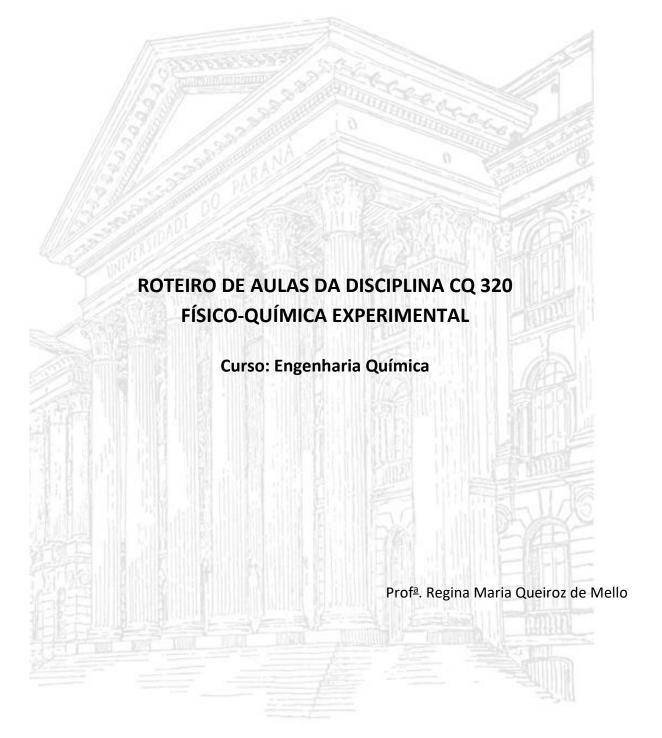


# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA





Curitiba
2º semestre de 2022

# Sumário

Cronograma das aulas práticas i
Estrutura dos Relatóriosii
Algarismos significativos
PRÁTICA 01 – TENSÃO SUPERFICIAL I - Tensão superficial de líquidos puros e de soluções:
ESPALHAMENTO E MÉTODO DA ASCENÇÃO CAPILAR
PRÁTICA 02 – TENSÃO SUPERFICIAL II – Método da massa da gota e excesso superficial 5
PRÁTICA 03 – DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM FIBRA
DE ALGODÃO
PRÁTICA 04 – DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO18
PRÁTICA 05 – CONDUTIVIDADE DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS – ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS – TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA21
PRÁTICA 06 – CÉLULAS ELETROQUÍMICAS GALVÂNICAS E DE CONCENTRAÇÃO –
DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO AgCI
PRÁTICA 07 – CORROSÃO E ELETRÓLISE AQUOSA30
PRÁTICA 08 - PROCESSOS ELETROLÍTICOS: ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL35

# Cronograma das aulas práticas

2ª feira	6ª feira	Conteúdo
17/10	21/10	Aula de apresentação
24/10	28/10	PRÁTICA 01 – TENSÃO SUPERFICIAL I - Tensão superficial de líquidos puros e de soluções: ESPALHAMENTO E MÉTODO DA ASCENÇÃO CAPILAR
31/10	04/11	PRÁTICA 02 – TENSÃO SUPERFICIAL II – MÉTODO DO PESO DA GOTA
07/11	11/11	PRÁTICA 03 – DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM FIBRA DE ALGODÃO
14/11	18/11	PRÁTICA 04 – DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO
21/11	25/11	SIEPE – Videoaula de revisão
28/11	02/12	Prova 1
05/12	09/12	PRÁTICA 05 – CONDUTIVIDADE DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS – ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS – TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA
12/12	16/12	PRÁTICA 06 – CÉLULAS ELETROQUÍMICAS GALVÂNICAS E DE CONCENTRAÇÃO – DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO AgCI
19/12	23/12	Aula de exercícios
16/01	20/01	PRÁTICA 07 – CORROSÃO E ELETRÓLISE AQUOSA
23/01	27/01	PRÁTICA 08 – PROCESSOS ELETROLÍTICOS: ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL
30/01	03/02	Revisão
06/02	10/02	2ª prova
13/02	17/02	2ª chamada
20/02	24/02	Carnaval e recesso
27/02	03/03	Exame Final

**Procedimento de aulas:** Mochilas e similares devem ficar guardados nos armários que ficam na antessala do laboratório. O guarda-pó é obrigatório assim como o uso de calçados fechados e de calça comprida. O uso de óculos é opcional para os que não usam lente de contato. Um kit de trabalho fica embaixo da bancada e deve ser examinado antes do início de cada aula.

**Avaliação:** Duas provas e relatórios Cálculo da nota do curso (NC): NC = (0,5MR + 0,5MP)

onde: MR = Média das notas dos relatórios

MP = Média das notas das 2 provas

**Obs.:** Aluno ausente tem nota igual a zero no relatório. Se a falta for justificada, o cálculo da média dos relatórios não levará em conta tal nota zero.

#### Estrutura dos Relatórios

Cada relatório (um por bancada) deverá ser entregue até no máximo na semana seguinte à realização do experimento e poderá ser digitado ou manuscrito ou ainda, uma mescla de digitado com manuscrito. Os seguintes itens deverão estar presentes:

#### - Cabeçalho: valor: 1,0 ponto

Deve conter: (i) nome da disciplina; (ii) título do experimento; (iii) data de **realização** do experimento; (iv) o número da bancada e (v) o nome dos alunos do grupo.

#### 1 – Introdução: valor: 1,0 ponto

A introdução deve ser breve e situar o tema do experimento. **Não deve ser copiada da apostila**. Deve abordar conceitos pertinentes ao experimento e vir de fonte confiável da literatura. Livros de Físico Química e artigos científicos são indicados. Livros de Química Geral não são indicados por abordarem os assuntos de forma muito superficial. Consulte as normas ABNT para fazer a chamada numérica ou nominal das referências.

# 2 – Objetivo: valor: 0,5 ponto

Citar o objetivo do experimento

#### 3 – Procedimento experimental: valor: 1,0 ponto

Faça uma lista dos materiais utilizados e descreva **resumidamente** o procedimento experimental. Descreva **com detalhes** as modificações que não constam na apostila.

#### 4 – Resultados e discussão: valor: 5,0 pontos

Apresente os resultados obtidos de forma clara e completa. Para isso, use tabelas, gráficos, etc. Apesar de ser redundante apresentar tabela e gráfico num trabalho, no relatório isso é necessário para que a correção dos cálculos e conversões possa ser feita. Por exemplo: A pressão atmosférica no dia do experimento era de 690,0 mmHg (91992,43 Pa). Você deverá apresentar o dado coletado (690,0 mmHg) e o dado convertido (91992,43 Pa). Use excesso de algarismos significativos durante os cálculos. Faça a aproximação apenas no resultado final. Faça uma análise crítica dos resultados e compare, sempre que possível, com dados da literatura (ex.: handbook of chemistry and physics). Não esqueça de citar no texto do relatório a referência bibliográfica da literatura consultada. A seguir, calcule a porcentagem do erro relativo (%ER) do experimento:

$$\% \ \mathsf{ER} = \left( \frac{valor \ obtido \ - \ valor \ verdadeiro}{valor \ verdadeiro} \right) \cdot 100\%$$

Não esqueça de colocar os títulos das tabelas e a legenda das figuras e de citá-las no texto.

# 5 – Conclusão: valor: 0,5 ponto

Apresente de forma sucinta os principais resultados obtidos juntamente com uma avaliação crítica do experimento.

#### 6 – Referências bibliográficas: valor: 1,0 ponto

Devem ser provenientes de fontes confiáveis de informação e devem estar numeradas ou em ordem alfabética de autores, conforme as normas da ABNT. Toda referência listada nesse item deve estar citada no texto e vice-versa.

**IMPORTANTE!** O atraso de um dia na entrega do relatório acarreta um desconto de 10% no seu valor. Relatórios com mais de um dia de atraso não serão aceitos

# Algarismos significativos

Entende-se por *algarismo significativo*, na expressão de um resultado aproximado, "cada um dos algarismos que, a começar do primeiro algarismo diferente de zero à esquerda da vírgula, está isento de erro, ou tem um erro máximo igual a meia unidade de sua ordem decimal, por falta ou por excesso". Assim, cada um dos números a seguir possuem 4 algarismos significativos:

Números que contenham potência de dez serão todos algarismos significativos exceto a própria potência. Assim para 4 algarismos significativos temos:  $785,4 = 7,854 \times 10^2$ 

Zeros à esquerda não são algarismos significativos. Exemplo:

 $0,0000000003 \rightarrow apenas um algarismo significativo$ 

# 1 - Regras para operações matemáticas com algarismos significativos

As regras usadas para determinar o número de algarismos significativos diferem para adição e subtração, multiplicação e divisão e, logaritmos e exponenciação.

Na **adição e na subtração** o resultado não pode ter mais <u>casas decimais</u> do que a medida com o menor número de <u>casas decimais</u>. Ex.:

$$\begin{array}{r}
 100,4 \\
 + 0,1234 \\
 \hline
 100,5234 = 100,5
 \end{array}
 \qquad \begin{array}{r}
 100,5 \\
 - 0,1234 \\
 \hline
 100,3766 = 100,4
 \end{array}$$

Na **multiplicação e divisão** o resultado deve ser informado com o mesmo número de <u>algarismos significativos</u> da medida com o menor número de <u>algarismos significativos</u>. Ex.:

$$0,1048 \times 0,00341 = 3,57368 \times 10^{-4} = 3,57 \times 10^{-4}$$
  
 $3,57 \times 10^{-4} / 0,1048 = 3,40648855 \times 10^{-3} = 3,41 \times 10^{-3}$ 

Para **logaritmos** o resultado deve ser informado com o número de algarismos significativos após a vírgula igual ao número total de algarismos significativos do dado. Ex.: ln 698,0 = 6,548219103 = 6,5482

Na **exponenciação** o resultado deve ser informado com o número de algarismos significativos igual ao número de algarismos significativos <u>após a vírgula</u> do dado. Ex.: exp 6,5482 = 697,9866664 = 698,0

#### 2. Arredondamento de resultados numéricos

Quando o algarismo que se segue ao último dígito permitido é menor do que 5, todos os algarismos desnecessários devem ser simplesmente descartados.

$$\begin{array}{rcl}
100,4 \\
+ & 0,1234 \\
\hline
100,5234 & = & 100,5
\end{array}$$

$$0,1048 \times 0,00341 = 3,57368 \times 10^{-4} = 3,57 \times 10^{-4}$$

Quando o algarismo que se segue ao último dígito permitido é maior do que 5, ou 5 seguido de outros dígitos, o último algarismo permitido é aumentado de uma unidade e os algarismos desnecessários são simplesmente descartados.

$$\begin{array}{rcl}
100,4 \\
- & 0,1234 \\
\hline
100,2766 & = & 100,3
\end{array}$$

Quando o algarismo que se segue ao último dígito permitido é igual a 5, ou 5 seguido somente de zeros, existem duas possibilidades:

- a) se o último dígito a ser mantido for ímpar, ele é aumentado de uma unidade e o 5 desnecessário é descartado, bem com os eventuais zeros
- b) se o último dígito a ser mantido for par, ele é conservado sem alterações e o 5 desnecessário é descartado, bem com os eventuais zeros.

#### Observações importantes:

Somente valores medidos experimentalmente (ou seja, valores que contêm incertezas de medida) limitam a precisão dos resultados de cálculos. *Valores numéricos exatos* (como proporções estequiométricas, concentrações esperadas, número de repetições de uma medida, etc) *contêm um número infinito de algarismos significativos* e, portanto, não limitam a precisão de um resultado.

