



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**ROTEIRO DE AULAS DA DISCIPLINA CQ 052**

**FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL III**

Prof<sup>ª</sup>. Regina Maria Queiroz de Mello

Curitiba - PR

## **Estrutura dos Relatórios (um por bancada)**

Cada relatório deverá ser entregue na semana seguinte à realização do experimento e poderá ser entregue digitado e/ou manuscrito. A impressão pode ser em frente e verso e pode haver mais de um item em cada página. Os seguintes itens deverão estar presentes:

**- Título: 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 Química Geral e Físico Química são indicados. 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). 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. A seguir, calcule o erro relativo do experimento:

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

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 na entrega do relatório acarreta um desconto de 20% no seu valor.

## INTRODUÇÃO

### Orientações na construção de um gráfico

- Use sempre papel milimetrado;
- Escolha os eixos (e a orientação do papel) de forma que os dados, tanto a abscissa (eixo x) quanto a ordenada (eixo y), ocupem a maioria do papel. Prefira usar uma escala com intervalos razoáveis, que facilitam a colocação dos dados e sua leitura.
- Coloque as unidades nos eixos x e y. Um gráfico sem unidades não informa nada!
- Ao longo dos eixos coloque valores da grandeza em intervalos equidistantes. **NUNCA** coloque os valores que correspondem aos dados (a não ser que esses, por acaso, coincidem com os intervalos escolhidos para um dos eixos).
- Coloque os dados, como pontos, no papel.
- Usando seu bom senso, desenhe a reta que você considera melhor descrever seus dados (item 1.1) ou faça o ajustamento de curvas por regressão linear (item 1.2).

### Item 1.1 – Determinação do coeficiente angular e do coeficiente linear

Para encontrar os parâmetros **a** e **b** da reta:  $y = ax + b$  basta considerar que:

**a** = coeficiente angular = inclinação =  $\Delta y / \Delta x$

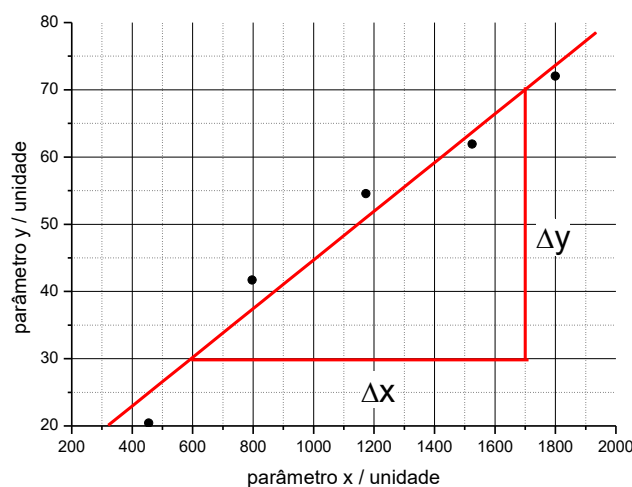
**b** = coeficiente linear = valor da ordenada y da reta para o qual a abscissa x é nula. Para calculá-lo, basta escolher um ponto da reta (e não um ponto experimental) e substituir na equação da reta.

Exemplo:

Tabela de dados experimentais

Eixo x	455	797	1173	1525	1800
Eixo y	20,41	41,69	54,55	61,93	72,04

Gráfico obtido:



Assim, para o gráfico apresentado tem-se que:

$$a = \text{coeficiente angular} = (70 - 30)/(1700 - 600) = 40/1100 = 0,0364$$

b = coeficiente linear – Escolhendo o ponto (1700,70) tem-se que:

$$y = ax + b \Rightarrow 70 = 0,0365 \cdot 1700 + b \Rightarrow 70 = 62,05 + b \Rightarrow b = 70 - 62,05 = 7,95$$

Logo a equação da reta é:  $y = 0,0364x + 7,95$

### Item 1.2 – Regressão linear

O método dos mínimos quadrados para fazer a regressão linear é uma maneira de se obter a melhor reta que pode ser ajustada aos dados experimentais. Basicamente, é um procedimento que busca o mínimo de uma função de duas variáveis (o coeficiente linear e o coeficiente angular da reta) construída a partir da distância entre os pontos experimentais e os pontos de uma reta. O cálculo dos coeficientes pode ser feito com uma simples calculadora de mão com o auxílio de algumas fórmulas. Essa é uma tarefa repetitiva que exige atenção e paciência, sendo portanto, sujeita a erros e por isso, esse método não será cobrado neste curso. A título de curiosidade as fórmulas necessárias para calcular os parâmetros **a** e **b** da reta  $y = ax + b$  são:

$$a = [ \sum x \sum y - n \sum xy ] / [ (\sum x)^2 - n \sum x^2 ]$$

$$b = [ \sum x \sum xy - \sum y \sum x^2 ] / [ (\sum x)^2 - n \sum x^2 ]$$

onde **n** é o número de dados

Para os dados apresentados no exemplo do item 1.1, obteve-se a seguinte equação da reta através de regressão linear:  $y = 0,0362x + 8,49$ .

## PRÁTICA 01 - ORDEM DE REAÇÃO – MÉTODO DO ISOLAMENTO

### Determinação da ordem da reação entre o cristal violeta e a hidroxila

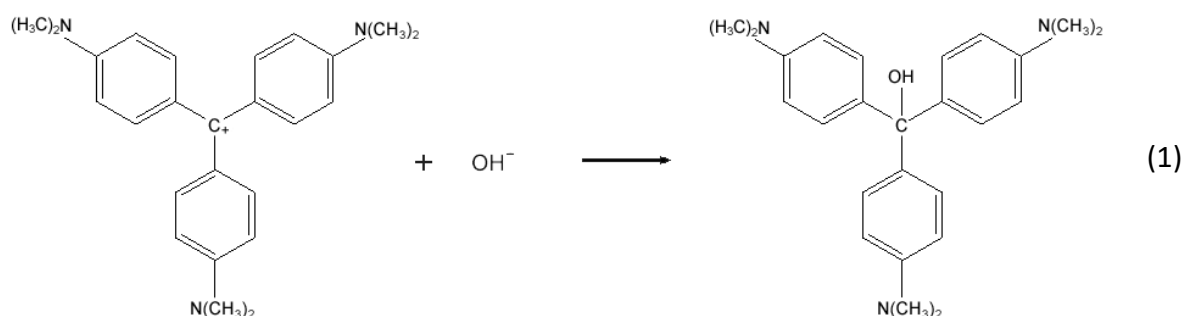
O estudo cinético e mecanístico de uma reação química consiste inicialmente em determinar a lei de velocidade e a constante de velocidade, frequentemente em diferentes temperaturas. A determinação da lei de velocidade só é possível experimentalmente. Assim sendo, vários métodos experimentais têm sido desenvolvidos. Entre eles temos o *método do Isolamento*, que consiste em ter a concentração de todos os reagentes, exceto a de um, em grande excesso. Isto é, se temos a reação:  $A + B \rightarrow \text{Produtos}$ , e se a concentração de B está em grande excesso, uma boa aproximação é considerar sua concentração constante. Assim, supondo uma reação de 2ª ordem global:

$$v = k [A] [B] \quad \text{assumindo } [B] \text{ constante:}$$

$$v = k' [A] \quad \text{onde } k' = k [B] \quad \text{que é uma lei de velocidade de 1ª ordem.}$$

É uma lei que foi forçada a ir para a 1ª ordem, por assumir que a concentração de B é constante. Esta é a chamada lei de velocidade de pseudo-primeira ordem. Desta forma podemos determinar a lei completa de velocidade.

