{dissol.}}{RT^2} \quad (1.14a)$$

ou de forma equivalente para:

$$\frac{\partial(\ln S)}{\partial(1/T)} = - \frac{\Delta H_{dissol.}}{R} \quad (1.14b)$$

na qual, $\Delta H_{dissol.}$ é a variação de entalpia envolvida na dissolução de um soluto para formar uma solução saturada, ou:

$$d(\ln S) = \frac{\Delta H_{dissol.}}{R} \frac{dT}{T^2}, \quad p = \text{constante.} \quad (1.15)$$

Supondo que $\Delta H_{dissol.}$ é constante entre as temperaturas T_1 e T_2 é, a Eq. (1.15) pode ser facilmente integrada entre estes limites, ou seja:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H_{dissol.}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.16)$$

na qual, S_1 é a solubilidade do soluto na temperatura absoluta T_1 e S_2 é a solubilidade do soluto em T_2 .

Se a solubilidade de uma substância é determinada em duas temperaturas diferentes, o seu calor de dissolução ($\Delta H_{dissol.}$) pode ser calculado pela aplicação da Eq. (1.16). Um resultado mais preciso pode ser obtido se a solubilidade for determinada em várias temperaturas diferentes. Assim, $\Delta H_{dissol.}$ pode ser obtido da inclinação de um gráfico de $\log S$ vs $1/T$, conforme Eq. (1.14b).

MATERIAIS E REAGENTES

- Calorímetro composto por frasco de Dewar, termômetro e agitador;
- 1 béquer de 600 mL;
- 1 béquer de 1000 mL;
- 8 erlenmeyers;
- 1 proveta de 100 mL;
- 1 proveta de 200 mL;
- 2 pesa-filtros;
- 2 balões volumétrico de 250 mL;
- 4 balões volumétrico de 200 mL;
- 1 balão volumétrico de 50 mL;
- 1 bureta de 50 mL;
- 1 pipeta volumétrica de 15 mL;
- 1 pipeta volumétrica de 25 mL;
- 2 pipetas volumétrica de 10 mL;
- 2 termômetros;
- 1 Cronômetro;
- 1 bastão de vidro;
- 1 balão volumétrico de 1000 mL;
- Termostato.

Reagente e soluções

- 1 litro de solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹;
- 500 mL de solução HCl 0,5 mol.L⁻¹;
- 500 mL de solução de ácido acético 0,5 mol.L⁻¹;
- KI
- Pb(NO₃)₂;
- Hidróxido de sódio p.a.;
- Ácido benzóico p.a.;
- Fenolftaleína;
- Ácido oxálico ou oxalato de sódio p.a.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Procedimento para determinação do equivalente em água do calorímetro

Colocar no calorímetro 150 mL de água destilada à temperatura ambiente. Agitar moderadamente e iniciar rapidamente o registro da temperatura do sistema a cada 20 segundos até que a mesma se mantenha constante. Com uma proveta previamente aquecida tomar uma amostra de 150 mL de água destilada aquecida e de temperatura rigorosamente conhecida e cerca de 6 °C acima da temperatura ambiente e então rapidamente adicioná-la no calorímetro. Fazer a leitura da temperatura da amostra de água morna anotando a temperatura a cada 10 segundos, até que a mesma permaneça constante; repetir o procedimento pelo menos duas vezes.

2. Determinação do calor de neutralização usando os ácidos clorídrico e acético e a base hidróxido de sódio.

Adicionar no calorímetro 150 mL de solução 0,5 mol.L⁻¹ de NaOH padronizada. Agitar a solução moderadamente e registrar a temperatura a cada 20 segundos até que o equilíbrio térmico seja atingido. Adicionar 150 mL de solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, com temperatura igual a da solução contida no calorímetro. Agitar e iniciar rapidamente a leitura da temperatura dessa mistura, anotando-a em intervalos de 10 segundos até que permaneça constante, ou diminua lentamente. Repetir este procedimento pelo menos mais uma vez.

Substituir a solução de ácido clorídrico pela de ácido acético e repetir o procedimento anterior duas vezes.

3. Calor de Dissolução do Ácido Benzóico

Colocar 2 g de ácido benzóico (p.a.) em um dos Erlenmeyer. Adicionar 100 mL de água destilada e quente, em torno de 70 °C. Mergulhar o Erlenmeyer com a solução no termostato a 25 °C. Aguardar até que o equilíbrio térmico seja atingido (o tempo é da ordem de 10 minutos, se a solução for agitada periodicamente). Deixar o sólido repousar. Pipetar 25 mL do sobrenadante (esta operação deve ser rápida; não permitir a ingressão voluntária de partículas sólidas dentro da pipeta; para prevenir a cristalização do ácido no interior da

pipeta, esta deve estar numa temperatura ligeiramente acima da temperatura da solução). Transferir a amostra a outro Erlenmeyer (qualquer ácido benzóico cristalizado dentro da pipeta deve ser levado para dentro do Erlenmeyer com água quente). Titular a amostra com uma solução padronizada de hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (padronizar a solução de hidróxido com ácido oxálico ou oxalato de sódio). Utilizar a fenolftaleína como indicador.

Repetir o procedimento anterior com o termostato a 35, 45 e 55 °C. As amostras das soluções de ácido benzóico a altas temperaturas (45 e 55 °C) devem ser tituladas com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Se houver tempo faça pelo menos duas determinações em cada temperatura.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual é um dos objetivos da calorimetria?
- **Questão 2.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “O calor liberado na neutralização de ácidos fortes (HX) por bases fortes (MOH), quando suficientemente diluídos, corresponde ao calor de formação da água líquida a partir dos íons hidrogênio e hidroxila.”
- **Questão 3.** Dê dois exemplos de reações susceptíveis de observação calorimétrica direta.
- **Questão 4.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “O ácido acético está parcialmente ionizado em solução.”
- **Questão 5.** Como podemos definir calor de neutralização para a reação entre o ácido acético e o hidróxido de sódio?
- **Questão 6.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “O calor de dissolução pode ser calculado se conseguirmos determinar a solubilidade do soluto em função de duas temperaturas. Um resultado mais preciso pode ser obtido se a solubilidade for determinada em várias temperaturas diferentes. Assim, o calor de dissolução pode ser obtido da inclinação da reta de um gráfico de $\log S$ vs $1/T$ (sendo S a solubilidade e T a temperatura absoluta).”

- **Questão 7.** No procedimento para determinação do equivalente em água do calorímetro você deverá fazer a leitura da temperatura da amostra de água morna anotando a temperatura. Qual é o intervalo de tempo que você irá utilizar até que a temperatura permaneça constante?
- **Questão 8.** Quais serão os ácidos utilizados na determinação do calor de neutralização que será utilizado no experimento 2 da prática?
- **Questão 9.** Quais serão as temperaturas utilizadas para determinação do calor de dissolução do ácido benzóico?

Pós prática

- **Questão 1.** De acordo com a Equação 1.17, no equilíbrio, a quantidade de calor que a água inicialmente adicionada ao calorímetro recebeu da água previamente aquecida até o sistema entrar em equilíbrio deve ser o mesmo. Para seus cálculos, esse efeito foi observado? Quais dos motivos abaixo podem ser considerados numa situação em que essas quantidades de calor não forem iguais?
 - a) A temperatura de aquecimento utilizada deveria ser acima da temperatura de ebulição da água.
 - b) O sistema perdeu calor para outros componentes externos aos elementos que fazem parte dele (água a temperatura ambiente, água aquecida e calorímetro).
 - c) O experimento deveria ser realizado sem que o equilíbrio térmico fosse alcançado.
 - d) A estabilização da temperatura da primeira água adicionada no calorímetro deveria ter sido mantida por 20 minutos antes da adição da água aquecida.
- **Questão 2.** Por que a reação entre HCl e NaOH pode ser considerada uma reação completa e com isso ser utilizada para calcular o calor de precipitação?
 - a) Porque ocorre entre sais e uma base forte e assim é possível verificar a partir de qual quantidade de calor observa-se a formação de precipitado devido a saturação da solução.

b) Porque ocorre entre um ácido forte e base forte e assim resulta em uma reação parcialmente completa com a formação de água de modo a poder-se correlacionar essa formação com a quantidade de calor de saturação.

c) Porque ocorre entre um ácido forte e uma base forte e assim é possível verificar a partir de qual quantidade de calor observa-se a formação de precipitado devido a saturação da solução.

- **Questão 3.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Na dissolução do ácido acético em solução, ocorre a ionização de forma que a medida que quantidade de íons presente em solução aumenta, mais próximo o valor de calor de neutralização se encontra do valor teórico. Por se tratar de um ácido fraco, o calor liberado durante a neutralização é dado pela soma entre o calor de dissolução do hidróxido de sódio e de formação da molécula de água."

- **Questão 4.** Na diluição do ácido benzóico foi possível observar que, com o aumento da temperatura, uma quantidade de NaOH de maior concentração foi utilizada (0,05 mol/L para 25 e 35 °C e 0,1 mol/L para 45 e 55 °C). Por que essa mudança na concentração da base foi necessária? Tendo como base os valores de solubilidades encontrados para cada temperatura, qual foi o comportamento observado com relação à variação da temperatura e variação da solubilidade?

- **Questão 5.** O calor cedido pela água morna deve ser igual ao calor recebido pela água fria e pelo calorímetro. Para uma mistura, pode ser aplicada a seguinte equação:

$$m_{H_2O}^q \cdot c_{H_2O} \cdot |\Delta T^q| = W |\Delta T^f| + m_{H_2O}^f \cdot c_{H_2O} \cdot |\Delta T^f| \quad (1.17)$$

na qual, m_{H_2O} se refere às massas de água quente (q) e fria (f), c_{H_2O} é o calor específico da água na temperatura adequada, W é o equivalente em água do calorímetro e $|\Delta T^q|$ e $|\Delta T^f|$ são as variações de temperatura da água quente e fria (em módulo), respectivamente. Utilizando a Equação 1.17, calcule o equivalente em água (W) do calorímetro.

- **Questão 6.** Supondo que a massa total da solução é 300 g e

que o calor específico da solução é unitário, então o calor liberado pela mistura do ácido com a base será igual a:

$$300.\Delta T + W.\Delta T = Q_{(cal)} \quad (1.18)$$

$$\Delta H = \frac{Q}{n_{(moles\ de\ base)}} \text{ cal/mol} \quad (1.19)$$

O calor de precipitação é calculado de maneira semelhante, portanto calcule o calor liberado pela solução (Q) e o calor de precipitação (ΔH) para a solução com ácido clorídrico e para a solução com ácido acético (usar a média das temperaturas medidas das soluções de cada ácido).

- **Questão 7.** Supondo que as densidades das soluções nas diferentes temperaturas são unitárias, a solubilidade do ácido benzóico, em gramas por 100 g de água, pode ser calculada em cada temperatura. O calor de dissolução deste ácido pode então ser calculado da inclinação do gráfico $\log S$ vs. $1/T$, com T em Kelvin, utilizando-se a Equação (1.13b). Calcule a solubilidade do ácido benzóico em cada temperatura (25, 35, 45 e 55 °C) e o calor de dissolução deste ácido a partir da inclinação do gráfico $\log S$ vs $1/T$.

PRÁTICA 2

PROPRIEDADES MOLARES PARCIAIS DAS SOLUÇÕES

OBJETIVOS

Determinação exata da densidade de líquidos e tratamento matemático preciso das propriedades das soluções.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O estudo quantitativo das soluções progrediu consideravelmente com a introdução do conceito de quantidades molar parciais. Uma propriedade de uma solução, por exemplo, o volume de uma mistura álcool e água, varia continuamente à medida que se modifica sua composição. Uma propriedade molar parcial de um componente de uma solução deve ser definida de forma que represente qualquer propriedade extensiva de uma solução binária, a temperatura e pressão constante. Então, será uma função das duas variáveis independentes n_1 e n_2 , as quais representam os números de moles dos dois componentes presentes. A propriedade molar parcial do componente 1 é definida com a relação:

$$\bar{Y}_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad (2.1a)$$

e, analogamente, para o componente 2,

$$\bar{Y}_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (2.1b)$$

A quantidade molar parcial pode ser representada com uma barra sobre a letra que representa a propriedade e, por um número, que indica a qual componente se refere o valor. Matematicamente pode ser mostrado que:

$$Y(n_1, n_2) = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 \quad (T \text{ e } p \text{ constantes}) \quad (2.2)$$

e no caso do volume da solução, a Eq. 2.2 fornece diretamente:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (T \text{ e } p \text{ constantes}) \quad (2.3)$$

na qual,

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad \text{e} \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p}$$

são os volumes molares parciais dos componentes 1 e 2 de uma solução binária e V é o volume total desta solução.

Os volumes molares parciais \bar{V}_1 e \bar{V}_2 podem ser avaliados a partir das medidas de densidade das soluções. Métodos gráficos podem ser utilizados no tratamento dos dados, sendo que aqueles que envolvem o volume molar aparente ϕ_v são mais apropriados para soluções binárias.

