

# QUÍMICA GERAL

## Guia de Laboratórios

IST - Tagus

Publicação de Eurico Melo

IST – 2006/07

## APRESENTAÇÃO

– *Ó filho! Já me tiraram o medo há muito tempo!*

*Perder o medo é ganhar o conhecimento da vida. Aquela rapariga deve ter tido um grande mestre para conhecer daquela maneira a realidade! Esse mestre foi sem dúvida a própria realidade. Não há mestre mais categórico do que a realidade a seco.*

*in “Nome de Guerra” de Almada Negreiros*

Confrontamo-nos todos os dias com fenómenos químicos e físicos, mas estes aparecem-nos envolvidos na sua utilidade imediata.

Não nos perguntamos porque é que a cara não se dissolve na água em que a lavamos nem o que faz com que uma caneta escreva azul e outra vermelho.

Dizer que a tinta azul resulta da adição de uma substância (corante) que absorve o amarelo é substituir uma ignorância por outra. Finalmente, porque é que uma substância absorve o amarelo e não o vermelho ou o verde?

As aulas de laboratório de Química Geral têm por objectivo a análise da realidade “a seco”. Observando-a e interpretando-a até onde permite o conhecimento da química que os alunos possuem.

Porque é que este conhecimento é necessário a um aluno de um curso superior de engenharia? Pela própria definição de curso superior em oposição a curso técnico.

A nosso ver, saber que é das normas não pôr ferro zincado em ambientes fabris ou PVC em esgotos de hospitais é muito meritório, mas não corresponde a conhecimento superior. Conhecimento superior seria saber o porquê último destas normas, baseado nas razões físico-químicas das propriedades destes materiais. Da mesma forma, para o técnico de engenharia electrónica o semicondutor da GaAs (arseniato de gálio) tem tanta razão de existir como o de AgSe (seleniato de prata). Um técnico superior deverá reconhecer que o GaAs pertence à linha clássica de semicondutores, enquanto que o AgSe (se existir) deverá apresentar propriedades eléctricas que podem diferir muito das dos semicondutores usuais.

# TRABALHO Nº 1

## INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS LABORATORIAIS APLICAÇÃO AO ESTUDO DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>)

### OBJECTIVO

*Dar a conhecer aos alunos os métodos que irão utilizar nas aulas:*

1. *Métodos de medida e preparação de soluções*
2. *Métodos de separação*
3. *Tratamento de dados experimentais*
4. *Iniciação ao manuseamento de compostos químicos*

*Aplicar ao estudo de OM*

5. *Relação entre energia de ionização, electroafinidade e energia das orbitais*

### 1. CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

Uma solução é uma mistura homogénea de dois ou mais componentes. Existem soluções líquidas (as mais usuais) mas também se consideram soluções sólidas (p.ex. algumas ligas metálicas) e gasosas.

Quando se tem uma solução de um sólido ou gás num líquido diz-se que o primeiro é o soluto e o segundo o solvente. Quando se trata de um líquido dissolvido noutro líquido é mais adequado falar em mistura homogénea dos dois líquidos do que em solução, embora esta última denominação esteja correcta. A concentração de um soluto numa solução exprime, sem ambiguidade, a composição da mistura.

Definimos em seguida as unidades em que mais usualmente uma concentração é expressa.

- Peso de soluto por unidade de volume: em geral número de gramas de soluto por litro de solução (ex.: solução aquosa de NaCl com a concentração de 5,85 g/dm<sup>3</sup>).
- Percentagem em peso ou percentagem ponderal (m/m): número de gramas de soluto por 100 gramas de solução. Como variantes da percentagem ponderal são muito usadas as concentrações em partes por mil (permilagem), abreviada como **ppt**, e partes por milhão e partes por bilião, respectivamente **ppm** e **ppb**. Estas últimas são correntes na especificação de águas e alimentos quanto à existência de substâncias tóxicas (ex.: uma água com 16 ppm de Al<sup>3+</sup> contém 16 mg de Al<sup>3+</sup> por 1000 g de solução).
- Percentagem em volume (v/v): número de mililitros de um dos líquidos, em geral aquele que se encontra em menor quantidade, por volume da solução. Não é indiferente qual o líquido que se acrescenta primeiro, pois se juntar 50 ml de um líquido a 50 ml de outro não obtém necessariamente 100 ml de solução, isto devido a que as moléculas passam a organizar-se de forma diferente. Assim, para evitar ambiguidades, uma solução aquosa a 70%(v/v) em etanol quer dizer que medimos 70ml de etanol a que acrescentámos água até perfazer 100ml.