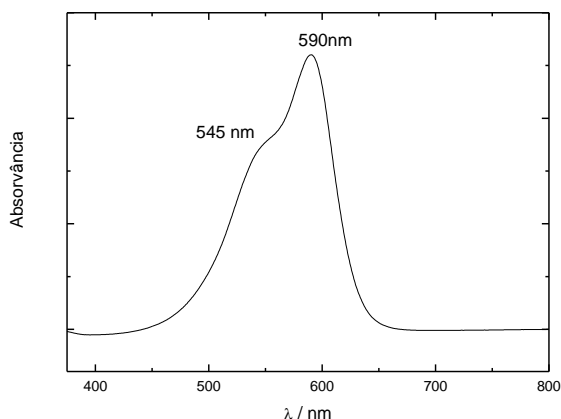
Para exemplificar o trabalho de determinação da ordem de uma reação bimolecular, estudaremos a reação entre o cristal violeta e a hidroxila. Nesta reação, um cátion de um sal orgânico reage com a hidroxila formando um álcool:



O cátion do cristal violeta (cujo ânion é o cloreto) é um híbrido de duas estruturas, uma das quais tem o carbono terciário central deficiente eletronicamente. A hidroxila liga-se a este carbono, formando um derivado carbinol. Como o cristal violeta é fortemente colorido e o derivado carbinol (assim como a hidroxila) é incolor, o desenvolvimento da reação é caracterizado pela descoloração gradativa do meio reacional. As variações de concentração podem ser avaliadas de um modo conveniente por espectrofotometria, bastando-se avaliar a diminuição de intensidade da absorção a 590 nm, que é a absorção máxima de uma solução aquosa do cristal de violeta conforme pode-se verificar pela Figura 1.

A lei de velocidade generalizada para uma reação bimolecular leva em conta as concentrações presentes dos dois reagentes:

$$-\frac{d[\text{cristal}]}{dt} = k [\text{OH}^-]^m [\text{cristal}]^n \quad (2)$$



**Figura 1** – Espectro de absorvância de uma solução aquosa do cristal violeta

Para determinação da ordem de reação em relação a um dos reagentes (m ou n) é conveniente efetuar a reação sob circunstâncias que eliminem a dependência da velocidade em relação à concentração do outro reagente. No método da concentração em excesso, iniciamos a reação com a concentração de um dos reagentes muito mais alta que a do outro. Deste modo a concentração do primeiro reagente praticamente não varia com o tempo, e a lei de velocidade simplifica-se. No nosso caso, se a concentração de OH<sup>-</sup> estiver em excesso,

teremos a seguinte lei: 
$$-\frac{d[\text{cristal}]}{dt} = k'[\text{cristal}]^n \quad (3)$$

onde:  $k' = k[\text{OH}^-]^m \quad (4)$

Agora podemos determinar k' e n acompanhando a concentração do cristal violeta no tempo, independentemente da hidroxila. O tipo de relação entre concentração e tempo será determinado pela integração da equação 3 com o valor correto de n. Como ainda não sabemos o valor de n, integramos a equação 3 com vários valores de n, obtendo vários tipos de relação entre concentração e tempo. Compara-se então estas relações com a obtida experimentalmente, escolhendo a que melhor descreve os pontos experimentais. Com n = 1, por exemplo, obtemos a seguinte relação:

$$\ln \frac{[\text{cristal}]_o}{[\text{cristal}]_t} = kt \quad (5)$$

Com n = 2, 
$$\frac{1}{[\text{cristal}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{cristal}]_o} \quad (6)$$

onde [cristal]<sub>o</sub> e [cristal]<sub>t</sub> são as concentrações inicial e no tempo t, respectivamente, do cristal. Como a concentração será monitorada pela Absorvância medida em um espectrofotômetro, deve-se primeiro construir a curva de calibração de Absorvância versus concentração para o cristal violeta. Usando a lei de Lambert-Beer, temos:

$$A = \epsilon b [\text{cristal}] = k_{\text{esp}} \cdot [\text{cristal}]$$

onde k<sub>esp</sub> é a constante espectroscópica que é o produto do coeficiente de extinção (ε) pelo caminho óptico (b), que no caso, é de 1 cm. Assim, a concentração do cristal durante o experimento será determinada como: [cristal] = A / k<sub>esp</sub>. Designando A<sub>o</sub> e A<sub>t</sub> como as

absorvâncias inicial e no tempo  $t$ , respectivamente, e usando a lei de Lambert-Beer na equação 5 temos, para  $n=1$ :

$$\ln\left(\frac{A_o/k_{esp}}{A_t/k_{esp}}\right) = kt \Rightarrow \ln\frac{A_o}{A_t} = kt \Rightarrow \ln A_t = \ln A_o - kt \quad (7)$$

Assim, se a ordem de reação em relação ao cristal violeta fosse 1, o gráfico experimental de  $\ln A_t$  versus  $t$  deve mostrar uma reta cujo coeficiente angular seria igual a  $-k$ .

Note que, se a ordem da reação for 2, a equação (6) torna-se:

$$\frac{1}{[A]_t/k_{esp}} = kt + \frac{1}{[A]_o/k_{esp}} \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{kt}{k_{esp}} + \frac{1}{[A]_o} \quad (8)$$

e a constante espectroscópica precisa ser determinada.

Para testar estas relações com os dados experimentais, é conveniente definir as variáveis que serão usadas de modo que o gráfico deva mostrar uma reta. Se for verificado que se obtém outro tipo de curva, descarta-se a relação.

Tendo sido escolhido o correto valor de  $n$ , o valor de  $k'$  é obtido ao mesmo tempo pelas características da reta experimental. O valor de  $k'$ , juntamente com a concentração conhecida de hidroxila podem ser usados então na equação 4 para obtenção da ordem de reação  $m$ , em relação à hidroxila, mas existe uma segunda incógnita ( $k$ ). Podemos obter uma segunda equação com as mesmas incógnitas se repetirmos a experiência com outra concentração inicial (também alta) de hidroxila. Será obtido  $k''$  e o sistema de duas equações do tipo da equação 4 poderá ser resolvido.

## MATERIAL

Solução de cristal violeta ( $M = 407,5 \text{ g.mol}^{-1}$ )  $0,03 \text{ g.L}^{-1}$ , solução de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , duas pipetas graduadas de 10 mL, um balão de 100 mL, dois balões de 50 mL, um béquer de 50 mL, um erlenmeyer de 250 mL, cronômetro, espectrofotômetro.

## PROCEDIMENTO

1- Prepare uma solução padrão de cristal violeta na concentração de  $0,003 \text{ g.L}^{-1}$ . Para isto, utilize 10,0 mL da solução  $0,03 \text{ g.L}^{-1}$  de cristal violeta e dilua para 100,0 mL. Meça a absorvância desta solução a  $\lambda = 590 \text{ nm}$  e calcule a constante espectroscópica ( $k_{esp}$ ). Anote também a temperatura ambiente:

$A =$  \_\_\_\_\_  $k_{esp} =$  \_\_\_\_\_  $\text{temp.} =$  \_\_\_\_\_

2- Prepare uma solução de cristal violeta na concentração de  $0,006 \text{ g.L}^{-1}$ . Para isto, utilize 10,0 mL da solução  $0,03 \text{ g.L}^{-1}$  de cristal violeta e dilua para 50,0 mL.