O volume molar aparente se define com a relação:

$$\phi_v = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^0}{n_2}, \quad (T \text{ e } p \text{ constantes}) \quad (2.4)$$

na qual, V é o volume da solução que contém n_1 moles do componente 1, n_2 moles do componente 2, \bar{V}_1^0 é o volume molar do componente 1 a T e p dadas (em soluções ideais $\bar{V}_1^0 = \bar{V}_1$). Sendo,

$$V = n_2 \phi_v + n_1 \bar{V}_1^0, \quad (2.5)$$

pode ser escrito que:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} = \phi_v + n_2 \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (2.6)$$

e

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} \right) = \frac{1}{n_1} \left[n_1 \bar{V}_1^0 - n_2 \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \right] \quad (2.7)$$

Em termos da densidade medida experimentalmente e dos pesos moleculares M_1 e M_2 dos dois componentes, a Equação (2.4) toma a forma:

$$\phi_v = \frac{1}{n_2} \left(\frac{n_1 M_1 - n_2 M_2}{\rho} - n_1 \bar{V}_1^0 \right) \quad (2.8)$$

Quando é utilizada a escala de concentração molar, $n_2 = m$ (molalidade) e n_1 é igual ao número de moles do componente 1 (solvente) contidos em 1000 gramas deste componente. Assim, a Equação. 2.8 pode ser reescrita como:

$$\phi_v = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + mM_2}{\rho} - \frac{1000}{\rho_1} \right) = \frac{1000}{m\rho\rho_1} (\rho_1 - \rho) + \frac{M_2}{\rho} \quad (2.9)$$

na qual, ρ_1 é a densidade do componente puro, ρ é a densidade da solução de molalidade m (do componente 2) que tem peso molecular M_2 .

MATERIAIS E REAGENTES

- Picnômetros;
- Banho termostático;
- Álcool etílico p.a.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema etanol - água proporciona um exemplo de comportamento não ideal e é particularmente interessante na região de 0 a 15 moles por cento de etanol. O sistema cloreto de sódio - água também não apresenta um comportamento ideal sendo um exemplo de sistema iônico.

1. Calibração do volume do picnômetro

O picnômetro deve ser secado previamente de forma cuidadosa, pesado em balança analítica e então preenchido com água destilada e colocado no termostato durante 10 a 15 minutos. A diferença de peso e o valor da densidade da água a 25 °C fornece o valor de calibração do volume do picnômetro. Este procedimento deve ser repetido pelo menos mais duas vezes e deve ser considerado o valor médio das duas vezes.

2. Determinação da densidade das soluções

Preparar soluções que contenham aproximadamente:

- a)** 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 moles de etanol em 100 moles de água (pesar o etanol e a água).

A densidade de cada solução deve ser determinada exatamente a 25 °C. Determinar as densidades das soluções em questão, usando o procedimento análogo ao de calibração do picnômetro. As pesagens são efetuadas nos picnômetros calibrados anteriormente, tomando precauções para impedir a evaporação dos componentes voláteis. Os

volumes totais a serem utilizados nos cálculos dependem do volume do picnômetro a ser utilizado. Se as medidas não forem efetuadas com alta precisão, os resultados poderão não ser confiáveis.

Para minimizar os erros é preparada uma quantidade suficiente para três determinações. Normalmente são utilizados dois picnômetros, pois enquanto um está sendo pesado o outro está no termostato.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual é o objetivo da prática de propriedades molares parciais das soluções?
- **Questão 2.** Considerando o conceito de quantidades molar parciais, como deve ser definida uma propriedade molar parcial de um componente de uma solução?
- **Questão 3.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Matematicamente, pode ser mostrado que o volume total de uma solução com dois componentes é a soma dos volumes dos componentes 1 e 2."
- **Questão 4.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Métodos gráficos podem ser utilizados no tratamento dos dados, sendo que aqueles que envolvem o volume molar aparente ϕ_v são mais apropriados para soluções binárias."
- **Questão 5.** Qual, ou quais, sistemas são um exemplo de comportamento não ideal?
- **Questão 6.** Como é fornecido o valor de calibração do volume de um picnômetro?
- **Questão 7.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "O picnômetro deve ser preenchido com água destilada e colocado no termostato durante 10 a 15 minutos."
- **Questão 8.** Quantos moles de água são utilizados para determinar a densidade das soluções?
- **Questão 9.** A partir de qual procedimento você deverá determinar as densidades das soluções preparadas durante a prática?

Pós Prática

- **Questão 1.** Na primeira parte desta prática, você realizou a calibração de dois picnômetros, use então a média dos valores dos dois picnômetros vazios e cheios e calcule o valor de calibração do volume do picnômetro.
- **Questão 2.** Determine as densidades das soluções de etanol/água preparadas durante a prática.
- **Questão 3.** Calcule a molalidade de cada solução de etanol/água preparada durante a prática e determine o valor do volume molar aparente destas mesmas soluções.
- **Questão 4.** A concentração de cada solução é expressa em termos das escalas de concentração molal (mol.kg^{-1}) e para cada uma delas é determinado o volume molar aparente utilizando os valores da densidade e com auxílio da Equação (2.9). Represente graficamente ϕ_v em função de m , lembre-se de fazer um ajuste polinomial dos dados e encontrar a expressão do polinômio (grau 3) que representa a curva experimental. Por meio desta expressão, determinar a derivada ($d\phi_v/d_m$) para os vários valores de m . Para facilitar os cálculos organize os dados em tabela.
- **Questão 5.** Através das Equações (2.6) e (2.7) estabeleça os volumes molares parciais do soluto e do solvente em cada concentração. No caso, $n_2 = m$ e n_1 é o número de moles de solvente associados com n_2 moles de soluto, ou seja, no caso de água/etanol, n_1 é igual a 55,51, que corresponde a $(1000/18,016)$. Faça um gráfico de V_2 em função da fração molar do soluto e compare com resultados da literatura [Físico Química: P. W. Atkins, Capítulo 8].

PRÁTICA 3

DIAGRAMA SÓLIDO-LÍQUIDO

OBJETIVOS

Obtenção de diagramas de fases sólido-líquido de dois componentes orgânicos.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para um sistema de dois componentes (A e B) a regra das fases fica sendo:

$$F = C - P + 2 = 4 - P$$

onde C é o número de componentes (número mínimo de constituintes químicos necessários para definir a composição de cada fase), P é o número de fases (número de partes fisicamente diferenciáveis do sistema) e F é a variância ou número de graus de liberdade (número de variáveis intensivas pertinentes ao sistema que podem ser independentemente variadas).

Aplicando a regra das fases a um sistema de dois componentes e uma única fase, $F = 3$, ou seja, a pressão (p), a temperatura (T) e a composição (X_B , fração molar do componente B) daquela fase, podem ser independentemente variadas. Assim, o equilíbrio deste sistema só pode ser definido por um ponto em um gráfico tridimensional de coordenadas p, T e X_B . Quando duas fases estão presentes em equilíbrio, por exemplo, um sólido e um líquido, $F = 2$, o sistema terá apenas duas variáveis independentes, assim, se p e T forem especificados, X_{BS} e X_{BL} (as frações molares de B no sólido e no líquido estarão fixadas em seus valores limites (X_{BS}^0 e X_{BL}^0)) para as respectivas fases em p e T.

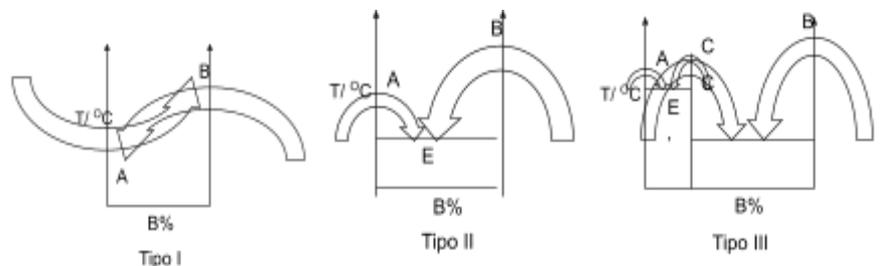
O equilíbrio sólido-líquido é essencialmente independente da variação de pressão, se esta for da ordem de algumas poucas atmosferas. Isto é uma consequência da equação de Clapeyron ($dp/dT = \Delta H/T\Delta V$), e resulta da pequena variação de volume associada com a fusão. Devido a este fato é

possível estudar o equilíbrio sólido-líquido de um sistema de dois componentes através de um diagrama bidimensional de coordenadas temperatura-composição conhecido como diagrama de fases. Existem três importantes tipos de diagrama de fases:

- a)** Tipo I - Os dois componentes formar soluções sólidas;
- b)** Tipo II - Sistemas nos quais as fases sólidas são formadas de componentes puros (diagramas mostram pontos eutéticos);
- c)** Tipo III - Os dois componentes formam compostos.

A Figura 3.1, a seguir, representa os três tipos de diagramas, respectivamente.

Figura 3.1. Diagrama de fases do sistema binário sólido-líquido.



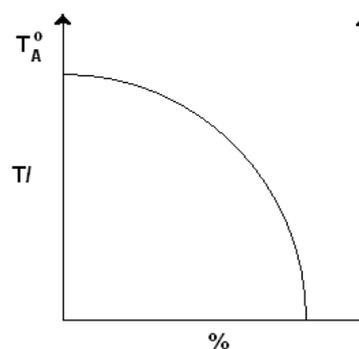
Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Nesta prática só será focado o diagrama de fases do tipo II, que representa somente um ponto eutético e é conhecido como diagrama eutético simples. Quando se resfria uma solução líquida de duas substâncias A e B, atinge-se uma temperatura em que começa a aparecer uma fase sólida. Esta é a temperatura de início da solidificação da solução a qual é dependente da sua composição. Se for admitido que o sólido puro A esteja em equilíbrio com uma solução líquida ideal de B em A, a temperatura de solidificação da solução se relaciona com a fração molar X_A , através da seguinte equação:

$$\ln X_A = - \frac{\Delta H_{fus,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^0} \right) \quad (3.1)$$

onde $H_{fus,A}$ é a entalpia molar de fusão de A puro, T é a temperatura de início de solidificação e T_A^0 é a temperatura de solidificação do solvente puro A. Esta equação encontra-se representada graficamente na Figura 3.2, a seguir.

Figura 3.2. Equilíbrio sólido-líquido em um sistema de dois componentes.



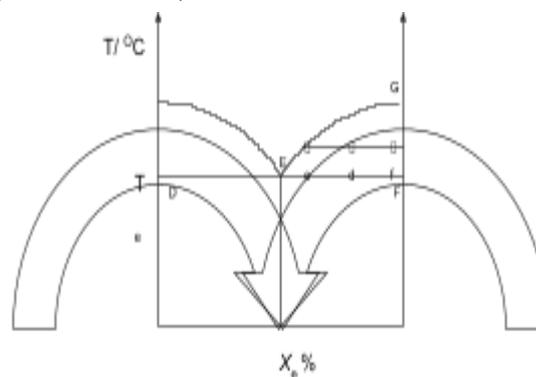
Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Contudo, esta curva não pode representar a situação no intervalo completo de composições. Para $X_B \rightarrow 1$, espera-se que o início da solidificação de B ocorra acima das temperaturas indicadas pela curva. Se a solução líquida de A em B que está em equilíbrio com o sólido puro B for ideal, a mesma equação anterior também vale para a substância B, ou seja,

$$\ln X_B = - \frac{\Delta H_{fus.B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^0} \right) \quad (3.2)$$

onde T agora é a o ponto de início da solidificação de B na solução. A curva correspondente está mostrada, a seguir, na Figura 3.3 juntamente com a curva correspondente à substância A.

Figura 3.3. Equilíbrio sólido-líquido em um sistema de dois componentes.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

As duas curvas se interceptam na temperatura T_e .

denominada de temperatura eutética. A composição X_e é a composição eutética. A mistura eutética apresenta uma composição fixa que se funde e se congela como uma substância pura, a uma temperatura definida T_e , apesar de não um composto químico definido. A linha GE representa os pontos de início de solidificação em função da composição de B. Pontos tais como d , abaixo desta curva representam estados em que o sólido puro B está em equilíbrio com uma solução de composição e . Um ponto sobre EF representa sólido B puro em equilíbrio com a solução de composição X_e , portanto, a solução de composição se encontra em equilíbrio com ambos os sólidos puros A e B.

No ponto E estão presentes as três fases (sólidos puros A e B e a solução líquida de composição X_e), então $F = 4 - P = 4 - 3 = 1$, se a pressão for constante, F será igual a zero e o sistema passa a ser invariante com a temperatura T_e . Se for retirado calor deste sistema, a temperatura permanecerá constante, até que desapareça uma das fases. Assim, durante o resfriamento as quantidades relativas das três fases variam. A quantidade de líquido diminui, enquanto que a quantidade dos dois sólidos presentes aumenta. Abaixo da linha DEF encontram-se os pontos representativos dos estados em que existem apenas duas fases sólidas, A e B puros.

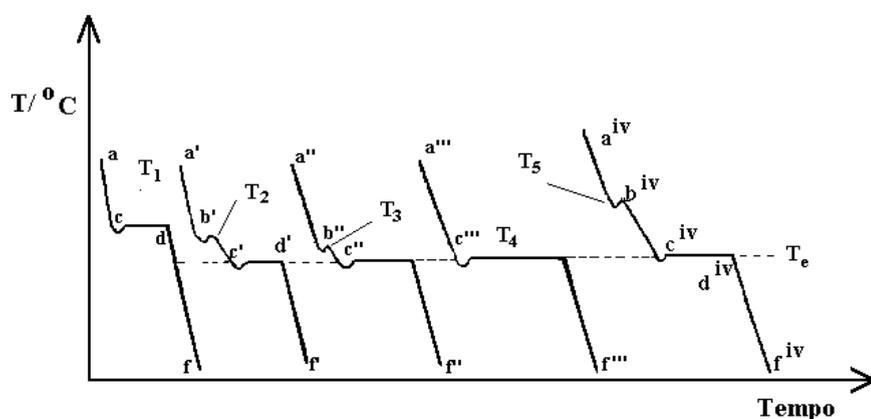
Análise Térmica

A fase das curvas de resfriamento pode ser determinada experimentalmente através da análise térmica. Neste método, uma mistura sólida de composição conhecida é aquecida até que uma temperatura suficientemente alta para que ocorra fusão completa e homogeneização da mesma. A seguir, a mistura é resfriada lentamente e a curva temperatura-tempo é levantada. As curvas obtidas para várias composições encontram-se esquematizadas na Figura 3.4, abaixo, para um sistema genérico A-B.