# PRÁTICA 01 – TENSÃO SUPERFICIAL I - TENSÃO SUPERFICIAL DE LÍQUIDOS PUROS E DE SOLUÇÕES: ESPALHAMENTO E MÉTODO DA ASCENÇÃO CAPILAR

Quando um líquido está em contato com outro meio (que pode ser líquido, vapor ou sólido), as forças de atração sobre as moléculas situadas na superfície do líquido ou perto dela, não estarão mais em equilíbrio e estas sofrerão uma força resultante, normalmente na direção da superfície para o líquido, caso a atração entre as moléculas no líquido seja mais forte do que do líquido e o meio (que é o caso do contato entre o líquido e seu vapor). Devido à este efeito, o líquido tenderá a assumir um formato que apresenta uma área mínima de superfície, que no caso de uma gota de água em queda livre no vácuo, será uma esfera. Devido a esta tendência espontânea de se contrair, a superfície do líquido se comporta como uma membrana de borracha sob tensão. Para se aumentar a área desta superfície, trabalho deve ser exercido no líquido. A energia associada a este trabalho é conhecida como energia de Gibbs superficial G, que dividida pela área superficial A recebe o símbolo  $\gamma$ , sendo denominada tensão superficial, ou seja:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_1}$$

onde T é a temperatura, p a pressão e  $n_i$  a quantidade de matéria do i-ésimo componente para sistemas multicomponentes. A unidade da tensão superficial é de energia por unidade de área (J m<sup>-2</sup>) ou força por unidade de comprimento (N m<sup>-1</sup>) porque a tensão superficial também pode ser vista como a força necessária para romper uma linha de superfície ( $\gamma$ =dF/d $\ell$ ).

Devido à tensão superficial a água se comporta como se tivesse uma membrana elástica em sua superfície. Este fenômeno pode ser observado em quase todos os líquidos, e é o responsável pela forma esférica de gotas ou bolhas do líquido. A razão é que as moléculas de água interagem muito mais fortemente com suas vizinhas do que com as moléculas do ar, na interface. As moléculas que estão no interior da gota, por exemplo, interagem com outras moléculas em todas as direções; as moléculas da superfície, por outro lado, interagem somente com moléculas que estão nas suas laterais ou logo abaixo (vide Figura 1). Este desbalanço de forças intermoleculares faz com que estas moléculas, da superfície, sejam atraídas para o interior do líquido. Para se remover estas moléculas da superfície é necessário certa quantidade mínima de energia - a tensão superficial. Para a água, isto corresponde a 72,75 mN.m<sup>-1</sup>, a 20 °C. Para outras temperaturas, vide Tabela 1 a seguir.

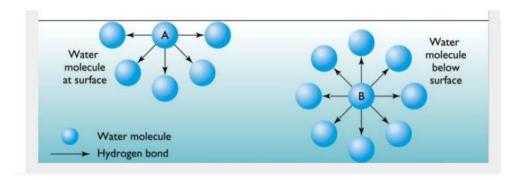


Figura 1 - Diagrama de forças de coesão no interior e na superfície de um líquido.

**Tabela 1** – Densidade e tensão superficial da água em várias temperaturas

Temperature (°C)	Density (g/cm³)	$mN m^{-1}$	Temperature (°C)	Density (g/cm³)	γ mN m <sup>-1</sup>
0	0.99987	75.6	30	0.99567	71.18
5	0.99999	74.9	40	0.99224	69.56
10	0.99973	74.22	50	0.98807	67.91
15	0.99913	73.49	60	0.98324	66.18
18	0.99862	73.05	70	0.97781	64.4
20	0.99823	72.75	80	0.97183	62.6
25	0.99707	71.97	100	0.95838	58.9

<sup>a</sup> Source: R. C. Weast and M. J. Astle, Eds., CRC Handbook of Physics and Chemistry, 63<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.

#### **Ângulo de Contato**

O ângulo de contato de uma interface líquida depende apenas das propriedades físicas dos três meios de contato (sólido, líquido e fluido), sendo independente do formato do recipiente e da gravidade. A Figura 2 mostra o comportamento de uma gota sobre uma superfície que apresenta alta molhabilidade ( $\theta$  = 0), molhabilidade média ( $\pi$  <  $\theta$  <0) e sem molhabilidade ( $\theta$  =  $\pi$ ).

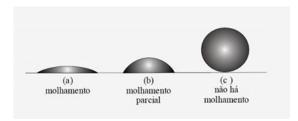


Figura 2 – Comportamento de uma gota sobre uma superfície

Para líquidos molhantes, as forças de coesão (forças líquido-líquido) são menores que as forças de adesão (forças sólido-líquido). Em líquidos não molhantes, o oposto ocorre. É evidente que, se as forças de campo (gravitacionais, por exemplo) que agem no sistema são pequenas, o formato das gotas se aproxima de uma esfera, com contato com a superfície em apenas um ponto, ou seja, com um ângulo de contato que se aproxima de 180°.

Se um tubo capilar for mergulhado parcialmente em um líquido (vide Figura 3), haverá uma diferença entre o nível interior e o nível exterior do líquido podendo ocorrer ascensão (forças adesivas mais fortes que as coesivas) ou depressão capilar (forças adesivas mais fracas que as coesivas).

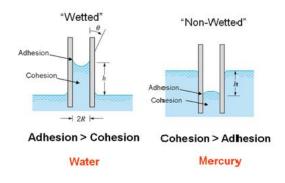
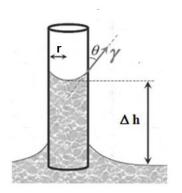


Figura 3 – Ascensão e depressão capilar

A tendência de líquidos ascenderem nos tubos capilares é uma consequência da tensão superficial ( $\gamma$ ), que pode ser correlacionada com a ascensão capilar,  $\Delta$ h (vide Figura 4). Note

que o ângulo de contato é o ângulo dentro do líquido entre a parede do tubo e a tangente à superfície do líquido na parede do tubo.



**Figura 4** – Ascensão capilar de um líquido

Força devido à tensão superficial:  $(\gamma \cos \theta \ 2\pi r)$ 

Peso da coluna do líquido: m.g =  $\rho$ .V.g =  $\rho$ . $\pi$ . $r^2$ . $\Delta$ h.g

(Obs.:  $g = 9,78 \text{ m s}^{-2} \text{ em Curitiba}$ )

Assim, no equilíbrio a altura:  $\Delta h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho.g.r}$ 

Para o sistema vidro/água/ar,  $\theta \approx 0$ .

Então: 
$$\gamma = \frac{\rho.g.\Delta h.r}{2}$$

# **Procedimento Experimental**

#### Material:

Água destilada, Metanol, n-butanol, dodecilssulfato de sódio (SDS) ( $C_{12}H_{23}SO_3^-Na^+$ ) 5% m/v; em frascos conta-gotas, lâmina de vidro, régua pequena, tubo capilar, béquer de 50mL.

# 1º parte - Comparação do espalhamento de líquidos em sólidos.

Para entender as características físicas de um líquido como tensão superficial, ação capilar, curvatura dos meniscos, viscosidade, miscibilidade é preciso entender as interações moleculares denominadas forças de coesão (formato arredondado) e forças de adesão (maior espalhamento).

1 – Lavar co	om detergente,	água de torneir	a e água dest	ilada a placa (	de vidro. Secar	com p	papel
toalha							

- 2 Coloque gotas de água, metanol, butanol e dodecil e ordene as amostras de acordo com o grau de espalhamento: \_\_\_\_\_ < \_\_\_ < \_\_\_ <
- 3 Agora anote o que ocorrerá quando as amostras são gotejadas lado a lado na placa de vidro:
  - a) água + metanol :\_\_\_\_\_
  - b) água + butanol: \_\_\_\_\_
  - c) água + SDS a 5%: \_\_\_\_\_
  - d) butanol + metanol:
  - e) SDS a 5% + metanol:\_\_\_\_\_
  - f) SDS a 5% + butanol: \_\_\_\_\_

# 2ª Parte: Método da Ascensão capilar

- 1 Lave bem uma régua pequena e um tubo capilar e seque-os. Para secar o capilar, use um pissete vazio.
- 2 Coloque certa quantidade de água no béquer e mergulhe nele uma régua.
- 3 Mergulhe a ponta do capilar na água e junte-o à escala da régua. Verifique se o capilar está limpo por dentro abaixando-o e elevando-o sempre com a ponta mergulhada. O nível do líquido dentro do capilar deve sempre recuperar a posição original.
- 4 Meça as alturas do líquido no béquer e do menisco no capilar.
- 5 Repita o procedimento para os outros líquidos.
- 6 Calcule o raio do tubo capilar pela altura de ascensão capilar, com o valor conhecido da tensão superficial da água (vide Tabela 1):

$$r = \frac{2\gamma}{\rho.g.\Delta h}$$

7 – A partir do valor do raio encontrado no item anterior, calcule a tensão superficial das amostras. Use a aproximação de que a densidade da solução de SDS é a mesma que a da água.

8 – Outra opção é usar o valor do raio do capilar igual a 0,5 mm e calcular a tensão superficial da água. Veja com o professor qual procedimento ele adotará.

Tabela 2 – Dados obtidos para cálculo da tensão superficial a °C

líquido	água	SDS a 5%	n-butanol	metanol
h <sub>líq béq</sub> ./ m				
h men cap./ m				
∆h / m				
$\rho$ / kg m <sup>-3</sup>				
γ/mN m <sup>-1</sup>				

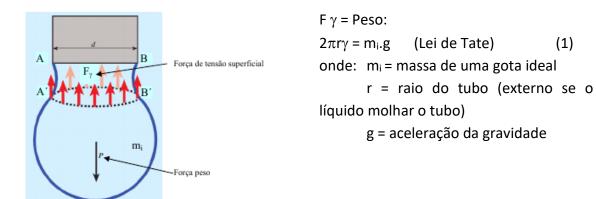
OBS.: Não se esqueça de calcular o erro relativo no relatório.

# **REFERÊNCIAS:**

- 1- Revista eletrônica do Departamento de Química UFSC FLORIANÓPOLIS forças intermoleculares
- 2 SCHIFINO, JOSÉ Tópicos de Físico-Química Ed UFRGS, Porto Alegre, 2013
- 3 SIERAKOWSKI, M. R. Apostila de Físico-Química Experimental II CQ 051 Circulação interna.
- 4- RABOCKAI, T. "Físico-Química de Superfícies" Publicado pela OEA, Washington, DC (1979)

# PRÁTICA 02 – TENSÃO SUPERFICIAL II – Método da massa da gota e excesso superficial

Um dos métodos utilizados para medir a tensão superficial é o método da massa da gota. Esse método, assim como todos aqueles que envolvem separação de duas superfícies, depende da suposição de que o perímetro do capilar, multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém juntas as duas partes de uma coluna líquida. Quando esta força está equilibrada pela massa da porção inferior, a gota se desprende (vide Figura 1).



**Figura 1** – Equilíbrio entre as forças de tensão superficial e a força peso

Na prática, o peso da gota obtido, é sempre menor que o peso da gota ideal. Perto de 40% do líquido que forma a gota permanece ligada ao tubo como pode ser visualizado na Figura 2.

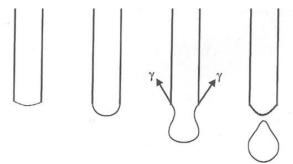


Figura 2 – Desprendimento de uma gota da extremidade de um tubo

Para corrigir o erro causado pelo fato da gota não se desprender de forma esférica, introduz-se na equação (1) o fator de correção f. Assim:

$$\gamma = \frac{\text{m.g}}{2\pi \text{r.f}} \tag{2}$$

O fator de correção f é função do raio do tubo e do volume da gota. Estes valores podem ser obtidos da Tabela 1.

No experimento, o raio da bureta será calculado usando água destilada (ou do Milli-Q) através da seguinte equação:

$$r = -0,0002815 + 38,1292 \cdot m$$

onde: r= raio da bureta em metros m = massa de UMA gota em kg

Tabela 1 - V	alores do	fator de	correção.
--------------	-----------	----------	-----------

r / V <sup>1/3</sup>	f	r / V <sup>1/3</sup>	f	r / V <sup>1/3</sup>	f
0,00	1,0000	0,75	0,6032	1,25	0,652
0,30	0,7256	0,80	0,6000	1,30	0,640
0,35	0,7011	0,85	0,5992	1,35	0,623
0,40	0,6828	0,90	0,5998	1,40	0,603
0,45	0,6669	0,95	0,6034	1,45	0,583
0,50	0,6515	1,00	0,6098	1,50	0,567
0,55	0,6362	1,05	0,6179	1,55	0,551
0,60	0,6250	1,10	0,6280	1,60	0,535
0,65	0,6171	1,15	0,641		

Na tabela, f é o fator de correção, V o volume da gota em m³ e r o raio da bureta em m.