3- Prepare uma solução de NaOH  $0,008 \text{ mol.L}^{-1}$ . Para isto, utilize 4,0 mL da solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e dilua para 50,0 mL.

4- As duas soluções (item 2 e item 3) serão misturadas para iniciar a reação. Para efetuar isto, primeiro coloque uma das soluções num béquer e a outra num erlenmeyer. Depois, misture as duas soluções no erlenmeyer e inicie a cronometragem. Observe que a concentração de cristal violeta, no momento da mistura, será a mesma da solução do primeiro item deste procedimento, e portanto a absorvância medida naquele item é a absorvância  $A_o$  do início da reação.

5- Coloque um pouco da mistura na cubeta e anote absorvâncias em intervalos de 2 minutos a partir do início da contagem de tempo. Anote os dados na Tabela I.

Tabela I – Variação da absorvância do cristal violeta para reação com NaOH 0,004 mol.L<sup>-1</sup>

tempo/min	2	4	6	8	10	12	14
Abs							

tempo/min	16	18	20	22	24	26	28
Abs							

tempo/min	30	32	34	36	38	40	42
Abs							

6- Repita os procedimentos a partir do item 2, desta vez preparando uma solução de NaOH 0,016 mol.L<sup>-1</sup>. Para isto, utilize 8,0 mL da solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e dilua para 50,0 mL. Anote os dados na Tabela II.

Tabela II – Variação da absorvância do cristal violeta para reação com NaOH 0,008 mol.L<sup>-1</sup>

tempo/min	2	4	6	8	10	12	14
Abs							

tempo/min	16	18	20	22	24	26	28
Abs							

tempo/min	30	32	34	36	38	40	42
Abs							

7- Com os dois conjuntos de dados *absorvância-tempo*, teste a validade de se assumir que n = 1, ou seja, faça o gráfico de ln A<sub>t</sub> versus tempo. A seguir, teste a validade de se assumir que n = 2, ou seja, faça o gráfico de 1/A<sub>t</sub> versus tempo.

8 – A partir do valor do coeficiente de correlação, escolha a expressão mais adequada para a lei de velocidade e calcule os valores das constantes (k' e k''), correspondendo às duas concentrações de hidroxila ([OH]’ e [OH]’’).

9 -Calcule o valor da constante k e escreva a lei de velocidade da reação.

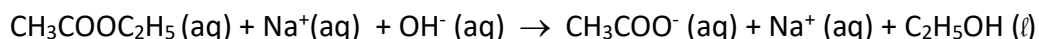
#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- GARDINER , W. C. – Rates and mechanism of chemical reactions - W. A Benjamin, Inc, New York, NY (1969)
- 2- RANGEL, R. N. - "PRÁTICAS DE FÍSICO-QUÍMICA", São Paulo : Edgard Blucher, (1988), v.2, p.23-28
- 4- POTRICH, E., AMARAL, L. S., 2017. Determination of kinetic parameters of the crystal violet reaction with sodium hydroxide applying absorbance technique and the laws of Lambert-Beer and Arrhenius. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, 14(25): 1852-1861.

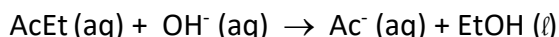


## PRÁTICA 02 - CINÉTICA DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA POR MEDIDAS DE pH

Quando se reage um éster com uma base, produz-se um sal de ácido carboxílico e um álcool. Como muitos sais de ácido carboxílico são usados como sabões, chama-se a reação de saponificação do éster. Reagindo-se o acetato de etila, por exemplo, com hidróxido de sódio, forma-se acetato de sódio e álcool etílico:



ou seja:



Do ponto de vista cinético, a reação é bimolecular e a ordem da reação em relação ao acetato de etila ou à hidroxila pode variar entre 0 e 2. No presente experimento, assumimos o conhecimento prévio da ordem de reação 1 em relação aos dois reagentes e estamos interessados em determinar a constante de velocidade da lei cinética:

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{acetato}]}{dt} = k_2[\text{acetato}][\text{OH}^-] \quad (1)$$

Um modo conveniente de simplificar a formulação cinética do processo (sem alterar suas características) é efetuar a reação com concentração inicial igual para os dois reagentes. Sendo a reação equimolar, as concentrações serão iguais em qualquer tempo. Isto reduz a lei cinética a:

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k_2[\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

Note que a equação 2 não implica em que a ordem de reação seja 2 em relação à hidroxila. Coincidentemente, uma cinética de 1ª ordem em relação a dois reagentes tem a mesma forma matemática que uma cinética de 2ª ordem em relação a um reagente, se as concentrações iniciais são iguais. A forma integrada da equação 2 é

$$\frac{1}{[\text{OH}^-]} \Big|_0^t = k_2 t \quad \text{ou seja:} \quad \boxed{\frac{1}{[\text{OH}^-]_t} = k_2 t + \frac{1}{[\text{OH}^-]_0}}$$

Nota-se que a relação entre o inverso da concentração de hidroxila e o tempo é linear. Medindo-se a concentração de hidroxila em vários tempos diferentes de reação, pode-se construir um gráfico e obter-se a constante de velocidade por regressão linear.

Para medir a concentração de hidroxila, basta medir o pH do meio em tempos pré-determinados. Como  $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$  e  $\text{pOH} \cong -\log [\text{OH}^-]$ , temos como determinar a concentração dos íons hidroxila em vários tempos da reação.

## MATERIAL

Solução de acetato de etila  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , solução de hidróxido de sódio  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , 1 erlenmeyer de 250 mL, 2 provetas de 100 mL, pHmetro e cronômetro.

## PROCEDIMENTO

- 1- Coloque 100,0 mL da solução de acetato de etila no erlenmeyer de 250 mL. Acople o pHmetro.
- 2- Coloque 100,0 mL da solução de NaOH em uma proveta e adicione ao erlenmeyer com acetato, iniciando a contagem de tempo no momento da adição. Agite um pouco o erlenmeyer. Faça a leitura do pH nos tempos constantes na Tabela 1 a seguir e anote-os.

tempo	2 min	3 min	4 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
pH									

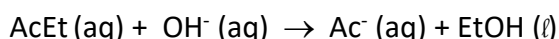
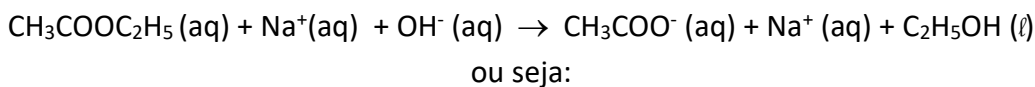
3- Calcule a concentração de  $\text{OH}^-$  em cada alíquota e faça um gráfico do inverso da concentração de hidroxila versus tempo. Calcule o coeficiente angular (que é o valor da constante  $k_2$ ) graficamente, ou por regressão linear. Pelo valor do coeficiente linear, calcule o valor da concentração inicial de hidroxila e confira com o valor real para testar a coerência de seus dados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RANGEL, R. N. Práticas de físico-química. São Paulo: Edgard Blucher, 1988. v.2, p.16-22

### PRÁTICA 03 - CINÉTICA DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA POR MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

A reação a ser estudada será a reação da prática anterior, ou seja:

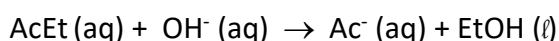


No presente experimento, assumimos o conhecimento prévio da ordem de reação 1 em relação aos dois reagentes e estamos interessados em determinar a constante de velocidade da lei cinética:

$$v = k[\text{acetato}][\text{OH}^-] \text{ ou } \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (1)$$

onde  $x$  é a concentração do produto no tempo  $t$ ,  $a$  é a concentração inicial de  $\text{OH}^-$  e  $b$  é a concentração inicial de acetato no meio reacional.