Quando o líquido consistindo de A puro é resfriado, a temperatura cai ao longo de ac até que o sólido A começa a se formar, a temperatura T_1 permanece constante (cd), até que a solidificação seja completa, a seguir ela cai novamente

como indicado por df. Normalmente observa-se um super-resfriamento antes de se iniciar a solidificação, o que explica a curvatura do gráfico observada ao redor do ponto c.

Figura 3.4. Curvas de resfriamento.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. Laboratório de Física-Química.

Na segunda curva, o líquido homogêneo constituído por A-B se resfria ao longo de ab' e em b' forma-se cristal primário de A. Este libera o seu calor latente de fusão, a velocidade de resfriamento diminui, e a inclinação da curva muda a partir de b'. A temperatura T_2 é um ponto da curva *liquidus* para esta composição. O resfriamento prossegue ao longo de b'c' e em c' o líquido apresenta a composição eutética, e começa a aparecer o sólido B. Sendo o sistema invariante neste ponto, a temperatura permanece constante até todo o líquido se solidificar em d'.

O patamar c'd' é chamado de pausa eutética. Após a solidificação completa do líquido, os dois sólidos A e B se resfriaram rapidamente ao longo da curva d'f'. A terceira curva é obtida para o líquido mais rico em B, a interpretação é idêntica à anterior, entretanto a pausa eutética é mais longa, e T_4 é o ponto da curva *liquidus*. A extensão da pausa eutética aumenta com o enriquecimento em B. As temperaturas T_1 , T_2 , T_3 , T_4 e T_5 quando graficadas em função das correspondentes composições, resulta no diagrama de fases do sistema A-B, como mostrado na Figura 3.3 acima.

MATERIAIS E REAGENTES

- 3 tubos de ensaio de 30 mL com rolha;

- Termômetro com precisão de 0,1 °C;
- 2 béqueres de 250 mL;
- Agitador;
- Almofariz pequeno com pistilo;
- Cronômetro;
- Naftaleno;
- Difenilamina;
- Espátula.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema naftaleno-difenilamina foi selecionado para este experimento por causa da simplicidade de seu diagrama de fases e a conveniência de sua faixa de temperaturas.

Pese com precisão e coloque nos tubos de ensaio previamente rotulados misturas de massa total 5 g de naftaleno e difenilamina que contenham: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 100% em peso de difenilamina. As misturas sólidas são então fundidas, uma de cada vez, colocando-se cada tubo de ensaio em um béquer com água quente, mantido acima de 80 °C.

A seguir, deixe a amostra fundida resfriar lentamente. Para as amostras com 0, 30, 50, 70 e 100% de difenilamina, anote a temperatura de resfriamento fundida a cada 20 segundos. **A temperatura em que se inicia a solidificação bem como a temperatura na qual o sistema torna-se completamente sólido** devem ser cuidadosamente anotadas para todas as amostras. Confirme os resultados.

Obs.: o resfriamento deve ser lento, e para controlar este fator utilize, se necessário, uma camisa de ar e também um banho externo.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual é o objetivo desta prática?
- **Questão 2.** Aplicando a regra das fases a um sistema de dois componentes e uma única fase, $F = 3$, o equilíbrio deste só pode ser definido por quantos pontos num gráfico

tridimensional de coordenadas p (pressão), T (temperatura), e X_B (fração molar do componente B)?

- **Questão 3.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "O equilíbrio sólido-líquido é essencialmente independente da variação de pressão, se esta for da ordem de mais de 15 atmosferas."
- **Questão 4.** Descreva quais são os três tipos mais importantes de diagramas de fases.
- **Questão 5.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "De acordo com a Figura 3.2 para X_B tendendo a 1, espera-se que o início da solidificação de B ocorra em temperaturas na região abaixo das temperaturas indicadas pela curva."
- **Questão 6.** Na Figura 3.3, onde se encontra a chamada temperatura eutética?
- **Questão 7.** Em que consiste a determinação da fase das curvas de resfriamento de forma experimental por análise térmica?
- **Questão 8.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Quando um líquido consistindo de A puro é resfriado, o superresfriamento é geralmente observado bem antes do início do aquecimento de um material."
- **Questão 9.** Para o experimento proposto, quais foram as porcentagens de difenilamina utilizadas?

Pós Prática

- **Questão 1.** Faça a representação gráfica das curvas de resfriamento relativas a cada mistura preparada nesta prática.
- **Questão 2.** A partir das curvas de resfriamento relativas a cada mistura representadas graficamente na questão anterior, elabore uma tabela contendo as frações molares de cada amostra e a temperatura de início de solidificação.
- **Questão 3.** Utilizando a Figura 3.3 como modelo, construa o diagrama de fases do sistema naftaleno-difenilamina com os resultados obtidos nesta prática.
- **Questão 4.** Escreva uma conclusão a partir dos resultados das questões anteriores. Lembre-se de na parte sobre o diagrama de fases obtido dar todos os detalhes possíveis

(principais pontos, linhas e áreas do diagrama).

PRÁTICA 4

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

OBJETIVOS

Estudar a variação da miscibilidade do sistema água-fenol em função da temperatura.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Quando se mistura dois componente líquidos podem ocorrer dois casos extremos:

a) Os dois líquidos podem ser completamente miscíveis, ou seja, podem ser misturados em quaisquer proporções. Como exemplo, pode ser citada a adição de tolueno ao benzeno, a mistura permanece monofásica independentemente da quantidade de tolueno adicionada;

b) Os líquidos são imiscíveis, ou seja, não se misturam aparentemente. Um exemplo é a mistura de água com nitrobenzeno que resulta na formação de duas camadas líquidas separadas, uma delas, a de água, contém apenas traços de nitrobenzeno, enquanto que a outra, do nitrobenzeno, contém traços de água dissolvida.

Entre estes dois casos extremos pode-se encontrar pares de líquidos que são parcialmente miscíveis, ou seja, apresentam solubilidade parcial, comportando-se como miscíveis em determinadas proporções e imiscíveis em outras. Como exemplo, pode ser citado o sistema água e fenol. Inicialmente, pequenas quantidades de fenol se dissolvem em água, resultando em uma mistura monofásica. Entretanto, num determinado instante a água torna-se saturada, e com a posterior adição de fenos obtém-se duas camadas líquidas distintas, uma rica em água e a outra rica em fenol.

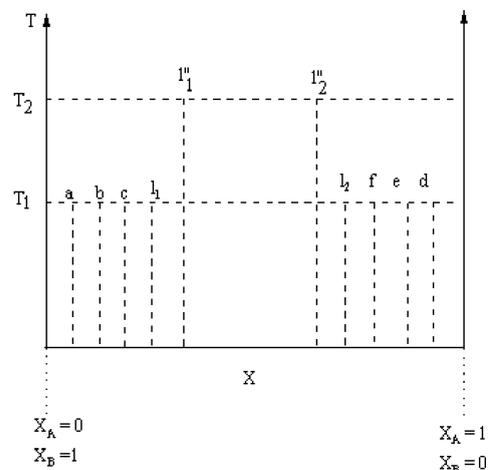
Nesta prática serão enfocados os sistemas líquidos parcialmente miscíveis. Os líquidos parcialmente miscíveis formam soluções cujo comportamento se afasta bastante do ideal. As considerações matemáticas destes sistemas serão

deixadas de lado e apenas a descrição de resultados experimentais será interpretada pela regra das fases.

Suponhamos que dois líquidos A e B sejam parcialmente miscíveis, e numa dada temperatura T_1 são adicionadas quantidades sucessivas do líquido A ao líquido B. A primeira porção de A dissolve-se completamente, e o mesmo pode acontecer com a segunda e terceira porções. Cada adição corresponde a uma solução de composição específica que poderá ser representada por um ponto num diagrama temperatura (T) vs. fração molar (x), como mostrado na Figura 4.1, abaixo, se a pressão for mantida constante. Os pontos a, b e c representam a composição após a adição de três porções de A ao líquido B puro. Como as três porções de A se dissolveram em B, os pontos a, b e c situam-se na região onde existe apenas uma fase. Se após a adição de uma certa quantidade de A atinge-se a solubilidade limite, representada pelo ponto l_1 , no diagrama T - x, nas adições posteriores formar-se-á uma segunda fase, visto que A não se dissolverá mais em B. A região à direita do ponto l_1 , será uma região de duas fases.

Um procedimento semelhante poderia ser feito do lado direito do diagrama T - x, adicionando B a A. Assim, inicialmente B se dissolve fornecendo um sistema homogêneo (monofásico), que na Figura 4.1 está representado pelos pontos d, e e f. A solubilidade limite de B em A é atingida em l_2 .

Figura 4.1. O sistema de A-B parcialmente miscíveis.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Os pontos à esquerda de l_2 representam sistemas bifásicos. Na região entre l_1 e l_2 coexistem duas fases líquidas chamadas de soluções conjugadas. Uma das camadas líquidas, solução saturada de A em B, encontra-se em equilíbrio com a outra camada, solução saturada de B em A.

Se a experiência fosse realizada numa temperatura (T_2), a solubilidade mútua poderá crescer, assim, os valores para as solubilidades limites passariam a ser l_1'' e l_2'' . Se o processo de adição de A em B fosse repetido a várias temperaturas diferentes seria possível elaborar uma curva de composição contra solubilidade, como está aproximadamente mostrado na Figura 4.2. Ou seja, com o aumento da temperatura a solubilidade de A em B e a de B em A podem crescer formando duas curvas de solubilidade que se encontram num ponto no qual as duas fases terão composições iguais e que é chamado de ponto crítico. A temperatura correspondente a este ponto chama-se temperatura crítica superior de solubilidade, T_c . Acima de T_c os líquidos A e B são completamente miscíveis. Qualquer ponto g abaixo da concavidade corresponde a um sistema de duas fases líquidas: L_1 de composição l_1 e L_2 de composição l_2 . A massa relativa das duas camadas é dada pela regra da alavanca, isto é, pela razão entre inversa dos dois segmentos da linha de correlação (l_1, l_2):

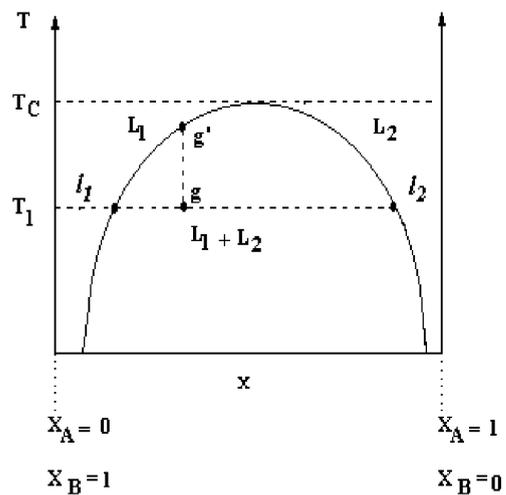
$$\frac{\text{moles de } l_1}{\text{moles de } l_2} = \frac{gl_1}{gl_2}$$

Ao aumentar a temperatura do sistema, o ponto representativo deste (g) se desloca sobre a linha gg'; L_1 se torna mais rica em A, enquanto que L_2 se enriquece em B. Com o aumento na temperatura, a razão gl_2/gl_1 aumenta, e a quantidade de L_2 decresce. No ponto g' o último traço de L_2 desaparece e o sistema se torna homogêneo. O processo de adicionar A em B a uma certa temperatura e repetir a operação em temperaturas diferentes não é prático para se obter a curva de composição contra solubilidade. Normalmente, o que se faz é trabalhar com vários sistemas de composições definidas dos líquidos A e B e variar sua

temperatura até determinar, para cada um deles, qual é a temperatura em que se apresenta o limite de solubilidade.

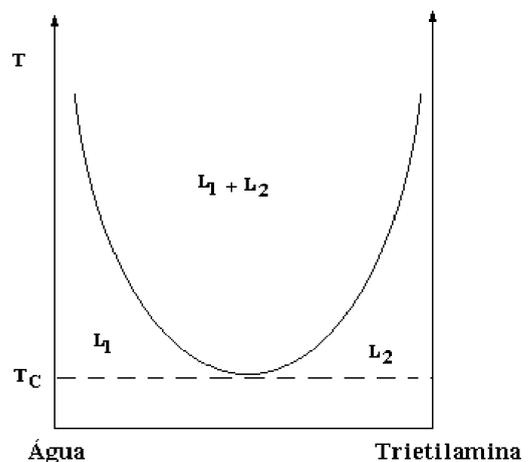
Em alguns sistemas parcialmente miscíveis, a solubilidade decresce com o aumento da temperatura, exemplo trietilamina-água. O diagrama T - x destes sistemas apresentam uma temperatura crítica inferior de solubilidade como pode ser visto na Figura 4.3. Em geral, os líquidos que mostram este comportamento tendem a formar compostos entre si mediante ligações fracas, isto aumenta a solubilidade em temperaturas mais baixas. Com o aumento da temperatura o composto formado se dissocia e a sua solubilidade mútua diminui.

Figura 4.2. Diagrama T em função de X para o sistema A-B.



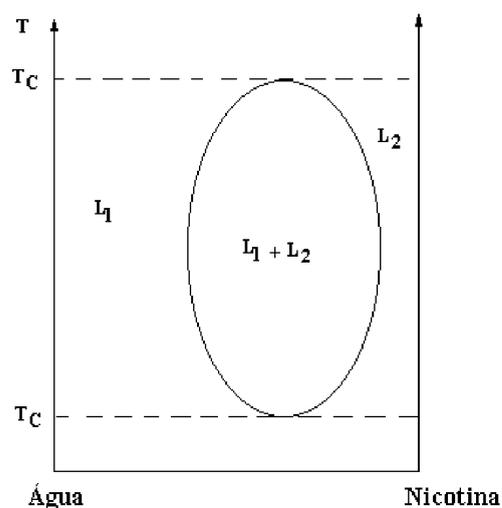
Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Figura 4.3. Temperatura crítica inferior de solubilidade.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Figura 4.4. Temperaturas críticas inferior e superior de solubilidade.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Alguns pares de substâncias exibem ambas as temperaturas críticas, a superior e a inferior como está ilustrado na Figura 4.4 para o sistema nicotina-água. Em qualquer ponto interno à curva encontram-se presentes duas fases, enquanto que os pontos externos representam estados homogêneos do sistema.