É sabido que na superfície de soluções os valores das propriedades termodinâmicas podem ser diferentes dos valores no seio das soluções. Em particular, a própria concentração da solução pode ser maior ou menor em uma estreita faixa junto à superfície do que no seio da solução. Se a concentração é maior diz-se que a superfície "adsorve" moléculas do soluto.

Para estudar este fenômeno, define-se o excesso superficial  $\Gamma$  (ou concentração superficial em excesso), que representa a quantidade de matéria em excesso (além do normal) de soluto, por unidade de área de superfície.

J. W. GIBBS derivou a seguinte relação entre esta propriedade e a tensão superficial das soluções:  $\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_{-} \tag{3}$ 

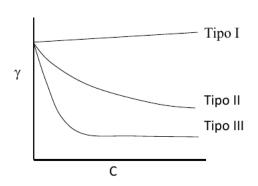
onde γ é a tensão superficial da solução e C é a concentração do soluto no seio da solução. A equação 3 pode ser rearranjada aproveitando a relação entre infinitesimais:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_{T} \tag{4}$$

A unidade de  $\Gamma$  é mol m<sup>-2</sup>, dessa forma, pode-se determinar a área (em m²) ocupada por uma molécula pela seguinte fórmula:

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma}$$
 onde  $N_A$  é o número de Avogadro.

O efeito de substâncias dissolvidas sobre a tensão superficial de solventes pode ser de três tipos distintos conforme apresentado na Figura 3.

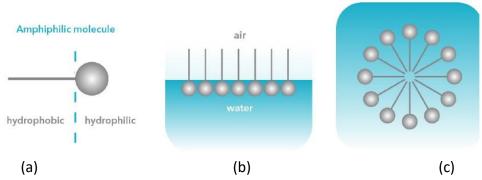


**Figura 3** – Efeito de substâncias dissolvidas sobre a tensão superficial de solventes.

Quando um soluto aumenta a tensão superficial de um líquido (tipo I), diz-se que o soluto é negativamente adsorvido na superfície. Analogamente, quando um soluto diminui a tensão superficial de um líquido (tipos II e III), o soluto é positivamente adsorvido na superfície porque as camadas superficiais da solução são enriquecidas neste soluto.

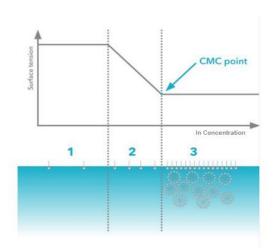
A equação de Gibbs na forma da expressão 3 é mais utilizada para comportamento tensão superficial versus concentração do tipo I; a forma da expressão 4 é mais utilizada para comportamento dos tipos II e III. Assim, num gráfico de tensão superficial versus ln c, acha-se em uma determinada concentração, a inclinação da reta tangente à curva e aplica-se o valor na equação (4) para o cálculo de  $\Gamma$ .

No presente experimento, iremos medir a tensão superficial do surfactante dodecilssulfato de sódio (SDS). Surfactantes são moléculas anfifílicas as quais possuem componentes hidrofílicos e hidrofóbicos (vide Figura 4a). Quando os surfactantes são adicionados à água, eles se orientam na interface ar-água de modo que a parte hidrofílica esteja na água e a parte hidrofóbica no ar (Figura 4b). Outra estrutura energeticamente favorável é uma micela (Figura 4c), onde as partes hidrofóbicas estão apontando para dentro da estrutura esférica protegida pela camada externa hidrofílica.



**Figura 4** — Desenhos esquemáticos de (a) molécula anfifílica; (b) orientação na interface; (c) orientação no interior de uma solução polar com a formação de micelas.

A principal razão para adicionar surfactantes a uma solução é diminuir a tensão superficial. Na água a tensão superficial é alta devido às ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Quando surfactantes são adicionados, eles quebram essas ligações penetrando na interface arágua. À medida que os tensoativos são adicionados, a tensão superficial diminui. No entanto, em algum momento, a superfície fica saturada com moléculas de surfactantes e as micelas começam a se formar (Figura ponto é definido como concentração micelar crítica (vide Figura 5). Após este ponto, a adição de surfactantes não afetará mais a tensão superficial e, portanto, é desnecessária



**Figura 5** — Variação da tensão superficial com o logaritmo natural da concentração da solução

#### **PARTE EXPERIMENTAL**

**MATERIAL:** Solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) a 20 mmol L<sup>-1</sup>; copos plásticos para pesagem; bureta de 25 mL; 3 balões de 100 mL; pipetas graduadas de 5 ou 10 mL.

#### **PROCEDIMENTO**

# 1ª Parte – Determinação do raio da bureta

1 – Inicialmente, anote a temperatura ambiente. A seguir, pese um copinho plástico e coloque um pouco de água do Milli-Q numa bureta. Conte o número de gotas em 2,0 mL de água deixando as gotas caírem nesse copinho.

OBS.: Deve-se gotejar lentamente e proteger o sistema de correntes de ar.

- 2 Pese o copinho com as gotas e calcule a massa de uma gota.
- 3 − Repita o procedimento e use a média dos valores encontrados para calcular o raio da bureta segundo a ref. 8 que apresentou a equação: r = -0,0002815 + 38,1292·m onde: r= raio da bureta em metros e m = massa de UMA gota em kg.
- 4 Calcule o volume médio de uma gota e encontre o f da bureta.

Tabela 2 – Dados referentes à água a temperatura de \_\_\_\_\_

Copinho	m/g	Nº	m/g	Δ	Média	Média	Volume	r (raio	f
	(frasco	de	(frasco	m	do nº	das	médio	calculado)	
	vazio)	gotas	+	/	de	massas	de uma		
			gotas)	kg	gotas	de 1	gota /		
						gota /	m³		
						kg			
1 (água)									
2 (água)									

# 2ª Parte – Determinação da tensão superficial de soluções de SDS

1 - Inicialmente, prepare as soluções indicadas a partir da solução estoque disponível no laboratório conforme Tabela 3. Calcule o volume da solução estoque que você deverá usar.

Ex.: Para concentração de 3,0 mmol L<sup>-1</sup>:

20 mmol L<sup>-1</sup> V<sub>1</sub> = 3 mg L<sup>-1</sup> 100,00 mL  $\Rightarrow$  V<sub>1</sub> = 1,00 mL

Tabela 3 - Dados referentes ao preparo de soluções diluídas de SDS

Bancada		1			2			3			4	
[SDS]/ mmol L <sup>-1</sup>	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	12,0
Volume da solução estoque / mL												

2 - Pese um copinho e coloque um pouco de amostra (inicie pela solução mais diluída) numa bureta (cerca de 2,5 mL). Conte o número de gotas em 1,0 mL de amostra deixando as gotas caírem nesse copinho. Anote a temperatura.

OBS.: Deve-se gotejar lentamente e proteger o sistema de correntes de ar.

- 3 Pese novamente o copinho com as gotas e calcule a massa de uma gota.
- 4 Repita o procedimento mais uma vez. Lave a bureta com água destilada e faça o experimento para outra solução preparada (ambiente a bureta com essa solução).
- 5 Complete a Tabela 3 com os dados da sua bancada de forma a poder calcular a tensão superficial como a média de 2 medidas para todas as amostras (valores não distantes de mais de 3%). Tome o valor do raio do capilar e de f do experimento encontrados na 1ª parte. Copie nas tabelas 4 e 5 os dados referentes a todas as bancadas.

Tabela 3: Dados referentes às soluções aquosas de SDS

Bancada		
[SDS]/ mmol L <sup>-1</sup>		
nº gotas (1)		
m / g (frasco vazio) (1)		
m / g (frasco + gotas) (1)		
Δm/kg (1)		
m (1 gota)/kg (1)		
n° gotas (2)		
m / g (frasco vazio) (2)		
m / g (frasco + gotas) (2)		
Δm/ kg (2)		
m (1 gota)/kg (2)		
Massa média de 1 gota/ kg		

Tabela 4 – Dados relativos à água coletados por todas as bancadas

Bancada	1	2	3	4
raio / mm				
Número médio				
de gotas em 2,0				
mL				

Tabela 5 – Dados relativos a soluções de SDS coletados por todas as bancadas

Bancada	f	[SDS]/mmol L <sup>-1</sup>	Número	médio	Massa média de 1
			de gotas		gota/ kg
1		0,4			
		1,0			
		2,0			
2		3,0			
		4,0			
		5,0			
3		6,0			
		7,0			
		8,0			
4		9,0			
		10,0			
		12,0			

- 6 Construa um gráfico da isoterma de adsorção de Gibbs de  $\gamma$  (N.m<sup>-1</sup>) versus ln [SDS]. Procure na literatura como é o formato da curva esperada. Calcule o coeficiente angular da porção linear da curva.
- 7 Determine o excesso superficial através da equação da isoterma de adsorção de Gibbs.
- 8 Determine a área (em Å<sup>2</sup>) ocupada por uma molécula de SDS.
- 9 Através do gráfico, determine o valor da CMC para o SDS.

Observação: atenção à aplicação das unidades corretas nas fórmulas. Lembre-se que 1 J = 1 N.m. O coeficiente angular do gráfico da Isoterma de Gibbs tem unidades de N.m<sup>-1</sup>.

#### A SEGUIR VOCÊ DEVERÁ PREPARAR O EXPERIMENTO PARA A PRÓXIMA AULA:

- 1 Pese um pedaço de algodão (~0,5g) num frasco adequado e anote exatamente a massa pesada. Faça isso 2 vezes.
- 2 Prepare as soluções de AM (azul de metileno) indicadas na Tabela 6 (de 5 a 50 mg/L), em balões volumétricos de 50 mL, a partir de uma solução estoque de AM de 250 mg L<sup>-1</sup>. Calcule o volume necessário da solução estoque para o preparo das soluções indicadas na tabela. Use a relação  $C_1V_1 = C_2V_2$  para fazer esse cálculo.

Ex.: Para concentração 5 mg L<sup>-1</sup>:

250 mg  $L^{-1}$   $V_1$  = 5 mg  $L^{-1}$  50,00 mL  $\Rightarrow$   $V_1$  = 1,00 mL

Tabela 6 – Dados experimentais da adsorção do azul de metileno em algodão.

Bancada	1		2		;	3	4		
Frasco	1	2	3	4	5	6	7	8	
Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	5	10	15	20	25	30	35	40	
Volume da sol. estoque									
Massa do algodão (g)									

3 – Agite, adicione 2 gotas de tolueno (conservante) na solução. Cuidado para não gotejar no algodão. Tampe, etiquete (concentração, dia da semana e horário da turma) e deixe em repouso por uma semana em ambiente livre da luz. Repita o procedimento para as outras concentrações.

# OBS.: TAIS PROCEDIMENTOS DEVERÃO CONSTAR APENAS NO RELATÓRIO REFERENTE À PRÓXIMA AULA

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BUENO W. A.; DEGRÈVE, L. Manual de laboratório de físico-química. São Paulo:McGraw-Hill 1980 p.177-183.
- 2 SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C.W. <u>Experiments in physical-chemistry</u>. New York: McGraw Hill, 1962. p.237
- 3 FINDLAY, A. Practical physical chemistry. 8 ed. London: Longmans, 1963. p 92-103.
- 4 www.gmc.ufsc.br/~minatti/aulas/gmc5409/exp 5 tensao superficial gota.pdf
- 5 SIERAKOWSKI, M. R. **Apostila de Físico-Química Experimental II CQ 051** Circulação interna.
- 6 SOUZA, Nereu J. Mello de MARTINS FILHO, H. P. (participação) **Experimentos em Físico-Química** Ed. Universitária Paranaense 1993.
- 7 http://student.augie.edu/~jlpaumen/exp25/expt25.html
- 8 BEHRING, J.L; LUCAS, M.; MACHADO C.; BARCELLOS, I.O.; Adaptação do método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino de química. Química Nova, v. 27, n.3, pp.492-495, 2004.
- 9 https://stringfixer.com/pt/Gibbs isotherm
- 10 <a href="https://www.biolinscientific.com/blog/what-is-critical-micelle-concentration">https://www.biolinscientific.com/blog/what-is-critical-micelle-concentration</a>

# PRÁTICA 03 – DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM FIBRA DE ALGODÃO

A adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade desse fenômeno depende da temperatura, da natureza, da concentração do adsorvato e da natureza e estado de agregação do adsorvente.