Um modo conveniente de simplificar a formulação cinética do processo é efetuar a reação com concentração inicial igual para os dois reagentes. Isto reduz a lei cinética a:



$t = 0$	$a$	$a$	---	---
$t \neq 0$	$a - x$	$a - x$	$x$	$x$
$t = \infty$	----	-----	$a$	$a$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (2)$$

Note que a equação 2 não implica em que a ordem de reação seja 2 em relação à hidroxila. Coincidentemente, uma cinética de 1ª ordem em relação a dois reagentes tem a mesma forma matemática que uma cinética de 2ª ordem em relação a um reagente, se as concentrações iniciais são iguais. A forma integrada da equação 2 é :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \text{Fazendo : } u = a - x \Rightarrow du = -dx \text{ então :}$$

$$-\int_0^u \frac{du}{u^2} = kt \Rightarrow -\left(-\frac{1}{u}\right) \Big|_a^u \Rightarrow kt = \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{a}\right) \Rightarrow kt = \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$$

$$kt = \frac{1}{a} \left(\frac{x}{a-x}\right) \quad (3)$$

O andamento da reação pode ser acompanhado medindo-se qualquer propriedade física relacionada à composição do meio reacional e que seja função do tempo. Na reação em estudo, a condutividade elétrica da solução ( $\Lambda$ ) sofre uma grande variação durante a reação pois íons hidroxila, de elevada condutividade, são substituídos pelos íons acetato, de menor condutividade. Em termos de condutividade da solução ( $\text{S.cm}^{-1}$ ), temos que:

$\Lambda$  varia linearmente com  $x$ . Quando  $x = 0$ ,  $\Lambda = \Lambda_0$

$$\Lambda = \text{cte} \cdot x + \Lambda_0 \Rightarrow x = \frac{\Lambda - \Lambda_0}{\text{cte}}$$

Quando  $x \rightarrow \infty \Rightarrow \Lambda = \Lambda_\infty$  e nessa situação,  $dx/dt = 0$   
 $v = k(a - x)^2 \Rightarrow 0 = k(a - x_\infty)^2 \Rightarrow a = x_\infty$

$$\Lambda = \text{cte} \cdot x + \Lambda_0 \Rightarrow \Lambda_\infty = \text{cte} \cdot x_\infty + \Lambda_0 \Rightarrow x_\infty = \frac{\Lambda_\infty - \Lambda_0}{\text{cte}}$$

Voltando na eq (3) temos:

$$kt = \frac{1}{a} \left( \frac{x}{a-x} \right) \Rightarrow akt = \left( \frac{x}{x_\infty - x} \right) \Rightarrow akt = \frac{(\Lambda - \Lambda_0) / \text{cte}}{((\Lambda_\infty - \Lambda_0) / \text{cte} - (\Lambda - \Lambda_0) / \text{cte})}$$
$$akt = \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda - \Lambda_\infty} \quad (4)$$

onde  $\Lambda$  é a condutividade da solução no tempo  $t$ ,  $\Lambda_0$  é a condutividade da solução no tempo  $t=0$  e  $\Lambda_\infty$  é a condutividade quando a reação se completa ( $t = \infty$ ). Portanto, fazendo-se o gráfico de  $(\Lambda_0 - \Lambda) / (\Lambda - \Lambda_\infty)$  em função do tempo  $t$ , tem-se uma reta com coeficiente angular igual a  $ak$ . Assim, obtém-se a constante de velocidade da reação,  $k$ .

## MATERIAL

Solução de acetato de etila  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , solução de hidróxido de sódio padronizado  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , solução de ácido acético  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , 3 erlenmeyers de  $125 \text{ mL}$ , 3 provetas de  $50,00 \text{ mL}$ , condutivímetro, cronômetro e agitador magnético.

## PROCEDIMENTO

- 1- Use uma proveta e coloque  $50,0 \text{ mL}$  de solução de hidróxido de sódio  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , em um erlenmeyer, e adicione com auxílio de outra proveta,  $50,0 \text{ mL}$  de água destilada. Agite para homogeneizar.
- 2- Meça a condutividade da solução ( $\Lambda_0$ ) e anote o valor na tabela 1. Lave a célula de condutividade, para as próximas medidas. Anote também a temperatura.
- 3- Para obter o valor de  $\Lambda_\infty$  a reação deve ocorrer por, no mínimo, 12 horas. Como alternativa, faça a reação entre  $50,0 \text{ mL}$  de ácido acético  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $50 \text{ mL}$  de  $\text{NaOH } 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Meça a condutividade do produto formado, acetato de sódio, que corresponde a  $k_\infty$  e anote o valor na tabela 1.
- 4- Coloque  $50,00 \text{ mL}$  da solução de hidróxido de sódio  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  em um erlenmeyer. Em outro erlenmeyer, coloque  $50,00 \text{ mL}$  de solução de acetato de etila  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 5- Misture as soluções do item 4 e inicie, ao mesmo tempo, a contagem do tempo com o cronômetro. Mantenha o erlenmeyer sobre um agitador magnético para a homogeneização da solução. Faça a primeira medida da condutividade da solução ( $\Lambda$ ) e anote na tabela 1. Faça mais leituras das medidas de condutividade, em intervalos de 3 minutos, até 30 minutos de reação. No final, lave a célula de condutividade.

6 – Construa o gráfico de  $(\Lambda_0 - \Lambda)/(\Lambda - \Lambda_\infty)$  versus tempo e determine a constante de velocidade dessa reação.

Tabela 1 – Variação da condutividade da solução durante a reação de saponificação do acetato de etila a \_\_\_\_\_ °C.

tempo / min	$\Lambda / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda - \Lambda_\infty}$
0		
3		
6		
9		
12		
15		
18		
21		
24		
27		
30		
$\infty$		

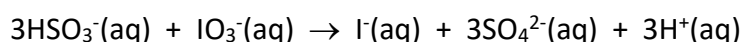
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

RANGEL, R. N. **Práticas de físico-química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1988. v.2, p.16-22.

SAHOO, K.D.P.; BABA, M.S.; MURALI, N.; SWAMINATHAN, P.; Kinetic studies on saponification of ethyl acetate using an innovative conductivity-monitoring instrument with a pulsating sensor, **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 43, n.11, pp.648-656, 2011.