A regra das fases para um sistema a pressão constante é:

$$F = C - P + 1$$

na qual, F é o número de variáveis (além da pressão) necessárias para descrever o sistema, C é o número de componentes do sistema e P é o número de fases. Para os sistemas de dois componentes, $C = 2$ e $F = 3 - P$, se estão presentes em duas fases, $P = 2$ e $F = 1$, ou seja apenas uma variável descreverá o sistema, a temperatura ou a composição. Na região de duas fases, uma vez dada a temperatura, as interseções da linha de correlação com a curva fornecem as composições de ambas as soluções conjugadas. Ou, a composição de uma das soluções conjugadas basta para determinar a temperatura e a composição da outra solução conjugada.

Na região de apenas uma fase, $P = 1$, $C = 2$ e $F = 2$, neste caso deve-se especificar tanto a temperatura como a composição da solução para descrever o sistema. Nesta prática será estudado o sistema água-fenol. A solubilidade limite do fenol em água é alcançada numa concentração

aproximada de 8% do fenol.

MATERIAIS E REAGENTES

- Termômetro de 0 a 100 °C;
- Agitador;
- 10 tubos de ensaio com capacidade para 50 mL;
- Camisa de Ar;
- 2 béqueres de 600 mL;
- 1 béquer de 100 mL;
- 2 pipetas volumétrica de 10 mL;
- Fenol p.a.;
- Água destilada;
- Gelo
- Cloreto de sódio comercial.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparar 10 g das seguintes soluções de fenol em água: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 75% de fenol em massa.

ATENÇÃO: MUITO CUIDADO AO MANUSEAR O FENOL.

Agitar todas as soluções, preparadas previamente e colocadas em tubos de ensaio tampados e rotulados. Observar se há uma ou duas fases.

Para sistemas homogêneos, preparar um banho de gelo e sal, e resfriá-los agitando-os até o aparecimento da segunda fase. Anotar esta temperatura. Retirar o sistema (tubo com amostra) do banho de gelo, anotar a temperatura na qual o sistema torna-se novamente homogêneo.

Para os sistemas com duas fases, colocar o tubo, contendo a amostra em banho de água. Elevar a temperatura do banho, com agitação até desaparecer a última opalescência. Anotar esta temperatura. Retirar o sistema do banho e deixar esfriar (pode ser usado um banho de água a temperatura ambiente), anotando a temperatura na qual aparece a primeira opalescência.

As temperaturas nas quais a opalescência aparece e desaparece não devem diferir de mais de 0,5 °C. Calcular a média destas temperaturas e tomar a média como sendo a

temperatura da solubilidade limite.

Repetir as medidas, caso a diferença seja superior a 0,5 °C. Repetir os procedimentos anteriores para cada tubo.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** O que são líquidos miscíveis? Dê exemplo de dois líquidos imiscíveis diferentes dos fundamentos teóricos deste capítulo.
- **Questão 2.** Explique como se dá o comportamento parcialmente miscível em uma mistura de dois líquidos. Dê um exemplo.
- **Questão 3.** O que são soluções conjugadas e onde podemos reconhecê-las em um diagrama de temperatura vs fração molar?
- **Questão 4.** Supondo dois líquidos com comportamento parcialmente miscível entre si, o que acontece quando o ponto de solubilidade limite é alcançado?
- **Questão 5.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Em um diagrama de temperatura vs fração molar, tem-se que com o aumento da temperatura a solubilidade de A em B e a de B em A podem crescer formando duas curvas de solubilidade que se encontram num ponto no qual as duas fases terão composições iguais e que é chamado de temperatura crítica superior de solubilidade, T_c ."
- **Questão 6.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Com o aumento da temperatura, a solubilidade mútua para dois líquidos tende a diminuir, facilitando a formação de uma única fase."
- **Questão 7.** Considere a mistura de dois líquidos parcialmente miscíveis, se houver um aumento na temperatura do sistema, o que ocorre segundo a regra da alavanca?
- **Questão 8.** Quais são as porcentagens de fenol que devem estar dispersas em água para o experimento pretendido?
- **Questão 9.** A regra das fases para um sistema a pressão constante é: $F = C - P + I$. Sabendo disso, considere um sistema de dois componentes e uma fase, então informe os

valores de F, C e P e especifique as variáveis da solução utilizadas para descrever o sistema.

Pós Prática

- **Questão 1.** Elabore uma tabela contendo: as composições das misturas em % de fenol, as temperaturas de aparecimento e desaparecimento da opalescência bem como o seu valor médio.
- **Questão 2.** Faça um gráfico da temperatura média de saturação em função da composição (% em peso de fenol), representando todos os pontos obtidos.
- **Questão 3.** Interprete o significado da curva obtida e das áreas limitadas pela mesma. Determine o ponto crítico (temperatura crítica e composição crítica) e compare com os valores da literatura.
- **Questão 4.** Apresente suas conclusões considerando os resultados encontrados e discutidos nas questões anteriores. O que foi observado como consequência da variação de concentração de fenol em solução para além da presença de fases homogêneas e sistema de duas fases?

PRÁTICA 5

TENSÃO SUPERFICIAL

OBJETIVOS

Medir a tensão superficial de álcool etílico, soluções de NaCl e de detergente.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

As moléculas que se encontram na superfície de um líquido estão sob influência de intensas forças de interação com as moléculas interiores. Uma força resultante, cuja direção acha-se em um plano tangente à superfície em um ponto particular, atua para fazer que a superfície do líquido seja a menor possível. A magnitude desta força atuando perpendicularmente a uma unidade de longitude de uma linha na superfície se chama Tensão Superficial (γ). A superfície, ou interface, onde existe a tensão encontra-se entre o líquido e o seu vapor saturado no ar, ordinariamente a pressão atmosférica. Também pode existir uma tensão na interface entre líquidos imiscíveis, normalmente a esta, denomina-se Tensão Interfacial. As dimensões da tensão superficial são força por unidade de longitude que comumente se expressa no sistema CGS, como dinas por centímetro.

Três métodos podem ser utilizados para a determinação da tensão superficial, dependendo da utilidade:

a) Para líquidos simples:

- Elevação Capilar, para maior exatidão, contudo a determinação é lenta;
- Método do Anel, muito rápido e razoavelmente preciso, se o sistema adequado é disponível;
- Peso da Gota, um método mais geral tanto para a tensão superficial quanto para a tensão interfacial, se tanto a exatidão quanto a velocidade são consideradas.

b) Para soluções:

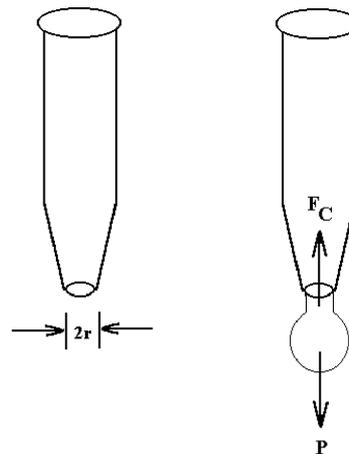
- Peso da Gota, é o melhor método para determinar a tensão

superficial e a tensão interfacial;

- Método do Anel, excelente para tensão superficial quando não considerados os efeitos de tempo.

Na presente prática será utilizado somente o método da gota. Quando uma gota se forma na ponta de um tubo, como é ilustrado na Figura 5.1, tem-se as seguintes forças atuando: a força peso (P) e a força capilar (F_c).

Figura 5.1. Esquema do método do peso da gota (r = raio da ponta do tubo).



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

A força peso será $P = m \cdot g$, onde m é a massa e g é a aceleração da gravidade. Em se tratando de líquidos, $m = V_g \cdot d$, na qual V_g é o volume da gota e d é a densidade do líquido, portanto, $P = dV_g \cdot g$. A força capilar é proporcional à tensão superficial γ e à L , linha de contato entre a gota e o tubo (perímetro do tubo).

Da definição de tensão superficial tem-se que $\gamma = F_c / L$, como $L = 2\pi r$ então pode-se escrever, $\gamma = F_c / 2\pi r$. Para que a gota se destaque do tubo e caia, é necessário que as duas forças P e F_c se igualem:

$$F_c = P \quad (5.1)$$

$$\gamma 2\pi r = dV_g \cdot g \quad (5.2)$$

$$\gamma = \frac{dV_g \cdot g}{2\pi r} \quad (5.3)$$

Nesta prática para contornar o problema de medida do raio do tubo, será utilizado um método comparativo para a determinação de γ . Este método está baseado no conhecimento prévio do valor da tensão superficial de um

líquido, no caso, a água.

Primeiramente é feita a medida do número de gotas n_a que é formada por um volume V fixo de água, quando esta cai da ponta do tubo utilizado. O volume de cada gota V_a será:

$$V_a = \frac{V}{n_a} \quad (5.4)$$

Essa medida é repetida utilizando um outro líquido (l), medindo o número de gotas, n_l que um volume V forma nas mesmas condições das feitas para a água. Tem-se então que o volume por gota V_l será:

$$V_l = \frac{V}{n_l} \quad (5.5)$$

Para os dois líquidos em questão podemos escrever:

$$\gamma_a = \frac{d_a V_a g}{2\pi r} \text{ e } \gamma_l = \frac{d_l V_l g}{2\pi r}$$

substituindo os valores de V_a e de V_l :

$$\gamma_a = \frac{d_a V g}{n_a 2\pi r} \text{ e } \gamma_l = \frac{d_l V g}{n_l 2\pi r}$$

e por fim, dividindo γ_a por γ_l :

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_l} = \frac{d_a n_l}{d_l n_a} \quad (5.6)$$

Conhecendo-se o valor da tensão superficial da água, as densidades (d_1 e d_2) e os números de gotas (n_1 e n_2) determina-se o valor da tensão superficial do outro líquido.

MATERIAIS E REAGENTES

- NaCl;
- Detergente;
- 1 bureta de 10 mL;
- 2 béqueres de 50 mL.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Prender uma pipeta, 5 mL, em um suporte. Na extremidade superior, a pipeta deve estar ligada a uma pequena torneira, no sentido de controlar o fluxo de líquido através da pipeta.

Encher a pipeta com água destilada e determinar o número de gotas que se formam para cada mililitro. Para isso, deve-se medir o número de gotas formadas em 5 mL e dividir esse

número pelo volume.

Repetir a medida pelo menos mais duas vezes. O mesmo procedimento anterior deverá ser realizado utilizando-se o álcool etílico absoluto.

Utilizando soluções de NaCl aproximadamente 1%, 3%, 5%, 10%, 16% e 20% em massa repetir o procedimento anterior.

Para o estudo das soluções de detergente repita o procedimento já utilizado anteriormente. As soluções de detergente deverão ter concentrações: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 gramas de detergente por 100 gramas de água.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Defina tensão superficial.
- **Questão 2.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “A tensão interfacial é, normalmente, observada para líquidos classificados como líquidos parcialmente miscíveis.”
- **Questão 3.** Cite um método para determinação de tensão superficial em líquidos simples e um método para tensão superficial em soluções. Apresente as respectivas indicações de uso dessas técnicas.
- **Questão 4.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “Supondo determinação de tensão superficial pelo método da gota, as forças que são observadas no momento em que a mesma é formada são a força peso e a força capilar.”
- **Questão 5.** No método da gota, qual é a condição necessária para que a gota se desprenda do tubo?
- **Questão 6.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “O método comparativo pode ser utilizado para determinar a tensão superficial de um líquido. Para tal, um dos líquidos utilizados na análise comparativa deve ter sua tensão superficial conhecida.”
- **Questão 7.** A quantidade de gotas formadas no experimento proposto para a prática deve ser em relação a quantos mililitros de líquido? Como deve ser realizado o cálculo do volume de cada gota?
- **Questão 8.** Quais as porcentagens aproximadas de NaCl

que devem ser utilizadas durante o experimento?

- **Questão 9.** Como devem ser obtidos os valores de tensão superficial da água (γ_a) e de densidades do álcool etílico e das soluções de NaCl? Qual é o valor de densidade a ser considerado para as concentrações de detergente?

Pós Prática

- **Questão 1.** Consulte o Handbook of Chemistry and Physics - CRC para obter os valores de tensão superficial da água e das densidades do álcool etílico e das soluções de NaCl. Obs.: Para as soluções de detergente, considere a densidade igual a 1 em todas as concentrações. Utilize esses valores para calcular a tensão superficial do álcool etílico e das soluções de NaCl e de detergente;
- **Questão 2.** Construa um gráfico de tensão superficial versus concentração do soluto (essa concentração pode ser expressa em porcentagem em peso) para a solução de NaCl.
- **Questão 3.** Construa um gráfico de tensão superficial versus concentração do soluto (essa concentração pode ser expressa em porcentagem em peso) para a solução de detergente.
- **Questão 4.** A partir dos gráficos de γ versus concentração do soluto que você obteve das soluções, comente e conclua sobre seus resultados.
- **Questão 5.** Compare os valores de tensão superficial obtidos para os líquidos puros e explique, por que a tensão superficial da água é maior do que a do álcool?