Adsorção é o acúmulo de uma substância numa interface, que é a superfície ou região limítrofe entre duas fases. O caso mais comum é quando uma das fases é um sólido, e a outra líquida ou gasosa. A espécie química que fica adsorvida sobre a superfície de um material recebe o nome de adsorvato. Para o caso de adsorção sobre superfícies sólidas, o sólido recebe o nome de *substrato* ou *adsorvente*. A quantidade de matéria adsorvida depende da sua natureza e concentração do adsorvato, da natureza do adsorvente e da temperatura. Normalmente, os substratos são sólidos com partículas porosas.

As isotermas de adsorção são funções que relacionam o número de moléculas adsorvidas ( $n_{ads}$ ), a uma certa temperatura, e a concentração em solução da molécula a ser adsorvida (c), ou seja,  $n_{ads} = f(T,c)$ , e são úteis para obter outras propriedades termodinâmicas, como a área superficial do substrato.

Para o caso da adsorção em solução, as duas principais classes de isoterma estão representadas na Figura 1. Para o caso de superfícies heterogêneas, a isoterma de adsorção não apresenta um limite claro de adsorção em monocamada, tem-se então a isoterma de Freundlich. A isoterma de Langmuir tende a um limite de adsorção, que podemos interpretar em termos de um recobrimento completo da superfície por uma quantidade n<sub>max</sub> de adsorvato (uma monocamada). Este tipo de isoterma é típico de superfícies homogêneas.

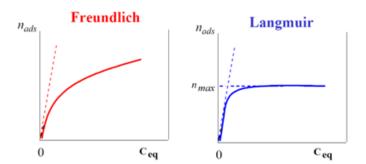


Figura 1 – Isotermas de Freundlich e Langmuir

A **Isoterma de Freundlich** falha para altas concentrações de adsorvato. Assume-se que a adsorção ocorra em multicamadas e em superfícies heterogêneas. Matematicamente, é dada por:

$$n_{ads} = k.c^N$$
 (1)

onde  $n_{ads}$  é a quantidade de moléculas adsorvidas por grama de sólido em equilíbrio com uma solução de concentração  $\mathbf{c}$ ;  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{N}$  são constantes que dependem da natureza do soluto, do solvente, do adsorvente e da temperatura. A expressão anterior equivale a:

$$log n_{ads} = log k + N log c$$
 (2)

Assim, um sistema que está de acordo com a isoterma de Freundlich, pode ser representado por um gráfico linear de  $\log n_{ads}$  versus  $\log c$  onde c = concentração em equilíbrio.

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 equação:

$$A_{(g)} + S \stackrel{K}{=} AS$$

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:

$$K = \frac{x_{AS}}{x_{S}p}$$

onde:  $x_{AS}$  é a fração das posições na superfície que estão ocupadas, isto é,  $x_{AS}=\theta$ ;

 $x_S$  é a fração das posições livres, isto é,  $x_S=1-\theta$ ;

e p é a pressão do gás.

Pode-se então escrever:

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot p}$$
 ou seja:  $K \cdot p = \frac{\theta}{1-\theta}$ 

Rearranjando em termos de  $\theta$ , a equação fica

$$\theta = \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}}{1 + \mathbf{K} \cdot \mathbf{p}} \tag{3}$$

que é a expressão da isoterma de Langmuir.

Para o caso de adsorção em solução, a isoterma continua válida, devendo-se somente substituir p, pressão do gás, por C, a concentração em mol  $L^{-1}$  do soluto na solução em equilíbrio. Pode-se escrever ainda que:  $\theta = n / n_{max}$ 

onde n = quantidade de matéria de moléculas adsorvidas por grama de sólido e  $n_{max}$  = quantidade de matéria de moléculas de soluto por grama de sólido necessários para formar uma monocamada sobre a superfície.

Então: 
$$\frac{n}{n_{max}} = \frac{K.C}{1 + K.C}$$
 (4)

e rearranjando tem-se:

$$\frac{C}{n} = \frac{1}{K.n_{max}} + \frac{C}{n_{max}} \implies \frac{1}{n} = \frac{1}{n_{max}} + \frac{1}{(n_{max}K)} \cdot \frac{1}{C}$$
 (5)

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 1/n versus 1/C (onde C = concentração em equilíbrio) deverá resultar numa reta, cujo coeficiente angular será igual a 1/K.n<sub>max</sub>, e o coeficiente linear será igual a 1/n<sub>max</sub>.

Conhecendo  $n_{\text{max}}$  e sabendo  $\sigma$ , a área ocupada por uma molécula adsorvida na superfície do sólido, a área superficial do sólido será:

A = 
$$n_{max} N_A \sigma$$
, (6) onde  $N_A$  é o número de Avogadro.

A qualidade das fibras é uma preocupação para a indústria têxtil, especialmente de algodão. Fibras de boa qualidade exibem características físicas próprias, dentre as quais se destaca a área superficial específica que é a área acessível da superfície do sólido por unidade de massa do material. As fibras de algodão são padronizadas internacionalmente e diferenciam-se entre si por possuírem características mecânicas diferentes, tais como

porcentagem de fibras maduras, taxa de maturidade, comprimento da fibra, resistência à pressão, etc.

O azul de metileno possui grande capacidade de ser adsorvido em sólidos sendo facilmente caracterizado. A estrutura do azul de metileno é mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura do azul de metileno

No experimento será calculada a quantidade de azul de metileno adsorvido nas fibras de algodão uma vez que essa adsorção segue a isoterma de Langmuir. Isto é possível devido à interação física entre o azul de metileno e a superfície da fibra como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Modelo esquemático da interação entre o azul de metileno e a fibra de algodão.

Para monitorar a adsorção do azul de metileno sobre fibras de algodão será utilizada a técnica de espectrometria no UV-Vis cujos princípios básicos serão descritos a seguir.

# Princípios básicos de espectrofotometria no UV-VIS

# 1 – Funcionamento de um espectrofotômetro

A luz proveniente de uma lâmpada, passa através de um monocromador que a separa nos vários comprimentos de onda  $(\lambda)$ ; apenas um feixe de luz (de um  $\lambda$  específico) atravessa uma pequena fenda e incide na amostra ( $I_0$ ). Esta absorve uma parte da luz ( $I_a$ ) e a que não é absorvida é transmitida através da amostra ( $I_t$ ) e vai ser detectada por um detector. O sinal elétrico gerado é amplificado no amplificador e é enviado para o voltímetro (calibrado em unidades de absorvância) que lê a quantidade de luz que passou através da amostra (vide Figura 4). O voltímetro pode ligar-se a um registrador, onde se pode obter um registro da absorvância da amostra em função do tempo. Antes de medir a absorvância a cada comprimento de onda acerta-se o zero do aparelho (Abs = 0), com uma célula contendo água ou o solvente do ensaio em causa.

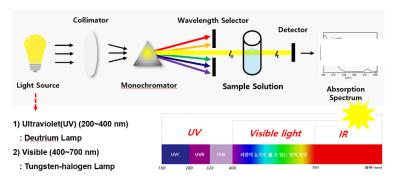


Figura 4- Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro

#### 2 - Lei de Lambert-Beer

Quando soluções da mesma natureza, mas de diferentes concentrações, são atravessadas por um mesmo tipo de radiação (isto é, radiação de igual comprimento de onda), existe uma relação quantitativa entre a fração da radiação transmitida (transmitância) e a concentração da solução. Esta relação, conhecida como lei de Lambert-Beer, é dada por:

$$T = 10^{-\epsilon bc}$$
 onde:

T = transmistância;

 $\epsilon$  = absortividade molar ou coeficiente de extinção

b = o caminho óptico (espessura do meio atravessado pela radiação) em cm

c = a concentração em mol por litro.

A absorvância, A, é definida por:  $A = -\log T$ , ou seja:  $A = \epsilon bc$ 

A última equação mostra que é possível, escolhido um determinado comprimento de onda, construir uma curva padrão através da medida de absorvância para diferentes concentrações da solução desde que se trabalhe com uma mesma célula. A partir dessa curva, pode-se descobrir a concentração de outras soluções através da medida da absorvância das mesmas. Mas qual deve ser esse comprimento de onda? Para determiná-lo, umas das maneiras, é utilizar-se de um espectrofotômetro de varredura e obter o espectro de absorção do composto estudado. A análise deverá ser feita no comprimento de onda de absorção máxima.

Para que seja possível utilizar a relação entre a absorvância de soluções de concentração conhecida versus a concentração (curva padrão) para extrapolar para amostras de concentração desconhecida, é necessário que o valor da absorvância medido seja inferior a 1,0 (vide Figura 5). Caso isso não aconteça, basta fazer diluição das amostras.

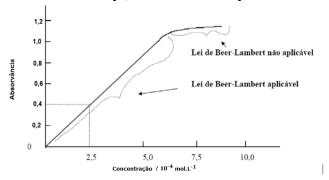
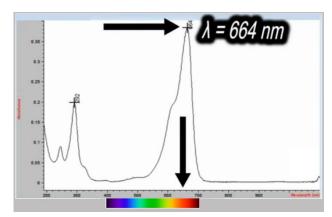


Figura 5- Relação entre a absorvância e a concentração de uma substância em solução.

A Figura 6 mostra o espetro de absorção do azul de metileno, onde podemos ver que a absorção máxima é a 664 nm sendo, portanto, esse o comprimento de onda que será usado na presente prática. Esse valor de comprimento de onda é o esperado, pois, se o composto é azul, significa que ele absorve o laranja conforme pode ser visto na Figura 7.



**Figura 6** – Espectro de absorção no UV-VIS para uma solução de azul de metileno.



Figura 7 – Círculo de cores mostrando que azul e laranja são cores complementares

# **Procedimento Experimental**

#### Material

Tubos de ensaio; 02 pipetas graduadas de 5,0 mL; 1 pipeta graduada de 10,0 mL, erlenmeyer, balança, solução de azul de metileno a 15 mg.L<sup>-1</sup>, tolueno (conservante), tecido de algodão e água destilada.

#### 1º parte – Construção da curva de calibração

1 - Prepare em tubos de ensaio soluções diluídas do azul de metileno a partir da solução estoque a  $15~{
m mg.L^{-1}}$  de acordo com a Tabela 1.

		. ~ 1	. ~	
Tahela 1 - Condicoe	s eynerimentais nara	construcão da curva	a padrão do azul de metileno	<b>1</b>

Tubo	Α	В	С	D	E	F	G	Н
Solução estoque (mL)	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6	4,2	4,8
Água destilada (mL)	9,4	8,8	8,2	7,6	7,0	6,4	5,8	5,2
Absorbância a 664 nm								
C (mg L <sup>-1</sup> )								

- 2 Faça o branco com água destilada e faça as leituras na sequência, ou seja, da mais diluída à mais concentrada. Lavar a cubeta com álcool para remover o azul de metileno quando necessário.
- 3 Monte um gráfico de absorvância versus concentração de azul de metileno e ache a equação da reta correspondente (curva padrão). Apresente em seu relatório a Tabela 1 preenchida bem como o gráfico e a equação da reta referente à curva de calibração.