## PRÁTICA 04 – REAÇÃO RELÓGIO DE IODO - MÉTODO DA VELOCIDADE INICIAL

A reação que nós vamos estudar é a seguinte:



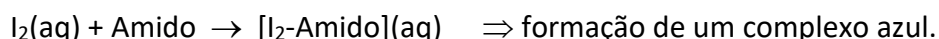
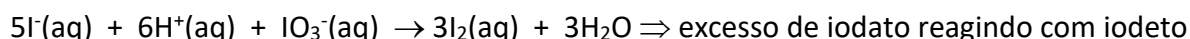
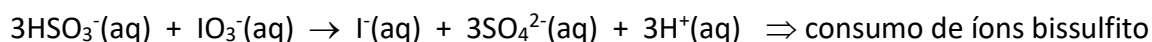
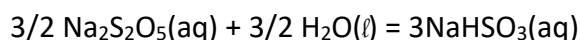
Soluções contendo bissulfito são muito instáveis, e por isso, utilizaremos uma solução de metabissulfito que tem um tempo de vida maior (1 a 2 meses de prateleira) para gerar os íons bissulfito de acordo com a seguinte reação:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHSO}_3$

A ordem da reação será determinada com relação ao íon bissulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), uma vez que será utilizado íons iodato em excesso. Consequentemente a lei de velocidade será:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} = k[\text{HSO}_3^-]^m [\text{IO}_3^-]^n$$

Num primeiro experimento, faremos a variação da concentração de iodato mantendo-se a concentração de bissulfito constante, com isso calcularemos a ordem da reação com relação ao íon iodato ( $\text{IO}_3^-$ ). De modo análogo, faremos o cálculo da ordem de reação com relação ao íon bissulfito e a seguir, a constante de velocidade à temperatura ambiente.

O método baseia-se no tempo necessário para que uma certa quantidade de íons bissulfitos seja consumida. Para que possamos saber o término da reação iremos usar como indicador o amido. As reações ocorridas são:



Nesse experimento, usaremos a aproximação de que a velocidade inicial é praticamente igual à velocidade média que pode ser expressa por:

$$v_m = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{HSO}_3^-]}{\Delta t}$$

$$v_o = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} \cong -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{HSO}_3^-]}{\Delta t} \cong \frac{2}{3} \frac{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]}{t}$$

$$v = k[\text{HSO}_3^-]_o^m [\text{IO}_3^-]_o^n$$

Para  $[\text{HSO}_3^-]$  constante temos:

$$v = k[\text{HSO}_3^-]_o^m [\text{IO}_3^-]_o^n$$

$$v = k' [\text{IO}_3^-]_o^n \Rightarrow \log v = \log k' + n \log [\text{IO}_3^-]_o$$

Então, um gráfico de  $\log v$  versus  $\log [IO_3^-]$  permite a determinação da ordem da reação com relação ao iodato.

Para  $[IO_3^-]$  constante temos:

$$v = k[HSO_3^-]_0^m [IO_3^-]_0^n$$

$$v = k''[HSO_3^-]_0^n \Rightarrow \log v = \log k'' + n \log [HSO_3^-]_0$$

Então, um gráfico de  $\log v$  versus  $\log [HSO_3^-]$  permite a determinação da ordem da reação com relação ao bissulfito.

Conhecendo-se a ordem da reação pode-se então, determinar a constante de velocidade da reação.

### MATERIAIS E REAGENTES

12 tubos de ensaio com suporte

cronômetro

5 béqueres pequenos

Solução de  $KIO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

1 Bureta de 50,00 mL

Solução de  $Na_2S_2O_5$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

3 Buretas de 25,00 mL

Solução de amido  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Prepare a solução A em béqueres e a solução B em tubos de ensaio. Vide Tabelas I e II:

Tabela I - Variação da concentração de iodato mantendo a de metabissulfito constante

		Volume / mL				
Solução A		Béquer 1	Béquer 2	Béquer 3	Béquer 4	Béquer 5
	$KIO_3$	4	6	8	10	12
	água	26	24	22	20	18
Solução B		Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 4	Tubo 5
	$Na_2S_2O_5$	1	1	1	1	1
	amido	3	3	3	3	3
	água	6	6	6	6	6
Concentrações / $\text{mol.L}^{-1}$	$[IO_3^-]$					
	$[HSO_3^-]$					
tempo /s						
Velocidade / $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$						

OBS.: tempo = tempo necessário para aparecimento de uma cor azul intensa. Lembre-se:

$$v \cong \frac{1}{3} \frac{[HSO_3^-]}{t}$$

Lembre-se que no cálculo da concentração das soluções, você deve considerar o volume total, referente à soma das soluções A e B. Exemplo do cálculo de concentrações para o primeiro ponto:

$$\text{solução A: } C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 0,10\text{mol.L}^{-1} \cdot 4,0\text{mL} = C_2 \cdot 40,0\text{mL} \Rightarrow C_2 0,010\text{mol.L}^{-1}$$

$$\text{solução B: } C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow 0,20\text{mol.L}^{-1} \cdot 1,0\text{mL} = C_2 \cdot 40,0\text{mL} \Rightarrow C_2 0,0050\text{mol.L}^{-1}$$

Tabela II - Variação da concentração de metabissulfito mantendo a de iodato constante

		Volume / mL				
Solução A		Béquer 1	Béquer 2	Béquer 3	Béquer 4	Béquer 5
	KIO <sub>3</sub>	12	12	12	12	12
	água	28	28	28	28	28
Solução B		Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 4	Tubo 5
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	2	3	4	5
	amido	3	3	3	3	3
	água	6	5	4	3	2
Concentrações / mol.L <sup>-1</sup>	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]					
	[HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]					
Tempo /s						
Velocidade /mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>						

OBS.: tempo = tempo necessário para aparecimento de uma cor azul intensa.

$$\text{Lembre-se: } v \cong \frac{1}{3} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{t}$$

De acordo com as informações previamente fornecidas e as que foram obtidas no laboratório construa os gráficos que forem necessários para determinar:

- a ordem da reação em relação ao íon iodato e ao íon bissulfito.
- a lei de velocidade completa para a reação bissulfito-iodato.
- A constante de velocidade da reação.

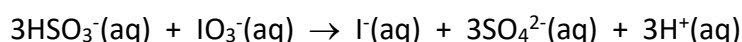
#### BIBLIOGRAFIA:

Adaptado de “Experimentos de Química Geral” – Alda Maria Pawlosky et al – 2ª edição – UFPR



## PRÁTICA 05 – REAÇÃO RELÓGIO DE IODO - ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A reação a ser estudada será a reação da prática anterior, ou seja:



A determinação de diferentes valores de constantes de velocidades a diversas temperaturas, através da medida dos tempos necessários para a aparição da cor azul na solução, possibilita o cálculo da energia de ativação da reação, pela utilização da *Equação de Arrhenius*:

$$\frac{d(\ln k)}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Para  $E_a$  = constante, a equação acima reduz-se a:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

onde: k é a constante de velocidade e A é o fator de frequência

Fazendo-se o gráfico  $\ln k$  versus  $1/T$ , tem-se como calcular  $E_a$  pois:

coeficiente angular =  $- E_a / R$

### MATERIAIS E REAGENTES

12 tubos de ensaio com suporte	Cronômetro
1 bureta de 50,00 mL	Solução de $\text{KIO}_3$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup>
3 buretas de 25,00 mL	Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup>
4 erlenmeyers de 125 mL	Solução de amido 1,5 g.L <sup>-1</sup>
2 suportes com garras	Banho termostático

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- 1) Coloque em um erlenmeyer 4,0 mL da solução de  $\text{KIO}_3$  e 26 mL de água.
- 2) Coloque em um tubo de ensaio 1 mL da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 3,0 mL da solução de amido e 6,0 mL de água.
- 3) Adapte um conjunto de um erlenmeyer e um tubo de ensaio dentro do banho termostático e deixe o seletor de temperatura desligado. Coloque o termômetro dentro do erlenmeyer. Anote o valor dessa temperatura, que é a temperatura ambiente, na tabela I. Misture as duas soluções e anote o tempo necessário para o aparecimento da cor azul.
- 4) Repita os procedimentos acima regulando o seletor de temperatura para temperaturas com incrementos de 10°C em relação à medida anterior. Anote os valores na tabela I.