PRÁTICA 6

ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

OBJETIVOS

Determinar a isoterma de adsorção de Langmuir para a adsorção do ácido acético sobre o carvão ativo.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A adsorção sobre sólidos é um fenômeno de grande importância em Química, mais especificamente em Físico-Química. Quando se expõe um sólido finamente dividido a uma pressão moderada de um gás, geralmente a pressão do gás decresce, indicando que parte das moléculas do gás foram adsorvidas na superfície do sólido. Pelo mesmo motivo observa-se que expondo uma solução de um corante (ou de uma tinta) ao sólido, a intensidade da coloração da solução decresce acentuadamente. Deve ser salientado também que a ação catalítica de muitas substâncias, no caso da catálise heterogênea, está ligada a estes fenômenos de adsorção.

A intensidade desses efeitos depende da temperatura, da natureza das substâncias presentes no meio, da pressão do gás, ou da concentração do corante. Um fator bastante importante está relacionado com a superfície do sólido. Quanto mais finamente dividido estiver este sólido, maior será a sua área e maior será a sua eficiência em adsorver as moléculas presentes no meio.

Experimentalmente, as medidas nesses sistemas são feitas em termo da quantidade de substância adsorvida por grama de sólido, com a finalidade de se obter as chamadas isotermas de adsorção. Essas isotermas são gráficos onde estão representados N , número de moles de substância adsorvida por grama de sólido, versus C , concentração de soluto em equilíbrio, ou P , pressão do gás sobre o sólido.

Muito se tem feito no sentido de desenvolver uma teoria para explicar os fatos experimentais observados. Para sistemas mais

simples, uma teoria desenvolvida por Langmuir pode ser aplicada com sucesso. Uma derivação simples da expressão da isoterma de Langmuir é feita a seguir.

Considerando que o processo de adsorção do gás A sobre uma superfície pode ser representada pela reação:



onde S é a posição vazia na superfície do sólido (sítio ativo) e AS representa a molécula adsorvida. A constante de equilíbrio pode ser escrita como:

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S P} \quad (6.1)$$

onde X_{AS} é a fração das posições na superfície que estão ocupadas, X_S é a fração das posições livres e P é a pressão do gás.

Comumente se usa θ em função de X_{AS} onde θ representa a fração da superfície que está coberta. Assim $1 - \theta$ representará a fração da superfície que não está coberta. Pode-se então escrever:

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (6.2)$$

ou seja,

$$KP = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (6.3)$$

que é a expressão da isoterma de Langmuir. Rearranjando, em termos de θ , a Equação 6.3 fica:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (6.4)$$

Para o caso de adsorção em solução, a isoterma continua válida, devendo-se somente substituir P, pressão do gás, por C, a concentração molar do soluto na solução. Pode-se escrever ainda que:

$$\theta = \frac{N}{N_m} \quad (6.5)$$

onde N é o número de moles de moléculas adsorvidas por grama de sólido, N_m é o número de moles de soluto por grama de sólido necessários para formar uma monocamada sobre a superfície. Então:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{KC}{1 + KC} \quad (6.6)$$

e rearranjando tem-se,

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{KN_m} + \frac{C}{N_m} \quad (6.7)$$

que é a forma mais usual da isoterma de Langmuir.

Dessa expressão tem-se que quando a isoterma de adsorção de Langmuir representa de um modo adequado um processo de adsorção, então um gráfico de C/N_m versus C deverá resultar numa reta, cujo coeficiente angular será igual a $1/N_m$, e o coeficiente linear será igual a $1/KN_m$.

Tendo os valores N_m e conhecendo σ , a área ocupada por uma molécula adsorvida na superfície do sólido, então a área específica (em metros quadrados por grama) da superfície do sólido será:

$$A = N_m N_0 \sigma 10^{-20} \quad (6.8)$$

onde N_0 é o número de Avogadro e σ é dado em angstroms quadrados.

MATERIAIS E REAGENTES

- Carvão ativo;
- Hidróxido de sódio;
- Fenolftaleína;
- Ácido acético;
- 7 Erlenmeyers de 250 mL;
- Pipetas volumétrica;
- Agitadores;
- Banho termostático;
- Filtros;
- Bureta;
- Rolhas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Limpar e secar sete erlenmeyers de 250 mL providos de tampa ou de rolha de borracha. Em seis destes fracos, pesar 1,00 g de carvão ativado previamente condicionado.

Adicionar em cada frasco 100 mL de solução de ácido acético (medidos com pipeta volumétrica) com diferentes concentrações. As concentrações sugeridas são 0,2; 0,1; 0,06; 0,04; 0,02 e 0,01 mol/L, as quais podem ser obtidas de uma solução estoque 0,2 mol/L. Titular estas soluções, para

conhecer as concentrações exatas.

Ao frasco sem carvão, adicionar 100 mL de solução 0,02 mol/L de ácido, o qual servirá como um frasco de controle.

Tampar os frascos e deixá-los por um período de aproximadamente 30 minutos sob agitação. Após isso, deixar os frascos em repouso num banho termostático por um período de no mínimo 3 horas (ou de preferência de um dia para o outro) para que o equilíbrio seja atingido.

Filtrar as amostras (inclusive a do frasco de controle) e descartar os 10 mL iniciais como precaução contra a adsorção do ácido pelo papel de filtro. Retirar alíquotas de 25 mL titulando-as com NaOH 0,1 mol/L. Titular no mínimo duas alíquotas para cada frasco.

Na titulação das amostras de ácido mais diluídas (0,02 mol/L e 0,01 mol/L), diluir a solução de NaOH no sentido de se usar uma quantidade razoável de solução. Deve ser salientado que o carvão ativado utilizado foi previamente lavado com água destilada várias vezes, e então colocado em uma estufa a 120 °C para secar.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual o objetivo da prática?
- **Questão 2.** A intensidade de fenômenos de adsorção em catálise heterogênea é influenciada por quais tipos de fatores?
- **Questão 3.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "As moléculas presentes no meio são mais facilmente adsorvidas em sólidos mais finamente divididos porque esses possuem maior área."
- **Questão 4.** Como são obtidas as isotermas de adsorção? Como é feita sua representação graficamente?
- **Questão 5.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Quando a isoterma de adsorção de Langmuir representa de um modo adequado um processo de adsorção, então um gráfico de C/N versus C deverá resultar numa parábola, cujo coeficiente angular será igual a $3/NM$, e o coeficiente

linear será igual a 1,7/KNm."

- **Questão 6.** Qual a quantidade de frascos que deve ser utilizada para adicionar as amostras de carvão ativado?
- **Questão 7.** Quais são as concentrações de ácido acético que devem ser utilizadas durante o experimento?
- **Questão 8.** De acordo com os fundamentos teóricos deste capítulo, qual deve ser a solução controle e qual o volume dela deve ser utilizado? Ela deve conter o carvão ativado também?
- **Questão 9.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Após a agitação, repouso e filtração das soluções, todo o líquido deve ser aproveitado."

Pós Prática

- **Questão 1.** Conhecendo as concentrações iniciais e finais do ácido acético na solução, determine para cada amostra, o número de moles de ácido adsorvidos na superfície do carvão.
- **Questão 2.** Construa uma isoterma de adsorção graficando C/N versus C . Lembre-se que C é a concentração de ácido acético em equilíbrio com o carvão ativo.
- **Questão 3.** No gráfico de C/N versus C que você construiu na questão anterior, trace a melhor reta pelos pontos experimentais e calcule o valor de N_m a partir do coeficiente angular obtido.
- **Questão 4.** Calcule o valor de θ (que representa a fração da superfície que está coberta) para cada uma das concentrações e construa um gráfico de θ versus C .
- **Questão 5.** Assumindo que a molécula do ácido acético possua uma área igual a 21 \AA^2 , calcule a área superficial do carvão ativo.

PRÁTICA 7

PRODUTO DE SOLUBILIDADE

OBJETIVOS

Determinar o produto de solubilidade de um sal pouco solúvel.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Considere a solução saturada de um eletrólito BA pouco solúvel em água. Seja:



sua equação convencional de ionização, onde v^+ e v^- indicam os respectivos coeficientes estequiométricos do ânion A e do cátion B (supõe-se que o eletrólito gera somente duas classes de íons).

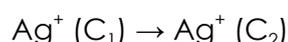
Sendo a_A e a_B as atividades do ânion e do cátion nessa solução saturada, o produto $K_{ps} = a_A a_B$ é um valor único para o eletrólito ($T = \text{cte}$). Esse valor é chamado de produto de solubilidade e é invariável com respeito às modificações na classe e concentrações dos íons do sistema.

Esta prática consiste na determinação do produto de solubilidade do cloreto de prata (AgCl), brometo de prata (AgBr) e o iodeto de prata (AgI). Para isso deve-se determinar a força eletromotriz da pilha (FEM):



onde o símbolo // significa que a união elétrica entre as duas semi-células é feita através de uma ponte salina e X é o haleto em estudo. Na célula da esquerda são adicionadas algumas gotas de AgNO_3 diluído, o suficiente para saturar a solução em AgX, onde $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I .

Efetivamente, o processo espontâneo da pilha é a passagem do íon Ag^+ da solução mais concentrada para a mais diluída, ou seja,



na qual, C_1 é a concentração de Ag^+ na solução mais

concentrada (0,01 N) e C_2 é a concentração de Ag^+ em equilíbrio com o AgX na semi-célula à esquerda.

Para essa pilha a equação de Nernst fornece a seguinte expressão para a FEM:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (7.1)$$

na qual, a_1 é a atividade de Ag^+ na solução concentrada e a_2 na solução diluída. Lembrando a relação $a = \gamma C$ (γ é o coeficiente de atividade) a Equação 7.1 pode ser reescrita:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_1 C_1}{a_2} \quad (7.2)$$

Substituindo-se os valores de n , R , F e C_1 e convertendo para log obtém-se:

$$E = 1,985 \times 10^{-4} T \log \frac{0,01 \gamma_1}{a_2} \quad (7.3)$$

Assim, medindo E e conhecendo-se o valor do coeficiente de atividade do Ag^+ na solução de $AgNO_3$ (γ_1) pode-se achar a (atividade da na solução saturada de AgX em X^- 0,1 N). Este valor multiplicado pela atividade do X^- fornece diretamente o produto de solubilidade do AgX a uma dada temperatura.

Um dos problemas fundamentais para a análise dos resultados será o conhecimento dos coeficientes de atividades do Ag^+ na solução de de $AgNO_3$ 0,01 N (γ_1) e do X^- na solução de de KX 0,1 N (γ_2). Esses valores, podem ser calculados com o uso da Teoria de Debye-Hückel, por meio da equação de Gutemberg:

$$\log \gamma_i = - \frac{Z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (7.4)$$

na qual Z_i é a valência do íon considerado, I é a força iônica da solução e C_i é a concentração de cada uma das espécies iônicas contidas na solução. A é uma constante dependente do solvente e da temperatura.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (7.5)$$

Para a água, a várias temperaturas, os valores de A são:

Tabela 7.1. Valores da constante A para a água em várias temperaturas.

T/°C	0	10	20	25	30
A	0,488	0,496	0,505	0,509	0,514

MATERIAIS E REAGENTES

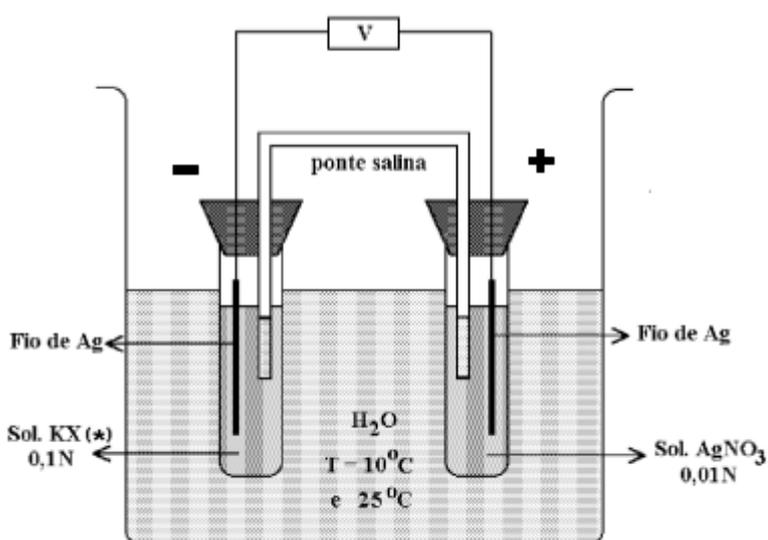
- AgNO_3 ;
- NH_4NO_3 ;
- Ágar-ágar;
- 1 béquer;
- 1 tubo em “U”.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A experiência consiste na montagem da pilha, conforme esquema a seguir na Figura 7.1, e na determinação da FEM da mesma.

Faça a experiência a 10 °C e a 25 °C para AgCl , AgBr e AgI . Ao montar a pilha, coloque os tubos de ensaio no banho e aguarde ± 10 minutos para que se estabeleça um equilíbrio térmico entre a pilha e o banho. Só então conecte a ponte salina e os cabos. Anote o primeiro valor de potencial que o multímetro registrar.

Figura 7.1. Célula para medida do Kps.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. Laboratório de Física-Química.

ATENÇÃO: Mantenha os extremos da ponte salina em contato com as soluções indicadas no tubo. Após o uso, marque as extremidades para evitar contaminação para que o próximo grupo possa usá-la.

*Adicionar algumas gotas de AgNO_3 0,01 N, o suficiente para saturar a solução com AgX , sendo $X = \text{Cl}^-$, Br^- e I^- .

Uma conveniente ponte salina é preparada pela dissolução de cerca de 5 g de NH_4NO_3 e 0,5 g de ágar-ágar em 15 mL de água. Os componentes são aquecidos em um béquer pequeno num banho de água em ebulição, e quando for obtida uma solução límpida ela é colocada (enquanto estiver quente) num tubo em U. A mistura torna-se uma geléia ao resfriar-se. O tubo deve ficar numa solução de NH_4NO_3 enquanto não usado.