# 2º parte – Determinação das concentrações de equilíbrio

- 1 Retire  $\pm 10,0$  mL das soluções **preparadas na aula anterior**, coloque em tubos de ensaio e meça o valor da absorbância das mesmas. Anote na tabela 2.
- 2 Através da equação da reta encontrada no item 2, calcule a concentração das amostras, preenchendo a Tabela 2. As muito concentradas, ou seja, que apresentarem valores de absorvância maiores que 1,0, devem ser diluídas. A sugestão é fazer diluição 1:10 e assinalar tais amostras com \*.
- 3 Determine a quantidade de azul de metileno adsorvido. Para isso, basta subtrair da concentração original, o valor encontrado da concentração de equilíbrio. Lembre-se também que a variação da concentração é referente a 1000 mL de solução mas trabalhamos com apenas 50,00 mL de solução. Dado: M (azul de metileno) = 319,5 g mol<sup>-1</sup>.

```
Ex.: conc inicial = 5 mg L<sup>-1</sup> Conc equilíbrio = 1,0709 mg L<sup>-1</sup>

Massa de algodão = 0,500 g

n_{ads} = \frac{(5,0-1,0709)x10^{-3} g L^{-1}}{20 \cdot 0,500 g \cdot 319,5 g mol^{-1}} = 1,230x10^{-6} mol g^{-1}
```

Tabela 2 – Resultados referentes à adsorção do azul de metileno sobre algodão

Frasco	conc Inicial (mg/L)	m alg /g	Abs a 664 nm	conc eq / mol L <sup>-1</sup>	N <sub>ads</sub> / 1x10 <sup>-6</sup> mol g <sup>-1</sup> )	C eq <sup>-1</sup> / L mol <sup>-1</sup>	N <sub>ads</sub> <sup>-1</sup> / g mol <sup>-1</sup>
1	5						
2	10						
3	15						
4	20						
5	25						
6	30						
7	35						
8	40						

- 4 Apresente em seu relatório a tabela acima contendo todos os dados coletados e os valores calculados. Detalhe como foi realizado o cálculo para pelo menos uma linha da tabela.
- 5 Construa o gráfico adequado referente à isoterma de Langmuir. Calcule a área superficial específica da fibra de algodão sabendo-se que  $\sigma$  = 197,2 Å  $^2$  para o azul de metileno. Compare o valor encontrado com a literatura 1.

# Referências bibliográficas

- 1. KAEWPRASIT, C. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement; **The Journal of Cotton Science**, v 2, 164-173 (1998). Link: http://www.cotton.org/journal/1998-02/4/upload/jcs02-164.pdf
- 2. BARTON, S.S. Adsorption from Dilute, Binary and Aqueous Solutions. **The Journal of Colloid and Interface Science**, v. 158, 64-70 (1993).
- 3. SIERAKOWSKI, M-R. **Apostila de Físico-Química Experimental II CQ 051** (2010/1) Circulação interna.
- 4. <a href="https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/determination-equilibrium-constant-experiment-uploaded-pre-experiment-info-understand-find--q40605709">https://www.todamateria.com.br/cores-complementares/</a>

# PRÁTICA 04 – DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO

De acordo com a regra das fases de Gibbs, quando se observa uma única fase em um sistema de três componentes, os graus de liberdade são 4. Portanto, para descrevê-lo completamente, deveremos fixar 4 das 5 variáveis do sistema (T, p e as concentrações de cada um dos três componentes). Como os gráficos de tantas variáveis são muito difíceis de interpretar, a estratégia é manter algumas das variáveis constantes e construir o gráfico das outras. Para um sistema dado de três componentes líquidos, existem composições para as quais a solubilidade é completa, resultando a mistura em uma só fase. Assim, a p e T constante, são apenas 2 os graus de liberdade, ou seja, apenas 2 das 3 concentrações descrevem completamente o sistema. Existem também composições em que aparecem duas fases imiscíveis, cada uma com os três componentes em certa proporção.

Nessa prática, será construído um diagrama ternário onde a curva de solubilidade será determinada pelo desaparecimento de uma das fases. Esta curva limite separa a zona de composições que originam um sistema monofásico das que originam um sistema bifásico.

O sistema estudado neste experimento será a mistura de água destilada + etanol + acetato de etila a temperatura e pressão ambiente. Água e acetato de etila são praticamente insolúveis, mas ambos se misturam em qualquer proporção com etanol. Como consequência, o etanol aumenta a solubilidade mútua da água e acetato de etila.

#### **Materiais**

Acetato de etila, etanol e água destilada; 18 Tubos de ensaio; Buretas de 25 mL; agitador de tubos (vortex) .

# **Procedimento Experimental**

- 1 Numere os tubos de ensaio e encha cada bureta com acetato de etila, etanol e água, respectivamente. Observação: Secar toda a vidraria com acetona se ela estiver molhada.
- 2 Transfira as seguintes quantidades de água e acetato de etila para os tubos, conforme a Tabela 1. Realize em duas etapas.
- 3 Dos tubos 1 a 16, adicione o etanol da bureta (de 0,2 em 0,2 mL) até que a turbidez ou as duas fases presentes desapareçam. Agite a mistura a cada adição de etanol. Anote o volume gasto na tabela. **Nos tubos 17 e 18 não será adicionado etanol**; serão adicionados água e acetato de etila até o desaparecimento da turvação.

Tabela 1 – Resultados experimentais.

tubos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Água / mL	4,0	2,5	1,0	2,0	3,0	2,0	1,0	0,5	1,0
AcOEt / mL	0,5	0,50	1,0	1,0	1,0	1,5	2,0	3,0	3,0
Etanol / mL									

tubos	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Água / mL	2,0	0,5	1,0	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	
AcOEt / mL	3,0	3,5	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0		0,4
Etanol / mL								zero	zero

Obs:. Manter a temperatura constante durante os experimentos.

#### **Tratamento de Dados**

1 - Complete a tabela abaixo com a ajuda dos dados coletados na Tabela 1. Use as densidades dos líquidos puros para calcular a massa e a seguir, calcule a quantidade de matéria e a fração molar (x) de modo a completar a Tabela 2.

Dados:  $\rho$  (AcOEt) = 0,897 g cm<sup>-3</sup>,  $\rho$  (EtOH) = 0,789 g cm<sup>-3</sup> e  $\rho$  (H<sub>2</sub>O) = 0,997 g cm<sup>-3</sup>.

Tabela 2 – Tratamento dos dados experimentais.

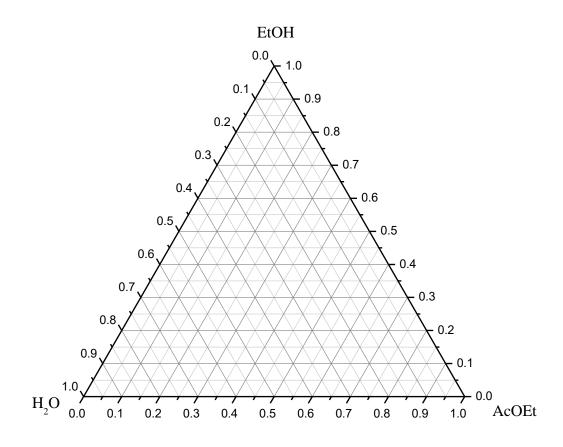
Água				Acetato			etanol		
Tubo	m /g	n / mol	Х	m/g	n / mol	х	m /g	n / mol	х
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									

- 2 Utilize se quiser, o gráfico fornecido a seguir para montar o diagrama de fases em fração em mol.
- 3 Compare o diagrama obtido com o da literatura (referência 3).

4 - Responda: Baseado no diagrama obtido calcule que quantidade de etanol deve ser adicionado a uma mistura de 40 mL de água e 50 mL de acetato de etila para que os líquidos se solubilizem mutuamente. Apresente os cálculos efetuados bem como a localização desse ponto no diagrama ternário.

# Referências bibliográficas

- 1 Daniels, F., et. al., <u>Experimental Physical Chemistry</u>, 6th ed., McGraw-Hill Book Co., San Francisco (1962), p. 121.
- 2 Castellan, G. W., <u>Physical Chemistry</u>, 3rd ed., Addison-Wesley Pub. Co., Menlo Park, (1983), p. 337.
- 3- RESA, J.M. e GOENAGA, J.M, Liquid-Liquid Equilibrium Diagrams of Ethanol + Water + (Ethyl Acetate or 1-Pentanol) at Several Temperatures J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 1300-1305).



# PRÁTICA 05 – CONDUTIVIDADE DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS – ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS – TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

A condutividade de uma solução é uma propriedade que depende unicamente do número de íons presentes. Assim, pode-se definir a *condutividade molar* de um eletrólito, através de:  $\Lambda_m = k/C \implies unidade de \Lambda_m = S.cm^2.mol^{-1}$ 

onde: k é a condutividade em S.cm<sup>-1</sup>

C é a concentração do eletrólito em mol.cm<sup>-3</sup>

 $\Lambda_{\rm m}$  é a condutividade molar em S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

Para os eletrólitos fortes, a condutividade molar cresce proporcionalmente com a diluição, porém ela tende a um valor limite, a condutividade molar a diluição infinita ou condutividade molar limite, representada por  $\Lambda m^{\circ}$ . A variação da condutividade molar e concentração para eletrólitos fortes é dada pela equação de Kolrausch:

$$\Lambda_{\rm m} = \Lambda_{\rm m}^{\circ} - K \, c^{1/2}$$
, onde K = constante de Kolrausch

Para eletrólitos fracos, o valor de  $\Lambda_m$  depende do grau de dissociação ( $\alpha$ ) do eletrólito, seguindo a lei de migração independente dos íons, pois em diluição infinita, os íons são independentes uns dos outros, e cada um deles contribui com uma parcela intrínseca para a condutividade total.

A teoria de ionização de eletrólitos fracos, proposta por Arrhenius em 1887, propôs que em uma solução eletrolítica, os íons estão presentes em equilíbrio com moléculas não ionizadas:  $BA \implies B^+ + A^-$ 

E à medida que a diluição aumenta, o equilíbrio é deslocado para a direita, atingindo a diluição infinita, ou " $\Lambda_m$ ". Para qualquer outra concentração  $\Lambda_m$ , vale a relação:

$$\Lambda_{\rm m}/\Lambda_{\rm m}^{\rm o} = \alpha$$

Define-se então,  $\alpha$ , ou grau de dissociação e a equação geral é do tipo:

$$\frac{1}{\Lambda_{_{m}}} = \frac{1}{\Lambda_{_{m}}^{_{0}}} + \frac{\Lambda_{_{m}}c}{K_{_{a}}(\Lambda_{_{m}}^{_{0}})^{^{2}}}$$

Outro ponto a salientar quando se trata de condutividade de eletrólitos é a lei de migração independente dos íons pois, em diluição infinita, os íons são independentes uns dos outros e cada um deles contribui com uma parcela intrínseca para a condutividade total.

Medidas de condutividade são realizadas utilizando-se uma célula de condutividade que consiste em um recipiente para a solução e dois eletrodos de platina em forma de placas colocadas paralelamente, que definem uma coluna uniforme de solução da qual é medida a condutância (ou resistência). Os eletrodos de platina são recobertos com uma camada leve de negro de platina (platina eletrodepositada a partir de uma solução de ácido hexacloroplatínico 3% m/m), que aumenta a área efetiva dos eletrodos e, portanto, as respectivas capacitâncias. O resultado disso é a minimização das correntes faradaicas (polarização dos eletrodos), que são indesejáveis em uma medida de condutividade.

Considerando o exposto acima e que a condutividade varia com a concentração uma das aplicações possíveis das medidas de condutividade é a determinação da constante de dissociação de eletrólitos fracos e da condutividade molar limite dos eletrólitos. Outra aplicação é a padronização de soluções e para este fim se utiliza as curvas de titulação

condutométrica. Nesse caso, as variações de condutividade sofrem influência da adição do titulante e da diluição da amostra. Então, é necessário fazer a seguinte correção ao valor de condutividade medido:

$$k_{corr} = k_{med} \frac{(V_{in} + V_{ad})}{V_{in}}$$
 onde: corr = corrigido; med = medido; in = incial; ad = adicionado

Demonstração:

$$\begin{split} k_{\text{corr}} &= K \cdot C_{\text{in}} & k_{\text{med}} = K \cdot C_{\text{dil}} \implies \frac{k_{\text{corr}}}{k_{\text{med}}} = \frac{C_{\text{in}}}{C_{\text{dil}}} \\ n_{\text{in}} &= n_{\text{dil}} \implies C_{\text{in}} V_{\text{in}} = C_{\text{dil}} (V_{\text{in}} + V_{\text{ad}}) \implies \frac{C_{\text{in}}}{C_{\text{dil}}} = \frac{V_{\text{in}} + V_{\text{ad}}}{V_{\text{in}}} \\ \frac{k_{\text{corr}}}{k_{\text{med}}} &= \frac{(V_{\text{in}} + V_{\text{ad}})}{V_{\text{in}}} \implies k_{\text{corr}} = k_{\text{med}} \frac{(V_{\text{in}} + V_{\text{ad}})}{V_{\text{in}}} \end{split}$$

# PARTE I - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DE ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS

# **MATERIAL NECESSÁRIO**

- água destilada ( $k \cong 0.5 \mu S \text{ cm}^{-1}$ ) - 8 balões volumétricos;

- 2 pipetas graduadas de 10 mL; - solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>;

- solução de cloreto de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> - condutivímetro ;

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1) Anotar a concentração constante no frasco de ácido acético:

2) Preparar, por diluições sucessivas, partindo das soluções estoques 0,1 mol L<sup>-1</sup>, soluções de NaCl e ácido acético nas concentrações de 0,05; 0,01; 0,001 e 0,0001 mol L<sup>-1</sup>.