Tabela I – Tempos de reação da reação relógio em determinadas temperaturas.

temp. / °C				
tempo / s				

## RESULTADOS

Apresentar no seu relatório a seguinte tabela:

temp. / °C	tempo / s	v / mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	k / L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	T <sup>-1</sup> / K <sup>-1</sup>	ln(k / L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )

Aplicar a equação de Arrhenius para fazer um gráfico adequado ao cálculo da energia de ativação.

## BIBLIOGRAFIA

Adaptado de “Experimentos de Química Geral” – Alda Maria Pawlosky et al – 2ª edição – UFPR.

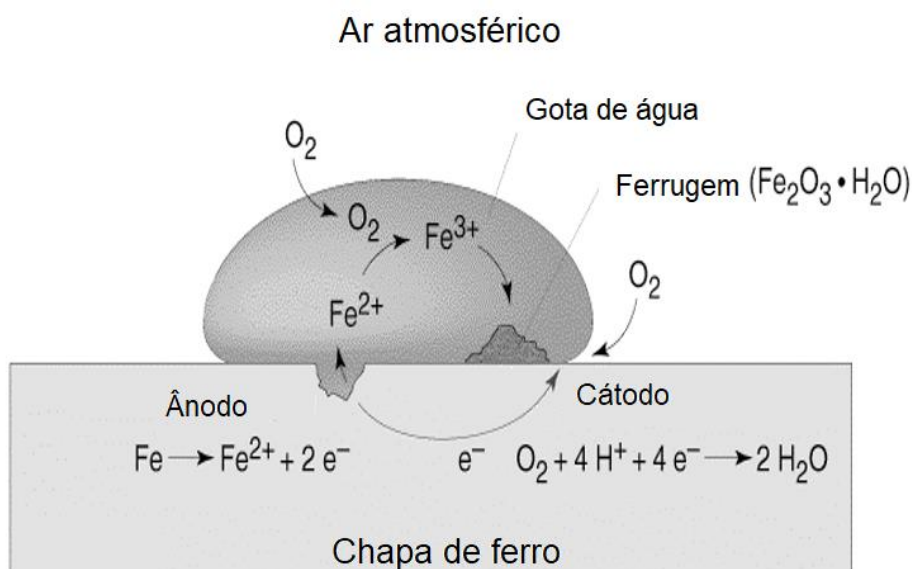
## PRÁTICA 06 : CORROSÃO ELETROQUÍMICA

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.

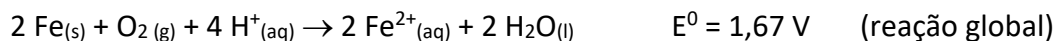
O processo de corrosão do Fe não é simples porque depende das condições em que o metal está inserido. É importante saber que o ferro:

- 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.

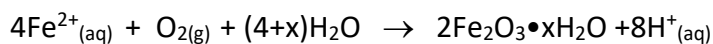
Uma representação esquemática do processo de corrosão do Fe em meio ácido aerado é dada a seguir:



Semi-reações:



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



## MATERIAIS

- Lixas para metais
- 1 béquer de 50 mL
- 1 béquer de 250 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol.L<sup>-1</sup>
- solução de ferricianeto de potássio
- solução de NaCl a 3,5%
- fenolftaleína

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

#### PROCEDIMENTO

1. Limpe uma das superfícies de uma chapa de ferro.
2. Coloque sobre a superfície limpa da chapa de ferro duas gotas de solução de cloreto de sódio, uma gota de fenolftaleína e duas gotas de solução de ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Obs.: - colocar as soluções uma sobre a outra.
3. Aguardar 5 a 10 minutos e observar que na região central da película líquida, aparece coloração azul ou esverdeada e na região periférica aparece coloração róseo-avermelhada.

#### RESULTADOS:

Mencionar o fator que provoca a corrosão do ferro e escrever as semi-reações ocorridas nas regiões anódica e catódica da pilha de corrosão formada.

### 2ª PARTE: 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
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

Escreva as semi-reações ocorridas.

### 3ª Parte: Corrosão provocada por materiais diferentes.

#### PROCEDIMENTO

1. Com auxílio de espátula metálica, coloque em um béquer de 250mL um pouco da solução de NaCl.

2. Adicione à solução 15 gotas (ou 1mL) de fenolftaleína e 1mL de solução de ferricianeto de potássio. Homogenize a solução utilizando o bastão de vidro.
3. Ligue um bastão de ferro a um de cobre, previamente limpos, através de um fio condutor.
4. Faça a imersão desses metais, ligados entre si, na solução de NaCl. Observe o aparecimento de coloração rósea-avermelhada em torno do bastão de cobre e resíduo azul em torno do bastão de ferro.

### **RESULTADOS**

Responda: Qual dos metais, Fe ou Cu, sofre corrosão (oxidação)?

Quais as semi-reações que ocorrem nas regiões anódica e catódica da pilha de corrosão formada?

Qual a razão das colorações observadas nas regiões anódica e catódica?

### **4ª PARTE: Corrosão provocada por materiais diferentes.**

#### **PROCEDIMENTO**

1. Repita o procedimento do experimento Nº 3, porém usando o bastão de ferro e lâmina de zinco previamente limpos.
2. Após mergulhar os metais, ligados entre si, na solução de NaCl, observe o aparecimento de coloração rósea-avermelhada em torno do bastão de ferro e ausência da coloração azul.

### **RESULTADOS**

Responda: Qual dos metais (Fe ou Zn) sofre corrosão (oxidação)?

Quais as semi-reações que ocorrem nas regiões anódica e catódica da pilha de corrosão formada?

Por que não ocorreu coloração azul ao redor do bastão de ferro?

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

V. Gentil "Corrosão", LTC, 3a edição, pg 28-35.

## PRÁTICA 07 - DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO CLORETO DE PRATA

O produto de solubilidade ( $K_s$  ou  $K_{ps}$ ) 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:

$$k(\text{sal}) = k(\text{solução saturada}) - k(\text{água}) \quad (1)$$

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:

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

O  $K_s$  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  $\text{AgNO}_3$  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 semi-célula pode ser montada com a solução acima e o eletrodo de prata e uma outra semi-célula 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:

$$E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (3)$$

onde:  $E^0$  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

$\nu$  é o número de elétrons envolvidos em cada semi-reação balanceada

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

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (4)$$

## **1ª PARTE: Determinação do $K_{ps}$ por medidas de condutividade**

### **PROCEDIMENTO**

- 1- Calibrar o condutivímetro com solução de KCl ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1} - k = 1413 \mu\text{S.cm}^{-1}$ )
- 2- Lavar a célula de condutância com água destilada.
- 3- Fazer a imersão da célula de condutância em água destilada e medir a condutividade até obter um valor constante.
- 4- Pesar cerca de 0,050 g de sal AgCl e adicionar à água destilada usada no item anterior. Agite de vez em quando, para garantir que se estabeleça o equilíbrio de saturação.
- 5- Medir a condutividade da solução eletrolítica até que dois valores consecutivos sejam idênticos.