Calcule o produto de solubilidade do AgX nas duas temperaturas ($X = \text{Cl}^-$, Br^- e I^-) e compare-os com os valores apresentados na literatura. Lembre-se que: $K_{ps} = a_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{X}^-} C_{\text{X}^-}$

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual o objetivo da prática?
- **Questão 2.** Defina produto de solubilidade dada a uma solução saturada, sendo a_A e a_B as atividades, respectivamente, do ânion e do cátion. Qual é o efeito da mudança de classe e de concentrações dos íons do sistema?
- **Questão 3.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “A equação de Nernst possibilita o cálculo da força eletromotriz de uma pilha.”
- **Questão 4.** Como pode ser encontrado o coeficiente de atividade da Ag^+ numa solução contendo AgNO_3 ?
- **Questão 5.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “A experiência consiste na montagem da pilha, conforme esquema na Figura 7.1, e na determinação da FEM da mesma.”

- **Questão 6.** Qual o intervalo de temperatura a ser considerado?
- **Questão 7.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "O equilíbrio térmico entre a pilha e o banho onde ela é inserida ocorre depois de alguns segundos de contato."
- **Questão 8.** Como devem ser obtidos os valores de tensão superficial e densidades a serem utilizadas nos cálculos do experimento e qual é o valor de densidade do detergente a ser considerada?

Pós Prática

- **Questão 1.** Considerando que a prática consiste na determinação do K_{ps} referente ao cloreto de prata ($AgCl$), brometo de prata ($AgBr$) e o iodeto de prata (AgI), descreva por quais motivos é necessário determinar a força eletromotriz da pilha (FEM).
- **Questão 2.** Descreva o significado do coeficiente de atividade (γ) conforme a Teoria de Debye-Hückel.
- **Questão 3.** Descreva quais os fatores que estão diretamente relacionados a determinar a força eletromotriz da pilha (FEM).
- **Questão 4.** Explique os motivos que leva a considerar conforme descrito: "Os problemas fundamentais para a análise dos resultados será o conhecimento dos coeficientes de atividades do Ag^+ na solução de $AgNO_3$ 0,01 N (γ_1) e do X^- na solução de KX 0,1 M (γ_2)"
- **Questão 5.** Escreva a equação de Nernst para a pilha em função das atividades, considerando AgX ($X = Cl^-, Br^-$ e I^-).
- **Questão 6.** Calcule o produto de solubilidade do AgX ($X = Cl^-, Br^-$ e I^-) nas duas temperaturas, 10 e 25 °C, e compare-os com os valores apresentados na literatura.
- **Questão 7.** Apresente as principais conclusões tiradas deste experimento sobre produto de solubilidade.
- **Questão 8.** Discuta brevemente as dificuldades experimentais e possíveis erros envolvidos na realização da prática.

PRÁTICA 8

COEFICIENTES DE ATIVIDADE

OBJETIVOS

Determinação de coeficientes de atividades por meio de medidas da FEM.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para um circuito eletroquímico sem transporte do tipo:



na qual, o eletrodo da esquerda (M / M^{2+}) é de primeira espécie e o da direita ($A^{2-}, NA_{(s)} / M$) é de segunda espécie, a FEM pode ser expressa pelas seguintes equações:

$$E = E_{dir} - E_{esq} \quad (8.1)$$

$$E = \left(E_{dir}^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_- \right) - \left(E_{esq}^0 - \frac{RT}{|z_+|F} \ln a_+ \right) \quad (8.2)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \left(\frac{u^-}{n} \ln a_- + \frac{u^+}{n} \ln a_+ \right) \quad (8.3)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_s \quad (8.4)$$

$$E = E^0 - \frac{uRT}{nF} \ln a_{\pm} \quad (8.5)$$

na qual z_- é a valência do ânion A, z_+ é a valência do cátion M, a_- é a atividade do ânion na solução MA, a_+ é a atividade do cátion na solução MA, v_- é o coeficiente estequiométrico do ânion, v_+ é o coeficiente estequiométrico do cátion, a_{\pm} é a atividade iônica média do eletrólito MA, n é o número de elétrons e $v = v_+ + v_-$.

Para determinar os coeficientes de atividade normalmente utilizam-se circuitos eletroquímicos sem transporte, conforme foi representado acima. Considerando a Equação 8.5, a atividade iônica média do eletrólito (a_{\pm}) pode ser escrita como $a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm}$, na qual γ_{\pm} é coeficiente de atividade iônico médio do eletrólito considerado e C_{\pm} é a concentração iônica média correspondente. Assim, a Equação 8.5 pode ser reescrita:

$$E = E^0 - \frac{uRT}{nF} \ln (LC) - \frac{uRT}{nF} \ln \gamma_{\pm} \quad (8.6)$$

na qual,

$$L = \sqrt{u^+ (u_+)^{u_+} (u_-)^{u_-}} \quad (8.7)$$

e C é a concentração da espécie solúvel, no nosso caso o HCl.

Segundo a teoria de Debye-Hückel o valor de γ_{\pm} pode ser calculado teoricamente e resulta, para soluções diluídas, em

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (8.8)$$

sendo que A é uma constante ($A \approx 0,51$ para a água a 25 °C) e I é a força iônica da solução eletrolítica,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (8.9)$$

na qual C_i é a concentração de todas as espécies iônicas (cátions e ânions) que formam esta solução (no nosso caso H^+ e Cl^-). A Equação 8.6 pode então ser reescrita como:

$$E = E^0 - \frac{2,303uRT}{nF} \log(LC) + \frac{|z_+ z_-| uRT}{nF} A \sqrt{I} \quad (8.10)$$

ou seja, a 25 °C:

$$E + \left(\frac{u}{n}\right) 0,059 \log(LC) = E^0 + |z_+ z_-| \left(\frac{u}{n}\right) A 0,059 \sqrt{I} \quad (8.11)$$

MATERIAIS E REAGENTES

- Eletrodos de Ag, AgCl/HCl e Pt, H_2 /HCl;
- HCl;
- 1 voltímetro digital de alta impedância.

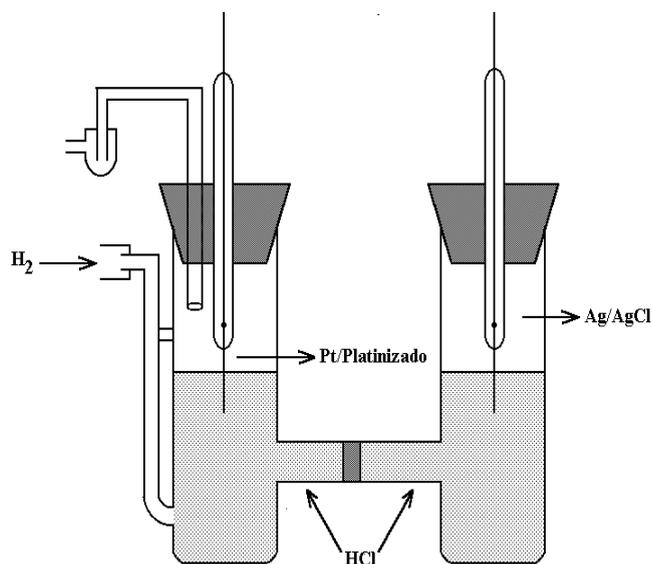
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Monte a célula eletroquímica conforme mostra a Figura 8.1 abaixo. O eletrodo da direita deverá ser Ag, AgCl/HCl e o da esquerda Pt, H_2 /HCl. As correspondentes soluções de HCl serão: 0,20; 0,15; 0,10; 0,05; 0,025; 0,01 e 0,005 M.

O eletrodo de prata-cloreto de prata pode ser convenientemente preparado utilizando o mesmo circuito apresentado na Figura 8.1 com o frasco contendo HCl 0,3 M. Utilizando uma fonte de corrente contínua, aplique uma corrente anódica no eletrodo de Ag (± 10 mA) durante alguns segundos. Interrompa a corrente quando o eletrodo estiver recoberto com uma boa camada de AgCl (insolúvel, no meio).

Mantenha este eletrodo imerso na solução de trabalho enquanto não estiver sendo usado.

Figura 8.1. Célula para a determinação do coeficiente de atividade do HCl.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química*.

Faça as medidas da FEM das pilhas da Figura 8.1, utilizando um voltímetro digital de alta impedância, acoplado o pólo negativo no eletrodo de hidrogênio. **Adote a sequência de concentração crescente.** Espere o tempo que for necessário para a estabilização do potencial medido. Repita algumas medidas, se estiver com alguma dúvida.

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual o objetivo da prática?
- **Questão 2.** Como são normalmente determinados coeficientes de atividade? Apresente tipo de circuito eletroquímico.
- **Questão 3.** Apresente a fórmula que possibilita o cálculo do coeficiente de atividade iônico segundo a teoria de Debye-Hübel?
- **Questão 4.** Apresente a equação anterior reescrita para $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- **Questão 5.** Quais as concentrações de HCl a serem utilizadas no experimento?

- **Questão 6.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Para preparação de um eletrodo prata-cloreto de prata é preciso utilizar uma fonte de corrente contínua e aplicar uma corrente anódica no eletrodo de Ag durante alguns segundos."
- **Questão 7.** Na aplicação de corrente por volta de 10 mA no sistema citado na questão anterior, qual é o composto que se forma na superfície do eletrodo?
- **Questão 8.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "Nas medicações, as concentrações de HCl devem ser utilizadas começando da maior concentração até chegar na menor delas."

Pós Prática

- **Questão 1.** A teoria de Debye-Hückel se aplica a muitos sistemas além das células eletrolíticas e reações de óxido-redução, diante disso, cite 5 exemplos de aplicação dessa teoria.
- **Questão 2.** Conforme você aprendeu ao realizar a prática de coeficiente de atividade, descreva de maneira sucinta o significado de "atividade de um soluto".
- **Questão 3.** Escreva as semi-reações correspondentes ao sistema estudado e encontre os valores de v^+ , v^- , v , n e L .
- **Questão 4.** Faça um gráfico de " $E + \left(\frac{u}{n}\right)0,059\log(LC)$ " em função de \sqrt{I} e determine o valor de E^0 da pilha. Compare com valores tabelados (potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl).
- **Questão 5.** Calcule os coeficientes de atividade médio do HCl (γ_{\pm}) para as várias concentrações, utilizando a Equação 8.8.

PRÁTICA 9

VOLTAMETRIA CÍCLICA

OBJETIVOS

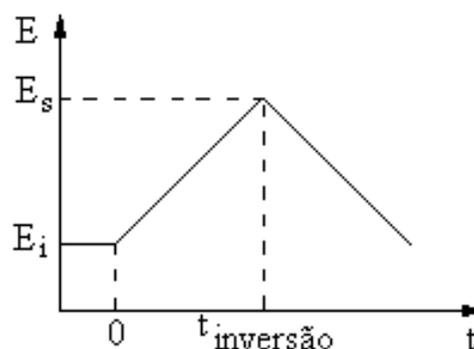
Realizar experimentos de voltametria cíclica em eletrodos de ouro e platina, determinação semi-quantitativa das concentrações de espécies eletroativas. Analisar os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura para obtenção de parâmetros eletroquímicos.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A voltametria cíclica (VC) é uma versátil técnica eletroanalítica para o estudo de espécies eletroativas em solução. Com a voltametria cíclica, podemos monitorar o comportamento redox de espécies químicas em solução em uma ampla faixa de potencial.

O método consiste na imposição de um potencial linear, como função do tempo, ao eletrodo de trabalho, como pode ser observado na Figura 9.1:

Figura 9.1. Perturbação imposta entre os eletrodos de trabalho e de referência.

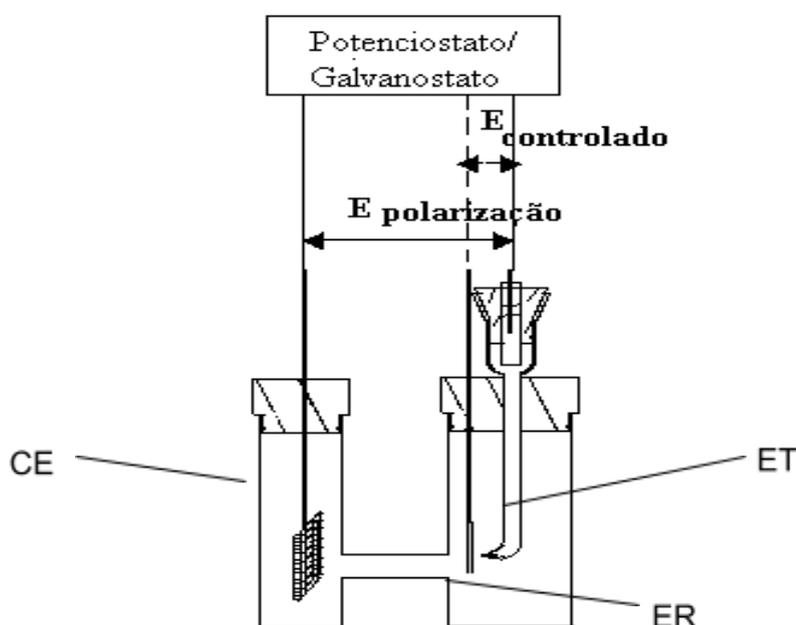


Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química*.

O equipamento necessário para impor esta perturbação é denominado de potenciostato. O potenciostato desempenha o papel de controlar a voltagem entre o eletrodo de trabalho

e o contra-eletrodo, ajustando a magnitude da voltagem entre estes eletrodos de forma a manter a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e referência segundo uma programação definida por um gerador de funções. Desta forma, o potenciostato força uma corrente pelo eletrodo de trabalho por causa da aplicação de um potencial que varia em função do tempo. A Figura 9.2 representa o esquema experimental utilizado em um experimento de voltametria cíclica, conforme Kumar (2019).

Figura 9.2. Representação esquemática para o arranjo experimental para experimento do potencial controlado, onde RE é o eletrodo de referência, CE o contra-eletrodo e WE o eletrodo de trabalho.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química*.