3) Medir a condutividade da água usada para fazer as diluições sucessivas: k =

4) Medir as condutividades das soluções preparadas e das soluções originais (estoque), começando com o eletrólito mais fraco e com a solução mais diluída. Anotar na Tabela I os valores de condutividade já descontados do valor de condutividade.

**Obs.:** Erros na diluição das soluções, assim como na calibração da célula, causam diferença nos valores de condutividade.

# **RESULTADOS**

1 – Apresentar as seguintes tabelas preenchidas no seu relatório:

# Tabela I – Condutividade de soluções de ácido acético

Concentração /	k (HAc+água) / S cm <sup>-1</sup>	k (HAc) / S cm <sup>-1</sup>	_	$\Lambda_{\rm m}^{-1}/\Omega$ mol cm <sup>-2</sup>
mol.L <sup>-1</sup>	S cm <sup>-1</sup>		S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	
0,0001				
0,001				
0,01				
0,05				
0,1				

Tabela II – Condutividade de soluções de cloreto de sódio

Concentração /	k(NaCl + água)	k(NaCl) / S cm <sup>-1</sup>	Concentração ½ /	$\Lambda_{\rm m}/$ S cm $^2$ mol $^{-1}$
mol.L <sup>-1</sup>	/ S cm <sup>-1</sup>		mol <sup>1/2</sup> .L <sup>-1/2</sup>	
0,0001				
0,001				
0,01				
0,05				
0,1				

- 2- Fazer a representação gráfica adequada para a variação da condutividade molar em função da concentração utilizando as equações para eletrólito forte e fraco (lei de Kolrausch e Ostwald). Analisar os gráficos.
- 3 Determinar, a partir do gráfico, a condutividade molar limite para cada eletrólito e comparar com os dados da literatura.
- 4 Determinar a constante de equilíbrio do ácido acético e comparar com o valor da literatura.

# PARTE II: TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

#### MATERIAL NECESSÁRIO

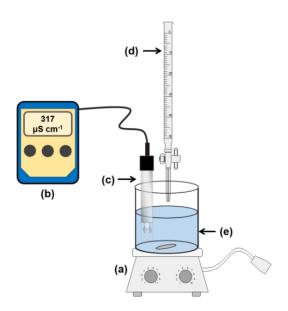
- 1 béquer de 100 mL;
 - 2 pipetas de 5 mL;
 - solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>;
 - solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>;

- fenolftaleína - agitador magnético

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 – Anote os valores exatos das concentrações do HCl, HAc e NaOH:	

- 2 Medir precisamente 3,0 mL de HCI 0,01 mol L<sup>-1</sup> e colocar num balão volumétrico de 50,0 mL. Medir precisamente 4,0 mL de HAc 0,01 mol L<sup>-1</sup> e adicionar a esse mesmo balão volumétrico. Completar com água de modo a preparar 50,0 mL de solução. Transferir para um béquer de 100 mL e adicionar 1-2 gotas de fenolftaleína e o magneto.
- 3 Preparar a bureta que deverá conter a solução de NaOH. Lavar a célula de condutividade com água destilada e secar com papel macio e montar o arranjo conforme a Figura 1.
- 4) Coloque o béquer sobre o agitador magnético, ligue a agitação e mergulhe a célula de condutividade nessa solução. (*Cuidado para que a barra magnética não bata na célula de condutividade.*)
- 5) Começar a titulação fazendo adições de 0,5 mL de cada vez da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Assegurar-se que as placas de platina da célula estejam totalmente imersas na solução e medir a condutividade da solução após cada adição. (OBS. Tomar pelo menos 06 pontos após o 2º ponto de equivalência). Tal ponto poderá ser visualizado com a mudança de cor da fenolftaleína.



**Figura 1.** Sistema utilizado na titulação condutométrica: a) agitador magnético; b) condutivímetro; c) célula de condutividade; d) bureta; e) béquer

Fonte: http://rvq.sbq.org.br/detalhe artigo.asp?id=1064

#### **RESULTADOS**

1 - Apresentar em seu relatório a seguinte tabela preenchida:

Tabela III – Valores de condutividade durante a titulação de HCl e HAc por NaOH

V <sub>NaOH</sub> / mL									
$k_{med}$ / $S cm^{-1}$									
k <sub>corr</sub> / S cm <sup>-1</sup>									
		•	•						
$V_{NaOH}$ / $mL$									
k <sub>med</sub> / S cm <sup>-1</sup>									
k <sub>corr</sub> / S cm <sup>-1</sup>									

- 2 Fazer um gráfico de condutividade corrigida em função do volume de base adicionado
- 3 Determinar a concentração real do ácido clorídrico e do ácido acético utilizando os pontos de equivalência do gráfico.
- 4 Comparar com os valores esperados. Ex: C<sub>HAc</sub> no frasco: 0,1061 mol L<sup>-1</sup>. Concentração no balão de 50,0 mL:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{4.0 m L x 0,1061 mol \ L^{-1}}{50.0 m L} = 8,488 x 10^{-3} mol \ L^{-1}$$

#### **BIBLIOGRAFIA**

- ATKINS, P. W. Físico Química 6ª edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, 1997.
- CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química LTC Editora, Rio de Janeiro, 1999.
- Referências Gerais sobre Eletroquímica.

# PRÁTICA 06 – CÉLULAS ELETROQUÍMICAS GALVÂNICAS E DE CONCENTRAÇÃO – DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO AGCI

As células eletroquímicas constituem-se de dois eletrodos, ou condutores metálicos, em contato com um eletrólito, ou condutor iônico (sólido, líquido ou solução). O eletrodo metálico e o eletrólito com que está em contato constituem o compartimento eletródico. Em células eletroquímicas, os processos de redução e oxidação, responsáveis pela reação global, ocorrem em eletrodos separados. O eletrodo onde ocorre a oxidação é o ânodo e o eletrodo onde ocorre a redução é o cátodo.

Uma pilha galvânica é uma célula eletroquímica que produz eletricidade como resultado da reação que nela se passa, ou seja, transforma energia química em energia elétrica espontaneamente.

Em 1836, o químico inglês John Frederic Daniell montou uma pilha constituída por duas semicélulas eletroquímicas. A primeira era formada por uma placa de zinco mergulhada em uma solução de sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>) em um béquer, e a outra era formada por uma placa de cobre mergulhada em uma solução de sulfato de cobre II (CuSO<sub>4</sub>) em outro béquer. Essas duas placas eram interligadas por um fio de cobre condutor. Além disso, as duas soluções estavam conectadas por um tubo que continha uma solução eletrolítica, isto é, uma ponte salina. A Figura 1 mostra um esquema do funcionamento da pilha de Daniell bem como a terminologia usada.

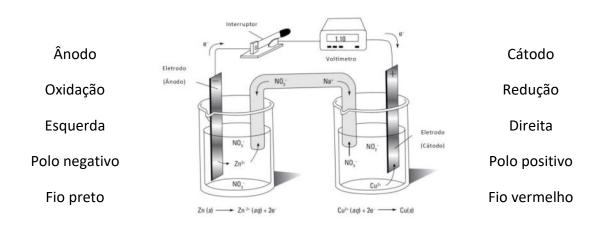


Figura 1 – Esquema de funcionamento da pilha de Daniell

A equação de Nernst foi desenvolvida pelo químico e físico alemão Walter Nernst, e permite calcular a diferença de potencial de uma pilha operando fora das condições padrão (T = 298,15K, p = 1 bar, atividade = 1). Tal equação pode ser escrita como:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{n_{e}F} In Q_{r}$$
 onde:  $Q_{r} = \frac{\prod a_{produtos}^{\circ}}{\prod a_{readentes}^{\circ}}$ 

 $F=96485~C.mol^{-1}$ , R é a constante dos gases;  $n_e$  é o número de elétrons envolvidos na semirreação balanceada e  $Q_r$  é o quociente reacional.

Para temperatura de 298,15K, 1 bar de pressão, aproximação que atividade é igual à concentração e usando o fator de 2,303 para conversão de ln para log, a equação acima pode ser escrita como:

$$\Delta E = \Delta E^{o} - \frac{0,0592}{n_{e}} log Q_{r}$$

Numa pilha de concentração o potencial padrão da pilha é nulo, pois a pilha não pode gerar corrente através de um circuito externo quando os dois compartimentos eletródicos são idênticos. Para pilhas de concentração,  $\Delta E^o$  é zero e a equação se torna:

$$\Delta E = -\frac{0,0592}{n_e} log Q_r$$

Neste experimento, serão medidas as diferenças de potencial para algumas pilhas eletroquímicas (galvânica e de concentração) e comparadas com o valor teórico.

O produto de solubilidade (K<sub>s</sub> ou K<sub>ps</sub>) de sais pouco solúveis pode ser determinado por diferentes técnicas ou medidas eletroquímicas como a que envolve o conceito de potencial de células galvânicas ou condutividade de soluções, por exemplo.

Se um sal pouco solúvel se dissociar de modo simples e completo, sua solubilidade poderá ser determinada por meio de medidas de condutividade (k).

Conhecendo-se a condutividade da solução saturada do sal e a condutividade do solvente, no caso a água, calcula-se a condutividade devida aos íons do sal pela equação 1:

Sabe-se que a solubilidade de um sal numa dada temperatura, é expressa pela concentração da solução saturada. Na presente experiência, considera-se a concentração de um sal pouco solúvel como sendo sua própria solubilidade.

Considerando-se uma solução muito diluída, pode-se admitir que a sua condutividade molar é a condutividade molar a diluição infinita ou condutividade molar limite. Pela lei da migração independente dos íons, sabe-se que a condutividade molar limite de um eletrólito pode ser obtida a partir da soma das respectivas condutividades molares limite dos seus íons, que são tabelados.

Da expressão analítica da condutividade molar em função da concentração específica e, substituindo-se neste caso, a concentração (c) pela solubilidade (s), tem-se que:

$$\Lambda = k/c \quad \text{ou } \Lambda = k/s \tag{2}$$

O K₅ do AgCl também pode ser determinado por medidas de potencial utilizando uma solução com concentração conhecida de íons cloreto e determinando a concentração de íons prata através da medida de potencial e aplicando-se a equação de Nernst. Para isto, uma solução concentrada de NaCl deverá ser misturada com pequena quantidade de AgNO₃ o que

levará à formação de AgCl. Uma vez que os íons cloreto estão em grande excesso pode-se considerar que a concentração do mesmo não varia.

Uma semicélula pode ser montada com a solução acima e o eletrodo de prata e uma outra semicélula pode ser montada nas condições padrão, para que seu potencial seja conhecido, e assim tem-se uma pilha cuja diferença de potencial possa ser medida.