### **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 do AgCl.
- 4-Compare com o resultado obtido no experimento 2.

## **2ª PARTE: Determinação do $K_s$ por medidas de potencial da célula**

### **PROCEDIMENTO**

- 1- Colocar 25 mL solução de NaCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  em um bequer de 50 mL.
- 2- Adicionar 10 gotas de  $\text{AgNO}_3$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3- Colocar neste bequer um fio de prata.
- 4- Preparar uma outra semi-célula com  $\text{ZnSO}_4$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e uma placa de zinco.
- 5- Colocar a ponte salina.
- 6- Medir a diferença de potencial.

### **RESULTADOS**

- 1- Represente a célula pelo diagrama de célula.
- 2- Escreva as semi-reações e a reação global que ocorre na célula.
- 3- Use a equação de Nernst e calcule a concentração de íons prata.
- 4- Calcule o  $K_s$  do AgCl. Compare com dados da literatura.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

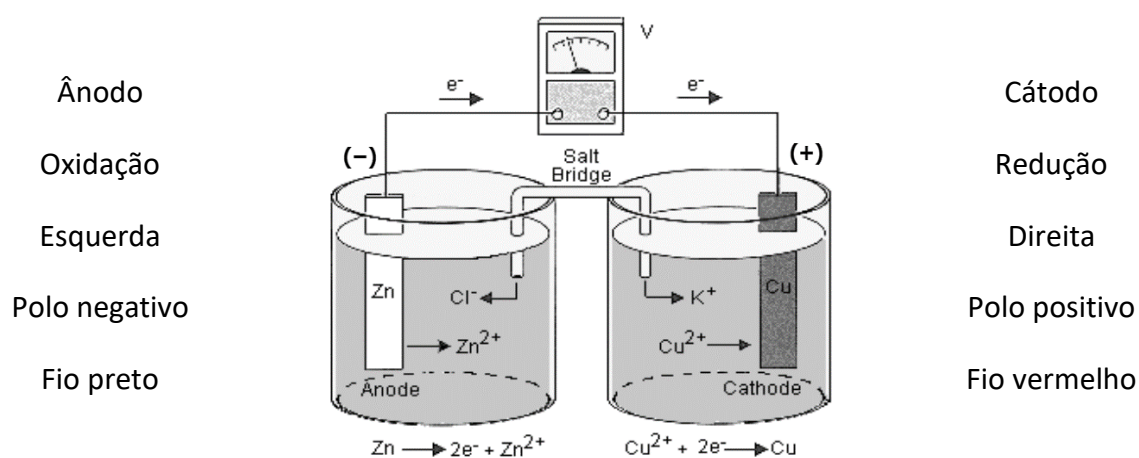
Referências gerais sobre Eletroquímica.

## PRÁTICA 08 - CÉLULAS ELETROQUÍMICAS GALVÂNICAS E DE CONCENTRAÇÃO

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 ( $ZnSO_4$ ) em um béquer, e a outra era formada por uma placa de cobre mergulhada em uma solução de sulfato de cobre II ( $CuSO_4$ ) 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

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.

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:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln Q_r \quad \text{onde: } Q_r = \frac{\prod a_{\text{produtos}}}{\prod a_{\text{reagentes}}}$$



$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $R$  é a constante dos gases;  $n_e$  é o número de elétrons envolvidos na semi-reação 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:

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

Para pilhas de concentração,  $\Delta E^\circ$  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.

### MATERIAL NECESSÁRIO

- béqueres de 50 mL (para as semi células);
- 4 tubos em U contendo ágar-ágar e  $\text{KNO}_3$  (pontes salinas);
- pipetas graduadas de 5 mL ;
- balões volumétricos de 50 ou 100 mL ;
- solução de sulfato de cobre 0,1 mol.L<sup>-1</sup>;
- solução de sulfato de zinco 0,01 mol.L<sup>-1</sup>;
- solução de nitrato de chumbo 0,001 mol.L<sup>-1</sup>;
- eletrodo de cobre, chumbo e zinco;
- multímetro;
- lixa 600 ou palha de aço;

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### a) CÉLULAS GALVÂNICAS

- 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)  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}$   $\Delta E =$  \_\_\_\_\_
- b)  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Pb}^{2+} (0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Pb}$   $\Delta E =$  \_\_\_\_\_
- c)  $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} (0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}$   $\Delta E =$  \_\_\_\_\_

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

#### b) CÉLULAS DE CONCENTRAÇÃO

- 1 - Limpar a superfície de dois eletrodos de cobre com palha de aço, lavá-los com água destilada e secá-los;
- 2 - Preparar, por diluição sucessiva, a partir de uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre, 50 ou 100 mL de soluções de  $\text{CuSO}_4$  nas concentrações: 0,01; 0,001; 0,0001 mol.L<sup>-1</sup>;
- 3 - Montar as células de concentração com as respectivas soluções e ponte salina. Em cada um dos casos, deverá ser usada como solução constante a de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, e na outra semi célula ir

variando as concentrações (iniciar a medida pela solução mais diluída e terminar com a solução mais concentrada). Pode ser usada apenas uma ponte salina para a montagem das 3 pilhas.

4 - Medir a diferença de potencial que aparece entre os eletrodos das células de concentração:



## 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. Fazer a aproximação de que a atividade é igual a concentração.

## BIBLIOGRAFIA

Referências gerais sobre eletroquímica.

## PRÁTICA 09: 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.

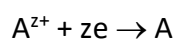
Segundo a Lei de Faraday, a quantidade de produto formado e/ou de reagente consumido é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos. Um faraday (1F) equivale à carga transportada por 1 mol de elétrons e é igual a  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pois:

$$F = N_A \cdot e$$

$$F = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485,3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Assim temos para a reação genérica do metal A:



Da lei de Faraday:

$$zF \text{ ----- } M$$

$$It \text{ ----- } m$$

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{z \cdot F}$$

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

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

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = \rho \cdot A \cdot \delta$$

$$\delta = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

onde:  $\rho$  = densidade

A = área superficial

$\delta$  = espessura

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 confere 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:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240 – 340 g.L <sup>-1</sup>
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 – 60 g.L <sup>-1</sup>
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30 – 40 g.L <sup>-1</sup>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	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;
- banho de Watts: 40 g.L<sup>-1</sup> de ácido bórico, 60 g.L<sup>-1</sup> de  $\text{NiCl}_2$  e 300 g.L<sup>-1</sup> de  $\text{NiSO}_4$ .
- agitador magnético;
- multímetro;
- pinça.