Estudos de Processos Superficiais

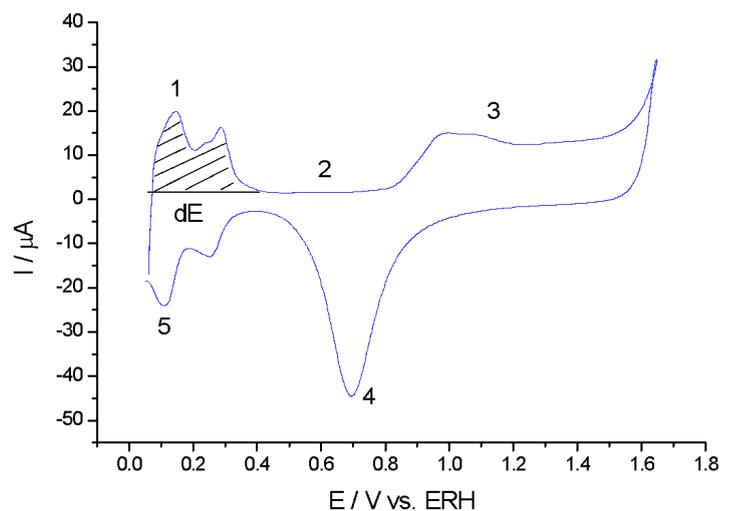
Serão obtidos voltamogramas cíclicos em eletrólito de H_2SO_4 , dentro do intervalo de potenciais utilizado. Assim, será possível a observação dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo de platina e do ouro, relacionados com a adsorção de átomos de hidrogênio formado pela decomposição de moléculas de H_2O e a formação e redução de óxidos superficiais.

As características dos voltamogramas cíclicos da platina em ácido sulfúrico têm sido muito discutidas na literatura e o perfil

do comportamento voltamétrico observado será apresentado na Figura 9.3. Observa-se que o voltamograma cíclico apresenta 5 regiões bem definidas:

- a)** Região 1: os picos correspondem às reações de ionização de hidrogênio atômico adsorvido na superfície da platina (região 5);
- b)** Região 2: corresponde a uma região onde não ocorrem processos superficiais específicos, exceto o processo de carga da dupla camada elétrica. A constância da corrente é típica para o comportamento de um capacitor;
- c)** Região 3: as correntes correspondem às reações de formação de óxidos superficiais as quais correspondem a reações parciais sucessivas de oxidação da água;
- d)** Região 4: as correntes correspondem às reações de desprendimento de oxigênio na superfície da platina;
- e)** Região 5: corresponde ao processo de redução dos óxidos superficiais formados na etapa anterior;
- f)** Região 6: corresponde às reações de deposição (adsorção) de hidrogênio atômico, as quais ocorrem por decomposição redutiva das moléculas de água ou do próton.

Figura 9.3. Voltamograma cíclico para a platina policristalina obtido a uma velocidade de 200 mV/s, em H_2SO_4 0,1 mol/L em eletrodo com área geométrica de $0,07 \text{ cm}^2$.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

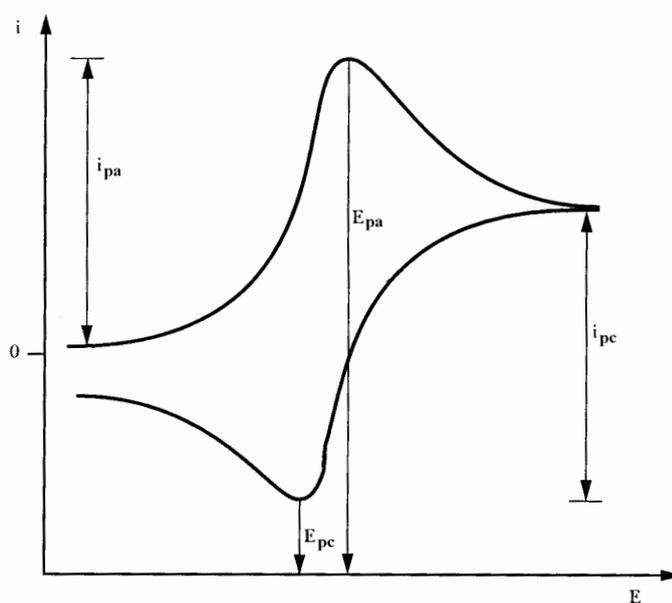
Estudos de Processos Difusionais

Para o caso de uma varredura cíclica de potencial, a

resposta à perturbação imposta ao sistema é representada na Figura 9.4. Esta resposta aparece quando no intervalo de potenciais selecionados, ocorre uma reação de transferência de elétrons, reduzindo ou oxidando uma espécie eletroativa na interface. A taxa de variação do potencial com o tempo, dE/dt é conhecida como velocidade de varredura e é fixada no software do potenciostato, assim como o intervalo de potenciais. A velocidade de varredura pode variar de 0,1 mV/s até 1 kV/s.

Observa-se que para processos de adsorção/dessorção na superfície eletródica, a corrente de pico apresenta uma relação linear com a velocidade de varredura ($i_p \propto v$). Enquanto para processos que envolvem a difusão de espécies eletroativas do seio da solução para a superfície eletródica, a corrente de pico apresenta uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($i_p \propto v^{1/2}$).

Figura 9.4. Voltamograma cíclico resultante da perturbação representada pela Figura 9.1.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

Um par redox que participa de reações rápidas de transferência de elétrons na superfície eletródica é chamado de par eletroquimicamente reversível. O potencial de redução formal, $E^{\circ'}$ (diferente de E° estritamente falando), para este par redox reversível, é a média entre o potencial de pico catódico,

E_{pc} , (ver Figura 9.4) e o potencial de pico anódico, E_{pa} . A corrente de pico catódico, i_{pa} , é aproximadamente igual à corrente de pico catódico, i_{pc} . Sendo assim, para pares redox reversíveis, são válidas as expressões:

$$E^{o'} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (9.1)$$

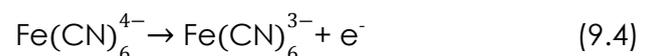
$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \cong 1 \quad (9.2)$$

A relação entre as correntes de pico anódico e catódico pode diferir da unidade para processos de difusão, se as reações de eletrodo forem acopladas a outras reações na solução. A corrente de pico para sistemas reversíveis na varredura catódica é dada pela equação de Randles-Sevcik,

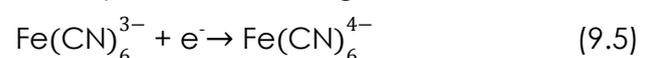
$$i_{pc} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{3/2} \quad (9.3)$$

na qual, i_p é a corrente de pico (ampères), A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), C é a concentração (mol/cm^3) e v a velocidade de varredura (V/s). Pela Equação 9.3, observa-se que, para um processo difusional, a corrente de pico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura e concentração da espécie eletroativa no seio da solução.

Quando o potencial é varrido positivamente (varredura direta), este atinge um potencial suficientemente positivo para oxidar o íon ferrocianeto, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, e a corrente anódica é devida ao processo



assim o eletrodo atua como oxidante e a corrente de oxidação atinge um pico. A concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ diminui na superfície eletródica e então a corrente de oxidação diminui. Quando a direção da varredura é revertida para a varredura catódica, o potencial do eletrodo é ainda suficientemente positivo para continuar a oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, portanto a corrente anódica ainda continua na varredura catódica, até que o eletrodo torna-se suficientemente redutor para que o processo equacionado a seguir ocorra:



resultando na corrente de pico catódica, que diminui quando

a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ diminui nas adjacências do eletrodo.

Na varredura direta, o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ é eletroquimicamente gerado a partir de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (processo anódico) e na varredura reversa o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ é eletroquimicamente reduzido a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (processo catódico). Note que na técnica de voltametria cíclica, os vários estados de oxidação são rapidamente gerados.

MATERIAIS E REAGENTES

- Potenciostato;
- Computador para aquisição de dados;
- 1 suporte universal;
- 1 garra;
- 1 mufa;
- 5 balões volumétrico de 25 mL;
- 2 balões volumétrico de 250 mL;
- Micropipeta de 1000 μL e 100 μL ;
- 1 pipeta de Pausteur;
- Eletrodo de trabalho (Pt, Au e Grafite);
- Contra eletrodo de grafite (Alfa Aesar, 99%);
- Eletrodo de referência Ag/AgCl saturado;
- 1 eletrodo impresso SP 110;
- 100 mL de solução de H_2SO_4 0,5 M;
- 50 mL de diversas soluções de ferrocianeto de potássio com concentrações de: 1 mmol/L, 2 mmol/L, 5 mmol/L, 10 mmol/L e 20 mmol/L em solução de KCl 0,1 mol/L.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Parte A - Voltametria Cíclica da Platina

Monte a célula eletroquímica, conforme mostra a Figura 9.2:

- 1) Preencher a célula eletroquímica com cerca de 20 mL da solução de H_2SO_4 0,5 mol/L (eletrólito), até cobrir os três eletrodos e borbulhador;
- 2) Desoxigenar a solução, borbulhando nitrogênio por aproximadamente 15 minutos;

3) Ligue o computador;

4) Ligue o potenciostato e conecte os fios nos eletrodos: WE- no eletrodo de trabalho, CE- contra eletrodo de grafite e REF- eletrodo de referência.

Obs.: Caso os valores de corrente ultrapasse o limite do fundo de escala, deve-se aumentar o fundo de escala para a próxima grandeza acima.

Acerte os parâmetros para a VC no software do potenciostato, conforme a Tabela 9.1 abaixo. Faça pequenos ajustes nos valores dos potenciais inicial e final, caso seja necessário, para reproduzir o voltamograma da Figura 9.3.

Tabela 9.1. Parâmetros experimentais do ensaio eletroquímico da Pt.

Experimento	E inicial (mV)	E final (mV) vs Ag/AgCl	Velocidade de varredura (mV/s)	Número de ciclos	Fundo de escala
1	-180	1370	100	10	1 mA
2			70		1 mA
3			50	3	1 mA
4			30		100 μ A
5			20		100 μ A

Para aferir a ausência de O_2 , observe se na voltametria da Pt obtida a linha que separa a região anódica e catódica do voltamograma é simétrica (IMPORTANTE).

Parte B - Voltametria Cíclica do Ouro

Utilizando a célula anterior, substituir o eletrodo de trabalho de Pt por um eletrodo de ouro. Desoxigenar a solução por mais 15 minutos e seguir o procedimento da Tabela 9.2 para fazer a VC.

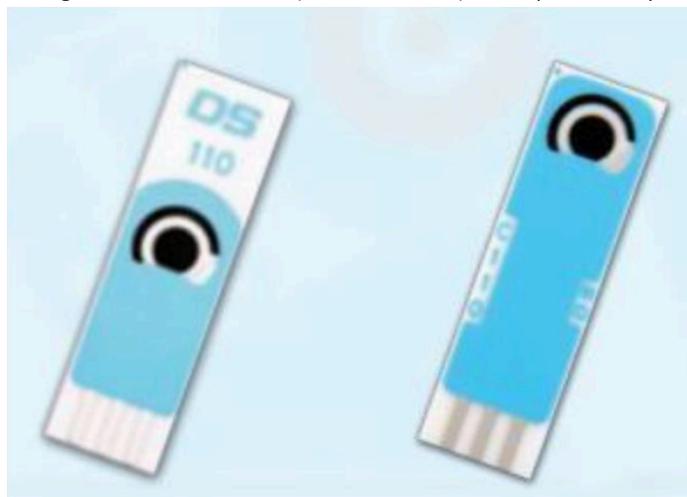
Tabela 9.2. Parâmetros experimentais do ensaio eletroquímico do Au.

Experimento	E inicial (mV)	E final (mV) vs Ag/AgCl	Velocidade de varredura (mV/s)	Número de ciclos	Fundo de escala
1	-180	1370	100	10	1 mA
2	-180	1370	20	3	100 μ A

Parte C - Estudo semi-quantitativo de concentração do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Neste experimento, será utilizado um eletrodo impresso SP 110, que consiste em um eletrodo de carbono com 4 mm de diâmetro (trabalho), contendo contato de prata para a ligação de seus componentes. O eletrodo de pseudoreferência é o de prata, enquanto o contra-eletrodo é o carbono. O eletrodo impresso pode ser observado conforme a Figura 9.5:

Figura 9.5. Eletrodo impresso da DropSens (Metrohm).



Fonte. Fabricante.

O presente ensaio será usado para determinar a concentração da solução de ferrocianeto de potássio, de forma semi-quantitativa.

- 1) Coloque o eletrodo impresso, deixando o mesmo inclinado para baixo em relação a entrada (para evitar da gota entrar no contato elétrico);
- 2) Faça a conexão com o computador (botão connect);

- 3) Comece as medidas com a solução mais diluída de ferrocianeto de potássio;
- 4) A cada medida realizada, limpe a gota com água destilada ou mili-Q;
- 5) Cuidado para a gota não secar;
- 6) Ao terminar de medir todas as soluções, realize a medida da solução desconhecida.

Use os parâmetros descritos na Tabela 9.5. para realização das VC:

Tabela 9.5. Parâmetros experimentais da determinação semi-quantitativa de concentração de ferrocianeto de potássio.

Experi- mento	E inicial (mV)	E final (mV) vs Ag/A gCl	Velocidade de varredura (mV/s)	Número de ciclos	Concen- tração (mmol/L)	Fundo de escala
1	-180	770	20	3	1	10 μ A
2	-180	770		3	2	10 μ A
3	-180	770		3	5	100 μ A
4	-180	770		3	10	100 μ A
5	-180	770		3	20	1 mA
6	-180	770		3	Desconhe- cida	100 μ A

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual o objetivo da prática?
- **Questão 2.** Defina voltametria cíclica e apresente suas aplicações.
- **Questão 3.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “O equipamento necessário para impor perturbação em um sólido ou solução é denominado de galvanostato que verifica mudança de valores de corrente pelo controle de

intensidade de potencial."