Considerando a equação de Nernst:

$$E = E^{0} - \frac{RT}{n.F} \ln Q \tag{3}$$

onde: Eº é potencial padrão da pilha descrita acima (valores da literatura)

E é o potencial da pilha nas condições do experimento (valor medido)

Q é o quociente da reação

 $n_{\text{e}}$  é o número de elétrons envolvidos em cada semirreação balanceada

A partir da equação acima, pode-se determinar a concentração de íons prata e a seguir, determinar o valor do  $K_{ps}$  do AgCl, por:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
 (4)

# PARTE I – MONTAGEM DAS PILHAS

# **MATERIAL NECESSÁRIO**

- béqueres de 50 mL (para as semicélulas);
 - 5 tubos em U contendo ágar-ágar e KNO<sub>3</sub>
 - solução de sulfato de zinco 0,01 mol.L<sup>-1</sup>;
 - solução de sulfato de níquel 0,001 mol.L<sup>-1</sup>;
 - solução de nitrato de prata 0,001 mol.L<sup>-1</sup>;
 - solução de nitrato de prata 0,001 mol.L<sup>-1</sup>;
 - 2 eletrodos de cobre, 1 de níquel, 1 de prata e 1 de zinco;

- lixa 600 ou palha de aço;

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

# a) CÉLULAS GALVÂNICAS E DE CONCENTRAÇÃO

- 1) Limpar a superfície dos eletrodos com palha de aço, lavá-los com água destilada e secá-los;
- 2) Montar as pilhas galvânicas abaixo relacionadas e medir a diferença de potencial que aparece entre os eletrodos:

a)	Zn   Zn <sup>2+</sup> (0,01 mol.L <sup>-1</sup> )    Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol.L <sup>-1</sup> L)  Cu	ΔE =
b)	Zn   Zn <sup>2+</sup> (0,01 mol.L <sup>-1</sup> )   Ni <sup>2+</sup> (0,001 mol.L <sup>-1</sup> L)   Ni	ΔE =
c)	Ni   Ni <sup>2+</sup> (0,001 mol.L <sup>-1</sup> )    Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )  Cu	ΔE =
d)	Cu  Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )    Ag <sup>+</sup> (0,001 mol.L <sup>-1</sup> )  Ag	ΔE =
e)	$Cu(s) \mid Cu^{2+} (0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid  Cu^{2+} (1,0 \text{ mol.L}^{-1}) \mid Cu(s)$	ΔE =

Obs.: É necessária uma ponte salina nova para cada pilha.

#### **RESULTADOS**

- 1. Escrever as semirreações e reações globais correspondentes a cada uma das pilhas.
- 2. Calcular a diferença de potencial para as pilhas utilizando a equação de Nernst e comparar com o valor medido (calcule o erro relativo). Fazer a aproximação de que a atividade é igual a concentração. Apresente a seguinte tabela preenchida no seu relatório:

Pilha	∆E medido	∆E calculado	% Erro
Zn   Zn <sup>2+</sup> (0,01 mol L <sup>-1</sup> )    Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol L <sup>-1</sup> L)  Cu			
Zn   Zn <sup>2+</sup> (0,01 mol L <sup>-1</sup> )     Ni <sup>2+</sup> (0,001 mol L <sup>-1</sup> L)   Ni			
Ni   Ni <sup>2+</sup> (0,001 mol L <sup>-1</sup> )    Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol L <sup>-1</sup> )  Cu			
Cu   Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol L <sup>-1</sup> )    Ag <sup>+</sup> (0,001 mol L <sup>-1</sup> )  Ag			
Cu(s)   Cu <sup>2+</sup> (0,1 mol L <sup>-1</sup> )    Cu <sup>2+</sup> (1,0 mol L <sup>-1</sup> )   Cu(s)			

Dado: Valores de potenciais padrões extraído do Handbook of Chemistry and Physics 85th edition – pp 8-23 a 8-28

Semirreação	E° / V
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+ 0,7996
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+ 0,3419
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	- 0,257
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	- 0,7618

# PARTE II - DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO CLORETO DE PRATA

#### **MATERIAL NECESSÁRIO**

- béqueres de 50 mL (para as semicélulas);
- 1 tubo em U contendo ágar-ágar e KNO<sub>3</sub> solução de nitrato de prata 1,0 mol.L<sup>-1</sup>;
- (pontes salinas);
- multímetro;

- solução de NaCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>;
- solução de sulfato de zinco 1,0 mol.L<sup>-1</sup>;
- 1 eletrodo de prata e 1 de zinco.

# 1) Determinação do K<sub>ps</sub> por medidas de potencial da célula **PROCEDIMENTO**

- 1- Colocar 25 mL solução de NaCl 1,0 mol.L-1 em um béquer de 50 mL
- 2- Adicionar 10 gotas de AgNO<sub>3</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup>
- 3- Colocar neste béquer um fio de prata
- 4- Preparar uma outra semicélula com ZnSO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e uma placa de zinco.
- 5- Colocar a ponte salina e medir a diferença de potencial.

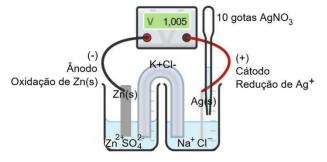


Figura 2 – Esquema da pilha usada para determinação do Kps do AgCl

#### **RESULTADOS**

- 1- Escreva as semirreações e a reação global que ocorre na pilha.
- 2- Use a equação de Nernst e calcule a concentração de íons prata.
- 3- Calcule o K<sub>ps</sub> do AgCl. Compare com dados da literatura.

# 2) Determinação do K<sub>ps</sub> por medidas de condutividade

#### **PROCEDIMENTO**

- 1- Calibrar o condutivímetro com solução de KCl (0,01 mol.L $^{-1}$  k = 1413  $\mu$ S.cm $^{-1}$ ) se o mesmo não estiver calibrado.
- 2- Lavar a célula de condutância com água destilada.
- 3- Fazer a imersão da célula de condutância em um béquer de 50 mL contendo água destilada e medir a condutividade até obter um valor constante. Anote também o valor da temperatura.

k = temp.:

- 4- Pesar cerca de 0,050 g de AgCl e adicionar à água destilada usada no item anterior. Use um bastão de vidro e tente solubilizar o máximo que conseguir.
- 5- Coloque novamente a célula de condutividade no béquer e agite de vez em quando, para garantir que se estabeleça o equilíbrio de saturação.
- 6- Medir a condutividade da solução eletrolítica até obter um valor constante. k = \_\_\_\_\_

# **RESULTADOS**

- 1- Calcule a condutividade iônica da solução da AgCl a partir da medida de condutividade da solução.
- 2- Calcule a condutividade molar limite do AgCl com os dados da literatura.
- 3- Determine a solubilidade e o Kps do AgCl.
- 4- Compare o resultado obtido com a literatura.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. –**Físico Química** – 6ª edição , LTC Editora , Rio de Janeiro, 1997. Referências gerais sobre Eletroquímica.

# PRÁTICA 07 – CORROSÃO E ELETRÓLISE AQUOSA

#### I - CORROSÃO

Corrosão é o termo geralmente utilizado para a deterioração de metais por um processo eletroquímico que ocorre de forma espontânea. Os processos de corrosão causam enorme prejuízo a construções, pontes, carros, etc. O processo de corrosão mais comum é do ferro com o aparecimento da ferrugem como produto de corrosão.

O processo de corrosão do Fe não é simples porque depende das condições em que o metal está inserido. É importante saber que o ferro:

- 1) Não se corrói na ausência de umidade;
- 2) Não se corrói em água pura que não contenha oxigênio dissolvido;
- 3) Sofre perda de massa devido à formação de ferrugem em diferentes pontos do objeto;
- 4) Corrói-se mais rapidamente em baixo pH
- 5) Corrói-se mais rapidamente em contato com soluções iônicas
- 6) Corrói-se mais rapidamente em contato com material mais nobre, por exemplo, cobre.

Uma representação esquemática do processo de corrosão do Fe em meio ácido aerado é dada a seguir:

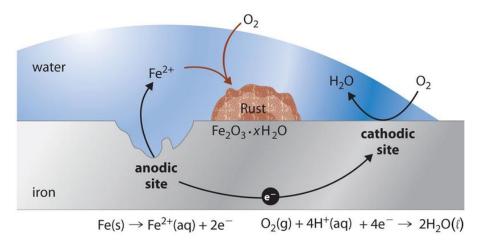


Figura 1 – Esquema da corrosão do ferro em meio ácido aerado

Fonte:https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\_Chemistry/Map%3A\_Chemistry\_\_\_ \_The\_Central\_Science\_(Brown\_et\_al.)/20%3A\_Electrochemistry/20.8%3A\_Corrosion

# Semirreações:

Como o ferro II pode se oxidar a ferro III, reagir com hidróxidos e formar precipitados, a reação global é melhor escrita como:

$$4Fe^{2+}_{(aq)} + O_{2(g)} + (4+x)H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \bullet xH_2O + 8H^+_{(aq)}$$

Sabendo-se que na corrosão há oxidação do metal, as seguintes reações de redução do meio devem ser consideradas:

1) Meios aerados:

a) Ácido:	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$E^{\circ} = +1,23V$
115/	0 011 0 4 4011	-0 -0.1

b) Básico ou neutro:  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^ E^0 = +0,40V$ 

2) Meios desaerados:

a) Ácido:  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$   $E^\circ = 0,00V$ b) Básico ou neutro:  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^ E^\circ = -0,83V$ 

A análise das reações acima revela que a corrosão é aumentada em meios aerados e ácidos e diminuída em meios desaerados e básicos.

# II - ELETRÓLISE AQUOSA

Uma eletrólise é uma reação de oxirredução causada pela passagem de corrente elétrica. Ela pode ser ígnea, quando o composto iônico está fundido, ou aquosa, quando o composto iônico está dissolvido em água. Em ambos os casos, os cátions são atraídos para o polo negativo e sofrem redução. Os ânions são atraídos para o polo positivo e sofrem oxidação.

Cuidado com a semelhança e a diferença da nomenclatura para células galvânicas e eletrolíticas:

Pilha	Ânodo	Oxidação	Polo negativo
	Cátodo	Redução	Polo positivo
Eletrólise	Ânodo	Oxidação	Polo positivo
	Cátodo	Redução	Polo negativo

Numa eletrólise aquosa, há uma competição entre água e os íons do eletrólito. Para prever o produto de uma eletrólise usando eletrodos inertes (platina ou grafite), devemos levar em conta as seguintes reações da água, que por redução produz  $H_2$  e  $OH^-$  e por oxidação produz  $O_2$  e  $H^+$ :

$$2H_2O(\ell) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2 \text{ OH}^-(aq)$$
  $E^\circ = -0.83V \Rightarrow \text{ semirreação catódica da água}$   $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(\ell)$   $E^\circ = +1.83V^* \Rightarrow \text{ semirreação anódica da água}$ 

Sofrerá redução o cátion que tiver maior potencial de redução e sofrerá oxidação o ânion que tiver menor potencial de redução. Assim, na eletrólise de uma solução aquosa de AgNO<sub>3</sub> os produtos previstos são: prata metálica, oxigênio gasoso e íons H<sup>+</sup>. Veja:

Quem sofre redução?

$$2H_2O(\ell) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$$
 E° = -0,83V

$$Ag^{+}(aq) + e \rightarrow Ag(s)$$
  $E^{\circ} = +0.80V$   $\leftarrow$  maior potencial

Quem sofre oxidação?

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(\ell)$$
  $E^o = +1,83V \leftarrow \text{única semirreação de oxidação possível}$ 

Assim: 
$$4Ag^{+}(aq) + 4e \rightarrow 4Ag(s)$$

$$2H_2O(\ell) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(ag) + 4e$$

$$4Ag^{+}(aq) + 2H_{2}O(l) \rightarrow 4Ag(s) + O_{2}(g) + 4H^{+}(aq)$$
\_\_OU:

$$4AgNO_3(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 4Ag(s) + O_2(g) + 4HNO_3(aq)$$

<sup>\*</sup> Esse potencial de redução já leva em conta o sobrepotencial para desprendimento de oxigênio.

# OBSERVAÇÃO:

Em meio ácidos, a semirreação de redução a ser considerada é:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2(g)$$
  $E^\circ = 0,00V$ 

Em meios básicos, a semirreação de oxidação a ser considerada é:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^ E^0 = +0,40V$$

# PARTE I – Corrosão MATERIAIS

- Lixas para metais - 1 béquer de 50 mL

- 1 bastão de vidro - 1 espátula

- 1 fio do tipo jacaré-jacaré - 1 pipeta graduada de 5 mL

lâmina de zinco - bastão de cobre

2 bastões de ferro ou aço
 1 chapa de ferro ou aço

- solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> - solução de ferricianeto de potássio a 1%

- solução de NaCl a 3,5% - fenolftaleína

# 1.1) Corrosão provocada por impurezas metálicas situadas num material metálico – Pilha de ação local

#### **PROCEDIMENTO**

1. Adicione em um béquer de 50mL, cerca de 25mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- 2. Mergulhe parcialmente, nesta solução, uma lâmina de zinco previamente limpa. Observe que o ataque do zinco é pequeno.
- 3. Mergulhe parcialmente nesta solução, sem tocar na lâmina de zinco, um bastão de cobre previamente limpo. Observe que o cobre não é atacado.
- 4. A seguir, toque a lâmina de zinco com o bastão de cobre. Observe a liberação intensa de hidrogênio em torno do bastão de cobre. Neste experimento pode-se admitir que o cobre funciona como a impureza necessária para formar uma pilha de ação local, na qual o zinco sofre corrosão e o cobre não.