### 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 que será imersa 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, lavar, secar e pesar a peça revestida.
- Massa final = \_\_\_\_\_

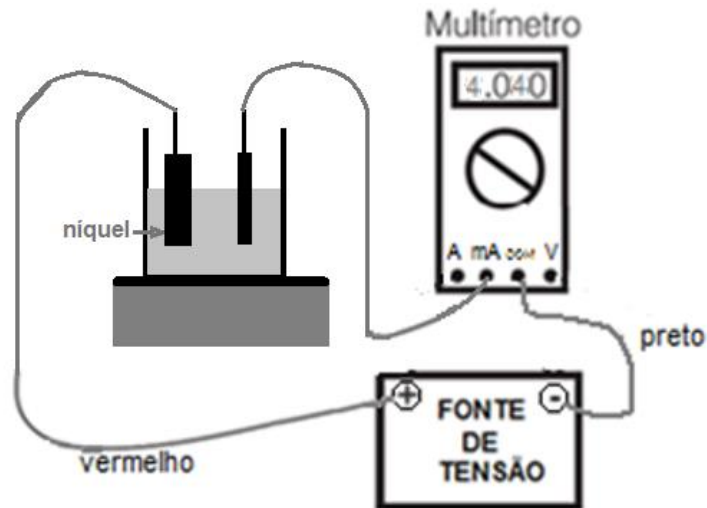


Figura 1 – Esquema de montagem do sistema para a eletrodeposição de níquel.

## 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, 3ª Edição, Rio de Janeiro, 1982.
- Ver também referências gerais sobre Eletroquímica.

## PRÁTICA 10: PROCESSOS ELETROLÍTICOS: ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

A anodização envolve essencialmente um processo eletrolítico, no qual a superfície do ânodo é convertida numa película (óxido) protetora. Sob muitos aspectos o mecanismo geral de anodização é o oposto ao de eletrodeposição:

a) os recobrimentos anódicos, que são de natureza porosa, iniciam-se na superfície do metal e crescem para dentro; na eletrodeposição o recobrimento começa na superfície metálica e continua a crescer para fora.

b) Os recobrimentos anódicos são óxidos (ou películas) do metal que está sendo tratado, ao passo que na eletrodeposição pode-se fazer recobrimentos metálicos de um metal diferente do material de base.

c) A amostra a ser anodizada é o ânodo da célula eletrolítica; na eletrodeposição, o metal a ser recoberto é o cátodo da célula.

A célula eletrolítica para a anodização do alumínio, consiste em um béquer com solução de ácido sulfúrico, tendo como cátodo uma folha de papel alumínio colocada convenientemente ao redor do ânodo (uma placa de alumínio). Com o fornecimento externo de energia (vide esquema de montagem na Fig. 1), o alumínio metálico é oxidado a íon  $\text{Al}^{3+}$ , o qual sofre hidrólise para formar um filme de óxido de alumínio hidratado, na superfície do metal, passivando-o. As reações ocorridas podem ser descritas como:

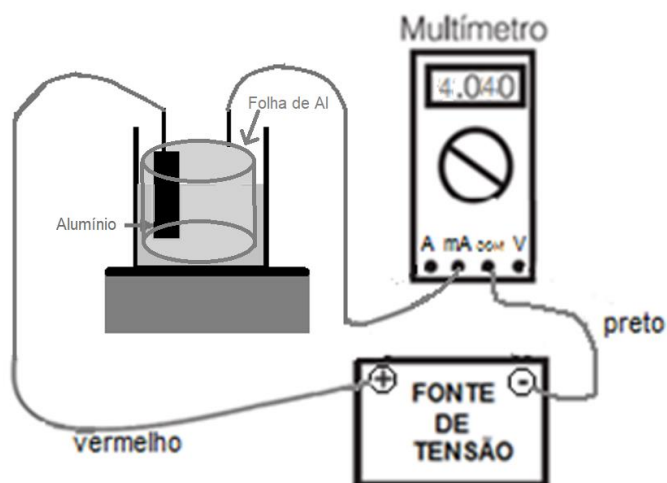
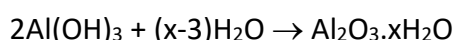
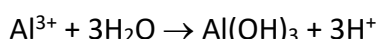
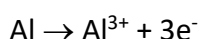


Figura 1 – Esquema de montagem do sistema para a anodização do alumínio.

A cor, espessura, dureza e outras propriedades do filme de óxido podem variar dentro de certos limites, utilizando distintos eletrólitos e variando as condições da anodização.

Devido a capacidade que o alumínio possui de ser passivado, o processo de anodização é empregado em grande escala nas indústrias para aumentar a resistência à corrosão de materiais feitos com alumínio. Além disso, os recobrimentos anódicos fornecem uma

superfície que pode ser colorida por corantes orgânicos e outros pigmentos, tornando viável gravar placas metálicas para os mais variados fins.

### **MATERIAL NECESSÁRIO**

- 03 béqueres de 100 mL;
- folha de papel alumínio;
- 1 eletrodo de alumínio;
- solução de ácido sulfúrico 1,5 mol.L<sup>-1</sup>;
- solução de fosfato de sódio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>;
- solução de corante (Vermelho Congo);
- 1 fonte de corrente tensão;
- 1 multímetro.
- pinça;
- termômetro.

### **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

- 1- Limpar o eletrodo de alumínio mergulhando-o na solução de fosfato de sódio até que a superfície do mesmo adquira brilho metálico. Lavar bem o eletrodo, secar e determinar sua massa. Obs.: Após a limpeza não tocar no eletrodo, use pinça ou luva;

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

- 2- Montar a célula eletrolítica num béquer de 100 mL, colocando o papel alumínio de modo a ficar disposto em forma de cilindro nas paredes da célula e preencher o béquer com a solução de ácido sulfúrico (vide Figura 1);
- 3- Medir a área da chapa de Al que será imersa na solução e introduzir o eletrodo no centro do béquer. Fazer as conexões da célula passando uma corrente de 30 mA.cm<sup>-2</sup> por 40 minutos. A corrente e o tempo devem ser controlados;

Área da placa = \_\_\_\_\_ corrente = \_\_\_\_\_

- 4- Após a anodização, lavar cuidadosamente o eletrodo com água destilada (sem tocar na área anodizada), secar e determinar a massa da placa;

Massa final = \_\_\_\_\_

- 5- Em seguida mergulhar o eletrodo na solução indicadora a 70° C e deixá-lo por 3 minutos. Depois colocar o eletrodo colorido em um béquer com água quente e deixar ferver por mais 3 minutos, aproximadamente, para que o corante fixe a cor na camada de óxido formada.

### **RESULTADOS**

- 1- Escrever as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo;
- 2- Calcular a carga que foi utilizada no processo de anodização (Para corrente constante:  $Q = i \cdot \Delta t$ );
- 3- Determinar a massa teórica de alumínio que foi oxidada e a massa de óxido de alumínio formado (utilize a lei de Faraday);
- 4- Determinar a relação entre a massa teórica de óxido e a massa experimental (obtida pela pesagem da placa antes e depois) e calcular o rendimento da reação.
- 5- Calcular a espessura do filme formado. Para isso, pesquise a densidade do óxido de alumínio.

- 6- Discutir porque somente a área anodizada do eletrodo fica colorida.
- 7- Descrever algumas aplicações do processo de anodização do alumínio.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Blatt, Rita C. - Anodizing Aluminum. J. Chem. Educ., vol 56, 1979, p. 268.
2. Grotz, Leonard C. & Wollaston, George- Dyeing of Anodized Aluminum, J. Chem. Educ, , Vol 60, 1983, p. 763.
3. Gentil, Vicente - Corrosão, Rio de Janeiro, 1982.
4. Referências Gerais sobre Eletroquímica.