- iv) Razão de volumes (n:m): normalmente usado em medidas pouco rigorosas como diluição de tintas, componentes de colas, etc.. Por exemplo uma tinta diluída a 1:5 com água significa que por cada unidade de volume de tinta deve acrescentar 5 unidades de volume de água.
- v) Molaridade (M): número de moles de soluto por litro de solução. Como exercício calcule qual a molaridade em etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , de um vinho com 12%(v/v) de etanol sabendo que a densidade do etanol é 0,82, calcule também a molaridade da solução aquosa de cloreto de sódio dada como exemplo na alínea i).
- vi) Fracção molar e percentagem molar: a fracção molar de qualquer componente de uma solução é definida como o número de moles desse componente a dividir pelo número total de moles de todos os componentes da solução. A soma das fracções molares de todos os componentes da solução é obviamente 1. Esta medida é muito usada para gases, devido a haver uma relação directa entre a pressão parcial de cada componente e a sua fracção molar, mas também se torna útil no estudo de misturas líquidas.

Existem algumas outras maneiras de representar concentrações mas, ou têm uma interpretação óbvia, ou são especialmente úteis para certos estudos especializados (por exemplo em titulações ou quando se trabalha a temperatura ou pressão variáveis) que não têm relevância neste contexto.

## 2. MÉTODOS DE MEDIDA

### 2.1 - Massa

#### *Tipos de Balanças*

Balança técnica	Rigor: 0.1g	Gama típica: 0-2000g
Balança analítica	Rigor: 0.1mg	Gama típica: 0-100g
Microbalança	Rigor: 0.1 $\mu$ g	Gama típica: 0-1g

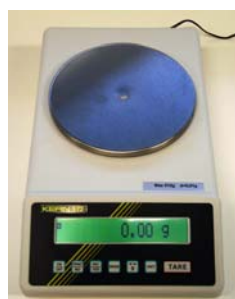


Figura 1.1. Balança técnica (de 0.01 g) e balança analítica (de 0.1 mg), esta colocada numa mesa anti-vibração.

#### *Modo de usar e cuidados a ter*

##### **Balanças técnicas:**

- ligar e esperar pela autocalibração,
- pesar todas as substâncias químicas dentro de um recipiente ou barquinha feita em papel de alumínio,
- descontar o peso do recipiente levando a zero a balança por meio do botão de tara.
- Ter em atenção que a massa do recipiente + substância pesada nunca ultrapasse a carga máxima da balança.

## Balanças analíticas

Para além dos aspectos referidos para as balanças técnicas,

- devem ser mantidas rigorosamente niveladas e fechadas, e o interior seco com um recipiente contendo sílica gel,
- a pesagem e taragem devem ser efectuadas com a balança fechada,
- o prato da balança deve ser pincelado antes da pesagem de forma a permitir a continuação da pesagem no caso de derrame de composto, e depois da pesagem para evitar a contaminação e corrosão da balança.

## 2.2 - VOLUME

### Medidores

Copos graduados	Rigor: a partir de 5ml	Gama: 5-2000ml
Provetas	Rigor: a partir de 1ml	Gama: 5-2000ml
Pipetas graduadas	Rigor: a partir de 1 $\mu$ l	Gama: 50 $\mu$ l-10ml
Balões volumétricos	Rigor: a partir de 10 $\mu$ l	Gama: 1-2000ml
Pipetas marcadas	Rigor: a partir de 1 $\mu$ l	Gama: 10 $\mu$ l -100ml



Figura 1.2. Copo e proveta, pipeta marcada de escoamento total e pipeta graduada de “blowout”, e balão volumétrico.

### Modo de usar e cuidados a ter

- O material de vidro deverá estar desengordurado para que o líquido contacte directamente com a superfície de vidro e não com a gordura adsorvida.
- A leitura do volume deverá ser feita pela tangente ao menisco, tal como é indicado na Figura 1.3.