#### **RESULTADOS**

- a) Escreva as semirreações anódicas e catódicas que ocorrem quando a barra de zinco é imersa em solução de ácido sulfúrico.
- b) Por que a liberação de hidrogênio aumentou quando o cobre foi encostado ao zinco?

# 1.2) Corrosão provocada por aeração (ou oxigenação) diferencial — Experimento da gota salina.

#### **PROCEDIMENTO**

- 1. Limpe uma das superfícies de uma chapa de de aço (aço é uma liga de ferro-carbono).
- 2. Coloque aproximadamente 60 mL de solução de NaCl a 3,0 % em um béquer e adicione 5 gotas de fenolftaleína e 5 gotas de solução de ferricianeto de potássio a 1%.
- 3. Coloque sobre a superfície limpa da chapa de ferro algumas gotas da solução acima. Reserve o restante para uso no item 1.3.
- 4. Aguardar 5 a 10 minutos e observar em qual região da película líquida, aparece coloração azul ou esverdeada e em qual região aparece coloração róseo-avermelhada.

#### **RESULTADOS:**

Escreva as semirreações anódicas e catódicas que ocorrem quando a gota salina contendo os indicadores fenolftaleína e ferricianeto de potássio é colocada em contato com a chapa de aço.

#### 1.3) Corrosão provocada por materiais diferentes.

#### **PROCEDIMENTO**

- 1. Utilize metade da solução preparada no item anterior e coloque-a num tubo em U.
- 2. Ligue um bastão de ferro a um de zinco, previamente limpos, através de um fio condutor.
- 3. Faça a imersão desses metais, ligados entre si, no tubo em U contendo solução de NaCl. Observe se haverá aparecimento de coloração rósea (indicando redução do oxigênio) ou azulada (indicando oxidação do ferro).
- 4. Descarte esta solução, coloque a outra metade da solução preparada no item anterior. Proceda como anteriormente utilizando ferro e cobre. Observe se haverá aparecimento de coloração rósea (indicando redução do oxigênio) ou azulada (indicando oxidação do ferro).

#### **RESULTADOS**

- a) Escreva as semirreações anódicas e catódicas que ocorrem quando os eletrodos de **ferro e zinco** são imersos em solução de NaCl contendo os indicadores fenolftaleína e ferricianeto de potássio. Indique qual eletrodo é o ânodo e qual é o cátodo.
- b) Escreva as semirreações anódicas e catódicas que ocorrem quando os eletrodos de **cobre e ferro** são imersos em solução de NaCl contendo os indicadores fenolftaleína e ferricianeto de potássio. Indique qual eletrodo é o ânodo e qual é o cátodo.

#### PARTE II -Eletrólise em meio aquoso

#### **MATERIAL**

- fonte de corrente contínua
- 1 tubo em "U"
- 1 placa de Petri
- Lixas
- solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%
- goma de amido

- 2 eletrodos de grafite
- garra
- suporte universal
- solução de KI 5%
- fenolftaleína
- indicador universal

#### 2.1) Eletrólise do KI aquoso

- a) Com o auxílio de uma garra prender um tubo em "U" no suporte universal (vide figura 2).
- b) Coloque solução de KI no tubo em U de modo que a superfície da solução atinja 1 cm abaixo da borda do tubo e adicione de cada lado 1 a 3 gotas de solução de amido e 1 a 3 gotas de fenolftaleína.
- c) Conectar 2 eletrodos de grafite nos terminais da fonte de corrente contínua e mergulhar estas nas duas partes do tubo em "U".
- d) Ligar a fonte de corrente contínua. Aguardar alguns minutos e observar as colorações dos indicadores.

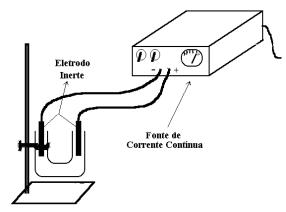


Figura 2 – Esquema da eletrólise de uma solução de KI em meio aquoso.

# Responda:

- 1) As colorações exibidas pelos indicadores, revelam a formação de duas substâncias. Quais são elas?
- 2) Escreva as semirreações de descarga ocorridas nesta eletrólise:

ânodo:	 	
cátodo: _	 	 
global:		

# 2.2) - Eletrólise do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquoso

- a) Colocar um pouco da solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> numa placa de Petri e adicionar 10 gotas de indicador universal.
- c) Conectar 2 eletrodos de grafite nos terminais da fonte de corrente contínua, mergulhá-los na solução acima, ligar a fonte de corrente durante alguns minutos e observar.

# Responda:

- 1) A coloração dos indicadores indica a presença de quais espécies químicas no cátodo e no ânodo?
- 2) Escreva as semirreações de descarga ocorridas nesta eletrólise.

ânodo:	
cátodo:	
global:	

**Dado:** Valores de potenciais padrões extraído do Handbook of Chemistry and Physics 85th edition – page 8-23 a 8-28

Semirreação	E° / V
$Cl_2 + 2e \rightarrow Cl^-$	+ 1,35827
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+ 0,3419
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	- 0,447
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,00000
$I_2 + 2e \rightarrow I^-$	+ 0,5355
$K^+ + e \rightarrow K$	- 2,931
$Na^+ + e \rightarrow Na$	- 2,71
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,010
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	- 0,7618

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V. Gentil "Corrosão", LTC, 3a edição, pg 28-35. Referências gerais sobre Eletroquímica.

# PRÁTICA 08 - PROCESSOS ELETROLÍTICOS: ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

A eletrodeposição é um processo muito utilizado para fazer revestimentos de proteção ou com propriedades mecânicas adequadas para determinadas funções do material. Neste tipo de processo o material a ser protegido é colocado como cátodo de uma cuba eletrolítica, onde o eletrólito contém sal do metal a ser usado no revestimento podendo o ânodo ser também do metal a ser depositado; nesse caso ele é chamado de eletrodo de sacrifício. Devido à aplicação de tensão (ou corrente), íons metálicos entram na solução por dissolução do ânodo, e os íons em solução movem-se na direção do cátodo sobre o qual é depositado o metal.

Segundo a Lei de Faraday, a quantidade de produto formado e/ou de reagente consumido é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos. Um faraday (1F) equivale à carga transportada por 1 mol de elétrons e é igual a 96485 C.mol<sup>-1</sup>, pois:

$$\begin{aligned} F &= N_A \cdot e \\ F &= 6,02214x10^{23} mol^{-1} \ x \ 1,602177x10^{-19} C \\ F &= 96485,3 \ C.mol^{-1} \end{aligned}$$

Assim temos para a reação genérica do metal A:  $A^{z+} + ze \rightarrow A$ 

Da lei de Faraday: zF ----- M

It ----- m

Logo:  $m = \frac{M \cdot i \cdot t}{7 \cdot F}$ 

onde: m é a massa de metal eletrodepositado, M é a massa molar do metal, i é a corrente constante usada, t é o tempo gasto em segundos, z é o estado de oxidação do metal e F é a constante de Faraday.

No cátodo, íons hidrogênio podem se descarregar ao mesmo tempo que os íons metálicos, assim, a eficiência do processo pode ser e geralmente é, menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

Para calcular o rendimento (ou eficiência da eletrodeposição) monte uma regra de três onde a massa calculada pela lei de Faraday corresponde a 100% e o cálculo da massa real depositada (m<sub>final</sub> – m<sub>inicial</sub>) corresponde a x.

Sabendo-se a massa real do material eletrodepositado e sua densidade, podemos calcular a espessura do material eletrodepositado pois:

$$m=\rho.V$$
 onde:  $\rho=densidade$   $m=\rho.A.\delta$  A = área superficial  $\delta=\frac{m}{\rho.A}$ 

Como a quantidade de material oxidado ou reduzido durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução, a espessura da película e suas propriedades dependem da densidade da corrente elétrica, e também da

concentração de sais, da temperatura do banho, da presença de aditivos e da natureza do metal-base (cátodo).

O níquel é um metal de grande aplicação nos processos industriais de eletrodeposição. Isso porque ele confe ao material de base, grande resistência à corrosão e oxidação. O conhecido e tradicional banho de Watts é o eletrólito mais utilizado em eletrodeposições de níquel e sua composição é:

NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 240 – 340 g.L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 30 – 60 g.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 30 – 40 g.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> q.s.p. pH entre 2 e 4,5

Sobre o níquel, podem ser eletrodepositadas outras camadas de outros metais, tais como: Cr, Mo, Au, etc.

#### **MATERIAL NECESSÁRIO**

- 03 béqueres de 100mL; - 01 balão volumétrico de 250mL;

- espátula; - acetona;

- solução de HCl concentrado; - solução de NaOH 1,0 mol.L<sup>-1</sup>;

- palha de aço, ou lixas 400 e 600; - eletrodos de aço e níquel;

fonte de corrente - tensão; - agitador magnético;

- multímetro; - pinça.

- banho de Watts: 40 g.L<sup>-1</sup> de ácido bórico, 60 g.L<sup>-1</sup> de NiCl<sub>2</sub> e 300 g.L<sup>-1</sup> de NiSO<sub>4</sub>.

#### **EXPERIMENTAL**

- 1- Fazer o polimento e a limpeza da superfície do metal a ser revestido com níquel na sequência:
  - polimento com palha de aço, ou lixas;
  - desengraxe com acetona;
  - lavagem com água destilada;
  - desengraxe com NaOH 1,0 mol.L<sup>-1</sup>;
  - lavagem com água destilada;
  - decapagem com HCl 1:1;
  - lavagem com água destilada.

Obs.: Manusear a placa de aço com pinça ou luvas para não contaminar a superfície.

2- Secar bem a peça metálica e determinar a sua massa:

Massa inicial = \_\_\_\_\_

3- Medir a área da placa de aço <u>que será imersa</u> na solução de deposição;

Área da placa = \_\_\_\_\_

- 4- Montar o sistema eletroquímico para fazer a eletrólise, usando como ânodo um eletrodo de níquel, e o cátodo o eletrodo de aço. Veja esquema apresentado na Figura 1.
- 5- Aplicar uma corrente ao sistema tal que a densidade de corrente esteja entre 10 e 15 mA.cm<sup>-2</sup>. O tempo de deposição deve ser de aproximadamente 40 minutos. A corrente

passada deve ser medida no amperímetro e ajustada na fonte de corrente durante o decorrer do experimento;

corrente =

- 6- Manter a solução de deposição sob agitação;
- 7- Ao terminar, NÃO DESCARTAR O BANHO DE WATTS. Ele deve ser retornado para o frasco do qual foi retirado. Lavar, secar e pesar a peça revestida.

Massa final =

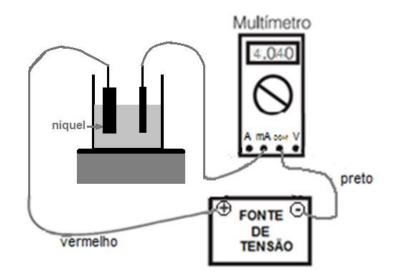


Figura 1 – Esquema de montagem do sistema para a eletrodeposição de níquel.

#### **RESULTADOS**

- 1- Dar as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo;
- 2- Calcular a massa teórica de metal eletrodepositado pela Lei de Faraday;
- 3- Determinar a relação entre a massa de metal depositada experimentalmente e a teórica, calculando a eficiência do processo;
- 4- Calcular a espessura do filme depositado. Para isso pesquise a densidade do níquel metálico.
- 5- Responda: Por que se faz o desengraxe da peça onde se dará a eletrodeposição?

#### **BIBLIOGRAFIA**

- SILVA, P. F. Introdução à corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas. Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 1981.
- GENTIL, V. Corrosão. Editora LTC, 3º Edição, Rio de Janeiro, 1982.
- Referências gerais sobre Eletroquímica.