- **Questão 4.** Quais são os tipos de eletrodos que devem ser utilizados para medidas de voltametria cíclica?
- **Questão 5.** Quais são os processos que serão observados na superfície do eletrodo devido a aplicação de potenciais variados?
- **Questão 6.** Cite e explique o que ocorre nas regiões características observadas no comportamento voltamétrico.
- **Questão 7.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "A relação entre as correntes de pico anódico e catódico pode diferir da unidade para processos de difusão, se as reações de eletrodo forem acopladas a outras reações na solução."
- **Questão 8.** Quais os materiais que devem ser utilizados como eletrodo de trabalho para as medições na parte A, B, C e D do roteiro?
- **Questão 9.** Quais são e qual a concentração dos eletrólitos a serem utilizados em cada tipo de experimento (experimentos da parte A, B, C e D)?

Pós Prática

- **Questão 1.** Apresente os voltamogramas obtidos nos experimentos realizados nas partes A e B, destacando-se os vários estágios antes de se atingir o regime estacionário. Discuta os resultados obtidos.
- **Questão 2.** Para a Pt faça um gráfico mostrando a corrente de um pico de um dos processos de adsorção de hidrogênio em função da velocidade de varredura e da raiz quadrada da velocidade de varredura.
- **Questão 3.** Determine a área ativa a platina policristalina seguindo os passos como segue: Determinar a área ativa do eletrodo de platina policristalino, integrando-se a região 1 do voltamograma da platina, correspondente a carga de oxidação do hidrogênio adsorvido na platina (área destacada na Figura 9.3). Inicialmente, integra-se a região delimitada na Figura 9.3, tendo como abscissa o potencial eletródico. A unidade de área será então expressa em $A \times V$ ou $C \times V/s$. Lembrando que $v = dEdt = \Delta E \Delta t$, dividindo-se o valor da integração acima pela velocidade de varredura, v ,

obtém-se o valor da carga de adsorção de hidrogênio em C. Dividir esta carga obtida da oxidação de hidrogênio adsorvida na platina por 220 C/cm^2 que corresponde a carga de oxidação de hidrogênio na superfície da platina policristalina perfeitamente lisa (fator de rugosidade 1). Para determinar o fator de rugosidade, divide-se a área eletroquimicamente ativa da platina por sua área geométrica. Observação: este procedimento foi desenvolvido para um gráfico em que a unidade de corrente é o ampere.

- **Questão 4.** Para o estudo semi-quantitativo de concentração do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, faça um gráfico de potencial (V) vs corrente (mA) das diversas concentrações analisadas.
- **Questão 5.** Faça um gráfico de concentração (eixo x) vs corrente de pico (mA) anódico e catódico, contendo todos os pontos de concentração do par-redox.
- **Questão 6.** Faça a regressão linear dos pontos, com os valores do coeficiente linear e angular determine o valor de concentração da amostra desconhecida.
- **Questão 7.** Faça uma análise qualitativa das reações que ocorrem na varredura anódica e catódica.

PRÁTICA 10

REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

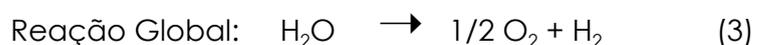
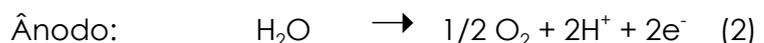
OBJETIVOS

Determinação dos parâmetros de Tafel para a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrodos de Ni e Pt.

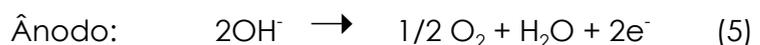
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Com a atual crise energética mundial evidenciou-se a pesquisa e desenvolvimento de fontes energéticas alternativas, dentre as quais o hidrogênio se destaca pela simplicidade de conversão, facilidade de transporte e vantagens econômicas. Uma das formas mais viáveis para a obtenção de hidrogênio é a eletrólise. Dentro de um eletrocatalisador, composto essencialmente de ânodos e cátodos separados por membranas e imersos em solução ácida ou básica, uma corrente contínua constante flui através dos eletrodos gerando hidrogênio segundo as reações:

Em meio ácido:



Em meio básico:



Para uma dada corrente I , a diferença de potencial entre cátodos e ânodos é dada por:

$$\Delta V = \Delta E_{\text{rev}} + \eta_a + \eta_c + IR_{\text{sol}} \quad (10.7)$$

na qual, ΔE_{rev} é a diferença de potencial termodinâmico (para $I = 0$) entre os eletrodos, η_a e η_c são os sobrepotenciais anódicos e catódicos, correspondentes às reações de evolução de oxigênio e hidrogênio, respectivamente, e IR_{sol} é a queda ôhmica devido à resistência da célula.

A partir da Equação (10.7), uma diminuição no ΔV da célula para uma dada corrente pode ser obtida através da redução dos sobrepotenciais η_a e η_c , visto que o termo $+ IR_{\text{sol}}$ é facilmente minimizável através da geometria da célula e o ΔE_{rev} não pode ser alterado. Assim a pesquisa por novos materiais eletródicos tem por objetivo básico a diminuição do valor de η_a ou η_c minimizando assim o valor de ΔV , o que leva à uma redução no custo de produção de hidrogênio.

O sobrepotencial corresponde à diferença entre o potencial do eletrodo (E) a uma dada densidade de corrente (i) em relação ao potencial para $i = 0$, ou seja, o potencial reversível (E') da reação em questão ($\eta = E - E'$). Este parâmetro está relacionado com a densidade de corrente na célula através da equação empírica proposta por Tafel (para $\eta < 120$ mV):

$$\log i = \log i_0 + \eta/b \quad (10.2)$$

ou

$$\eta = b \log i_0 - b \log i \quad (10.3)$$

na qual, i_0 é a densidade de corrente de troca e b é a tangente de Tafel. Um acréscimo de i mantendo η constante ou um acréscimo de η mantendo i constante pode ser obtido aumentando i_0 ou reduzindo η . Logo, estes dois parâmetros podem ser otimizados tanto através de materiais que apresentem uma grande eficiência para a reação eletródica como aumentando a área efetiva, de tal forma que, para uma mesma corrente I , a densidade de corrente ($i = I/A$) será menor, resultando num valor de η menor. Além disso, pode-se procurar materiais que exibam os dois efeitos combinados. De um ponto de vista prático, os materiais promissores devem ainda manter estável o seu desempenho por longos períodos de tempo sob condições operacionais.

MATERIAIS E REAGENTES

- Célula eletroquímica em H;
- Eletrodos de platina;
- Eletrodos de níquel;
- Eletrodo de referência de calomelano;
- Ácido sulfúrico 1,0 mol/L;
- Hidróxido de sódio 1,0 mol/L;
- Potenciostato controlado por computador.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

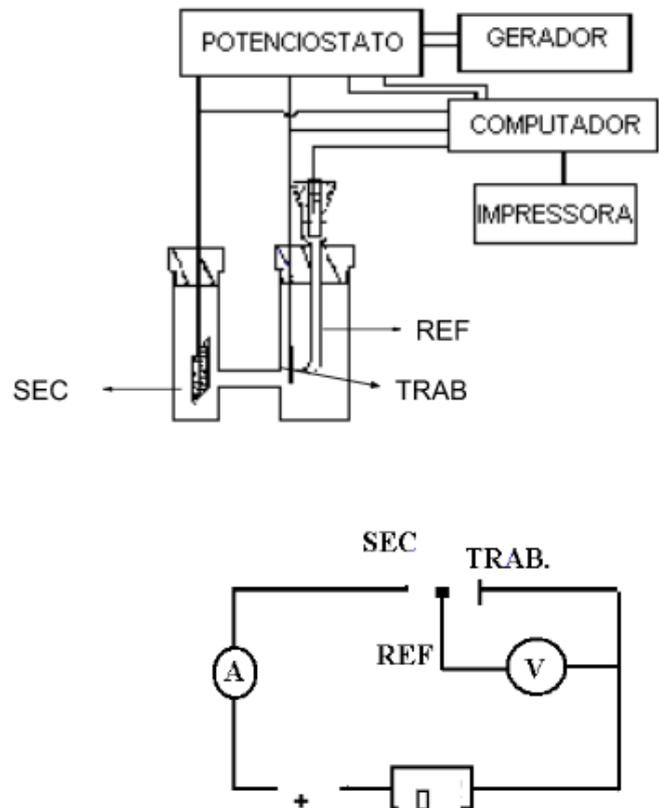
Utilize um eletrodo de Pt (fio) tanto em solução ácida (H_2SO_4 1,0 mol/L) como em solução básica (NaOH 1,0 mol/L). Utilize o eletrodo de Ni somente em solução básica (NaOH 1,0 mol/L).

Utilize o eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina (lâmina). Monte o circuito eletroquímico conforme mostra o esquema da Figura 10.1, onde o esquema de cima refere-se ao uso de um potenciostato/galvanostato. O esquema de baixo refere-se ao uso de uma fonte de corrente contínua. Escolha aquele que for apropriado ao seu caso.

Meça e anote a área do eletrodo de trabalho e inicie com o eletrodo de fio de Pt em meio ácido:

- a)** Ajuste a densidade de corrente a um valor de 100 mA/cm^2 . Espere a estabilização do potencial até que haja uma variação de $\pm 1 \text{ mV}$ em 1 minuto. Anote a leitura do potencial;
- b)** Diminua a densidade de corrente para 80 mA/cm^2 . Repita o procedimento anterior;
- c)** Repita para as densidades de corrente de: 60, 40, 30, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2 e 1 mA;
- d)** Faça as medidas equivalentes no sentido da corrente crescente, sem interrupção;
- e)** Repita os procedimentos **a)** até **d)** para o mesmo eletrodo em meio alcalino;
- f)** Repita os procedimentos para o eletrodo de Ni em meio alcalino. Meça e anote a área do eletrodo de trabalho.

Figura 10.1. Representação esquemática do circuito eletroquímico utilizado para o levantamento das curvas de polarização, na qual, FCC é a fonte de corrente contínua, A é o amperímetro, V é o voltímetro, SEC é o eletrodo secundário, TRAB é o eletrodo de trabalho e REF é o eletrodo de referência.



Fonte: E. A. Ticianelli; L. H. Mazo. *Laboratório de Física-Química.*

QUESTIONÁRIOS

Pré Prática

- **Questão 1.** Qual o objetivo da prática?
- **Questão 2.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? "O hidrogênio se destaca como fonte de energia alternativa pela complexidade de conversão, cuidado redobrado de transporte e alto custo."
- **Questão 3.** Dada uma corrente, apresente a equação que representa o cálculo da diferença de potencial entre cátodos e ânodos.
- **Questão 4.** Qual é o parâmetro que influencia na minimização da queda ôhmica?
- **Questão 5.** Defina sobrepotencial.
- **Questão 6.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa?

“Materiais que apresentem uma grande eficiência para a reação eletrodica ou aumento da área efetiva resulta, para uma mesma corrente I , resulta em maior densidade de corrente ($i = I/A$), levando a um valor de η menor.”

- **Questão 7.** A afirmação a seguir é verdadeira ou falsa? “No experimento, utilize um eletrodo de Pt (fio) somente em solução ácida (H_2SO_4 1,0 mol/L) e o eletrodo de Ni em solução ácida (H_2SO_4 1,0 mol/L) e em solução básica (NaOH 1,0 mol/L).”
- **Questão 8.** Quais os três tipos de eletrodos que devem ser utilizados no sistema a ser montado?
- **Questão 9.** Quais os valores de densidade de corrente que devem ser utilizados nos experimentos?

Pós Prática

- **Questão 1.** Determine as médias dos valores dos potenciais eletrodicos, para cada corrente, e faça o gráfico de E vs $\log i$.
- **Questão 2.** Calcule os coeficientes de Tafel, utilizando o domínio do gráfico com comportamento linear (baixas densidades de corrente). Em seguida, explique o porquê dos desvios de linearidade.
- **Questão 3.** Faça uma análise comparativa dos resultados obtidos nos dois eletrodos e nos dois meios empregados.
- **Questão 4.** Um eletrolisador opera a 135 mA/cm^2 . Para o caso da Pt, qual é o meio que apresenta menor sobrepotencial e portanto seria mais indicado para se ter menor consumo energético?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARD, A.J.; FAULKNER, I. R. **Electrochemical methods: fundamental and applications**. New York: John Wiley, 1980. 718 p

CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Livro técnico, 1972. v. 1

DAMASKIN, B. B.; PETRI, Q. A. **Fundamentos de la electroquímica teorica**. Moscow: MIR. 1981.

DANIELS, F.; WILLIAMS, J. H.; BENDER, P.; ALBERTY, R. A. **Experimental physical chemistry**. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 1970. 669.

PARSONS, R. **Handbook of electrochemical constants**. London: Butterworth, 1959. 113p.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: EDusp, 1998. 224p.

TICIANELLI, E. A.; MAZO, I. H. **Laboratório de físico-química**, São Paulo, [s.l.]. 2011.



Na década de 1990, os professores Artur de Jesus Motheo e Edson A. Ticianelli elaboraram uma apostila denominada "Laboratório de Físico-Química" contendo diversas práticas, para serem aplicadas na disciplina de Laboratório de Físico-Química ministrada no IQSC/USP, para os alunos do curso de Bacharelado em Química.

Em 2022, estamos lançando uma nova edição, revisando a forma de apresentação das práticas, mas mantendo a proposta inicial. Com a adição de questionários que visam à revisão da teoria direcionamento dos estudantes no tratamento dos dados, esperamos trazer uma versão atualizada e complementada para discentes e docentes que possam se interessar sobre essa disciplina.

Bons estudos!

Os autores.