*Nota:* se o líquido não for água o menisco terá características diferentes, logo, a medida deveria ser corrigida. Trata-se de um preciosismo, sem cabimento nas medidas efectuadas no contexto desta cadeira.

- As pipetas marcadas deverão ser despejadas a 45° e encostadas a uma superfície de vidro. A gota final deve ser retida dentro da pipeta, e não soprada para fora.
- Sempre que o líquido seja tóxico ou corrosivo (característica indicada no rótulo do frasco) deve ser usada uma pompete (pró-pipeta).

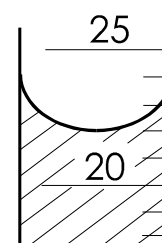


Figura 1.3. 22 ml e não 23 ou 24 ml

## 2.3 - TEMPERATURA

### *Termómetros clássicos (mercúrio e etanol)*

Vantagens: poucas, excepto serem baratos quando o objectivo é fazer uma medida esporádica dentro de uma gama estreita de temperaturas.

Inconvenientes: fragilidade, preço elevado quando é necessário ter rigor para uma larga gama de temperaturas e registo automático da temperatura difícil.

### *Termómetros electrónicos*

Baseiam-se na variação da resistência dos metais com a temperatura (Pt100 e Pt1000) ou na variação do potencial de junção metal-metal com a temperatura (termopares).

Vantagens: a sonda termométrica é barata e resistente do ponto de vista químico e mecânico, uma mesma sonda permite o acesso a uma larga gama de temperaturas com elevado rigor e é possível fazer o registo e controlo automático da temperatura.

Inconvenientes: preço do ohmímetro ou milivoltímetro necessário à medida.

## 2.4 - ABSORÇÃO DE LUZ

### Luz - radiação electromagnética

Cargas eléctricas num campo eléctrico ficam sujeitas a uma força. Se este campo for oscilante a força é oscilante.

Um campo electromagnético é um campo eléctrico oscilante que se caracteriza pela sua frequência,  $\nu$ , e/ou comprimento de onda,  $\lambda$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

onde  $c$  é a velocidade de propagação da onda no meio.

### Absorção - Interação da radiação electromagnética com os átomos ou moléculas

#### *Interpretação Corpuscular Quântica*

A radiação electromagnética é constituída por fotões de energia  $E = h\nu$  ( $h \equiv$  Constante de Planck =  $6,626 \times 10^{-34}$  J s).

Os electrões num átomo ou molécula só podem existir com energias bem determinadas e discretas (quantificação). Logo, só fotões de energia tal que conduzam ao salto de um electrão de um estado de energia permitido onde residam para outro, também permitido, podem ser absorvidos.

Fotões de todas as outras energias passam pelo átomo ou molécula sem interaccionar com ele.

#### *Interpretação Ondulatória*

Os electrões num átomo ou molécula comportam-se como ondas electromagnéticas. Estas ondas têm frequências de ressonância próprias (tal como uma corda de viola ou um vão de uma ponte).

Quando a onda electromagnética entra em ressonância com estas frequências próprias do átomo ou molécula a energia é absorvida (tal como acontece com uma corda de viola, que, conforme o seu comprimento, produz som de uma frequência diferente e entra em ressonância, absorve, essa mesma frequência).

**Cor - noção qualitativa e quantitativa**

A nossa vista é sensível a uma curta gama de comprimentos de onda que abrange dos 400 aos 750 nm aproximadamente ( $7,5 \times 10^{14}$  Hz -  $4,0 \times 10^{14}$  Hz), denominado espectro visível. Na retina possuímos dois tipos de sensores de luz: os cones e os bastonetes. Os bastonetes não distinguem comprimentos de onda, todo o fóton entre 400 e 750 nm é detectado e interpretado como luz. Existem em grande número e têm elevada sensibilidade, mas as imagens que produzem são a “preto-e-branco”. Por isso à noite, quando só os bastonetes têm sensibilidade suficiente para produzir uma imagem, a sensação de cor desaparece. Os cones são de três tipos: sensíveis ao verde (os mais abundantes), sensíveis ao vermelho e sensíveis ao azul (os menos abundantes). Portanto, vemos em tricromia, tal como Thomas Young propôs em 1802.

Assim, uma solução azul absorve o amarelo (cor complementar) deixando passar o azul, e uma lâmpada azul emite apenas azul. Da mesma forma, uma camisola verde tem corantes que absorvem o magenta (ou se quisermos o azul e o vermelho) e não absorvem o verde, que é reflectido, Figura 1.4.

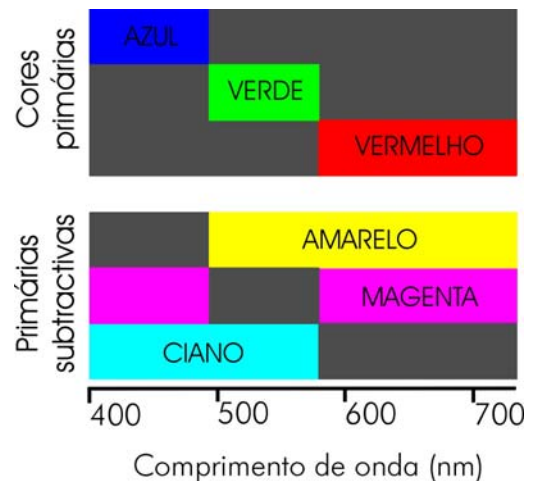


Figura 1.4. Conjuntos de filtros das cores primárias e das cores complementares indicando as zonas de transparência e opacidade em função dos comprimentos de onda.

A luz cuja cor observamos pode ser reflectida por um objecto ou transmitida através dele. A medida da quantidade de luz de um dado  $\lambda$  transmitida através de um vidro ou solução é feita tendo em conta a quantidade absorvida, de acordo com o esquema ao lado, e a transmitância,  $T$ , define-se como

$$T = \text{Transmitância} = I / I_0$$

Um gráfico representando a variação da transmitância,  $T$ , em função de  $\lambda$ , como os apresentados na Figura 1.5, é denominado espectro de transmitância e é obtido automaticamente com um aparelho, espectrofotómetro, que se encontra descrito em seguida.

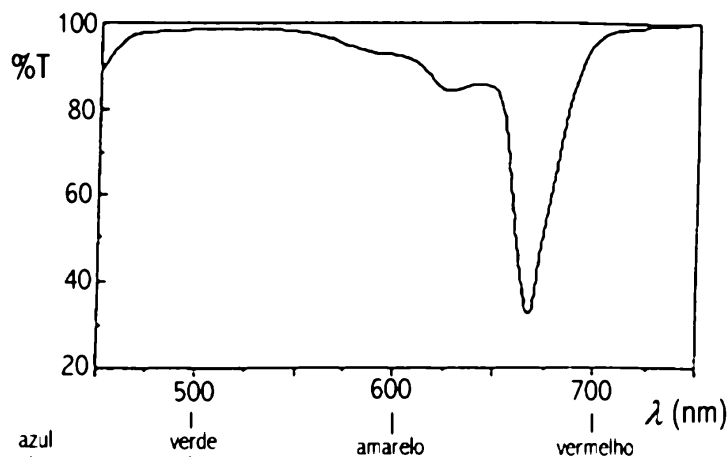
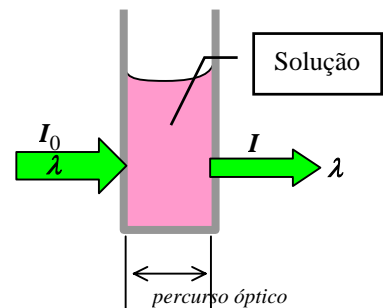


Figura 1.5 - Espectro de transmitância da clorofila no UV-VIS

Espectrofotómetro - descrição

Um espectrofotómetro é constituído por (ver Figura 1.6):

- Uma fonte de luz, lâmpada, que emita os comprimentos de onda adequados. Esta pode ser uma usual fonte de tungsténio, lâmpada normal, para a zona do visível, ou uma lâmpada de plasma de deutério para a zona do UV.
- Um monocromador para seleccionar um só comprimento de onda. Usualmente um prisma rotativo metido dentro de uma caixa com uma fenda de entrada e uma de saída.
- Um “splitter” que divide o feixe de luz em dois feixes iguais: um para ser usado como referência,  $I_0$ , e o outro para atravessar a amostra, destinado a medir  $I$ .
- Um compartimento para a amostra e referência. Normalmente a amostra é uma solução contida numa cuvete em vidro com um percurso óptico de 1 cm e a referência uma cuvete idêntica contendo apenas o solvente (isto para descontar a possível absorção do solvente e também a fracção de luz reflectida nas interfaces vidro-ar e vidro-solução).
- Detectores para a amostra e referência que transformam a intensidade luminosa que sobre eles cai,  $I$ , numa corrente,  $i$ , proporcional à intensidade luminosa.
- Variados dispositivos eléctricos e electrónicos cujas funções são: o controlo da rotação do prisma para seleccionar o comprimento de onda, escolha automática da lâmpada adequada ao comprimento de onda seleccionado, cálculo da transmitância e da absorvância (definida abaixo), representação gráfica do espectro, etc..

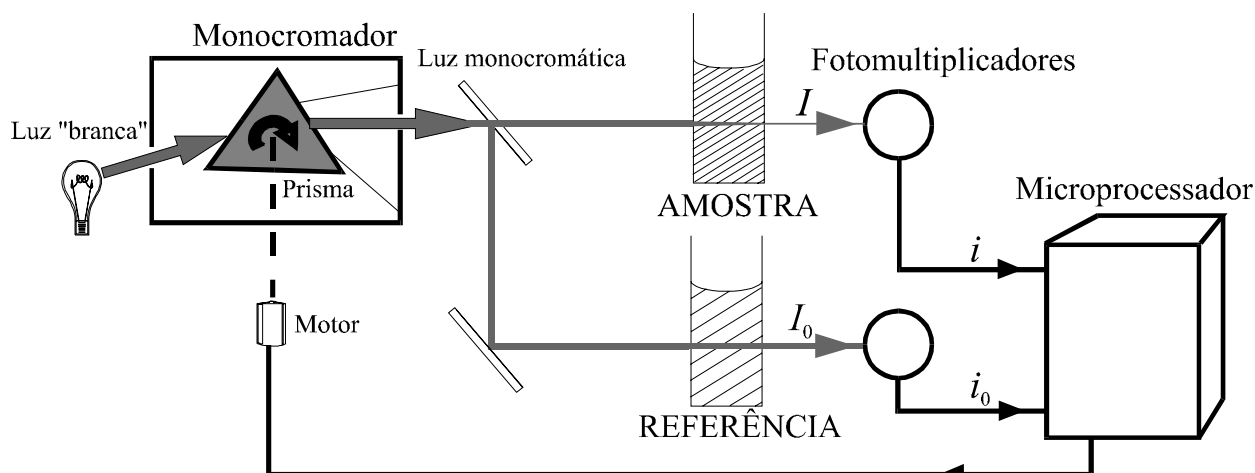


Figura 1.6: Diagrama esquemático de um espectrofotómetro de varrimento para a gama da luz visível.



Figura 1.7. Espectrofotómetro UV-vis com o compartimento do porta-amostras aberto onde se pode ver a localização da amostra (à frente) e da referência (atrás). Ao lado uma cuvete de absorção com 10.00 mm de percurso óptico.



**Absorvância - relação com a concentração**

Foi anteriormente definida transmitância de uma solução a um dado comprimento de onda, como a fracção de luz que atravessa essa solução. A sua absorvância,  $Abs_{\lambda}$ , a esse mesmo comprimento de onda,  $\lambda$ , é definida pela Lei de Beer-Lambert

$$Abs_{\lambda} = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} [M] l$$

onde  $\varepsilon$  é, para cada comprimento de onda, uma constante característica do composto denominada coeficiente de absorção molar,  $l$  representa o percurso óptico dentro da solução e  $[M]$  a concentração expressa em moles por  $dm^3$  da substância M, que absorve luz. Note-se que a absorvância se relaciona linearmente com a concentração, podendo portanto ser usada para determinar a concentração de um dado corante para o qual se conhece  $\varepsilon$ .

**Limitações instrumentais – soluçãoe demasiado concentradas ou diluídas**

Quando a solução é muito diluída  $I \cong I_0$  o processador e conversor analógico-digital limitados pelo nº de bits, e o ruído inerente ao detector de luz e electrónica associada limitam a resolução do espectrofotómetro. Espectrofotómetros de gama intermédia, como o existente no Laboratório de Química, não podem distinguir soluções que transmitam mais do que 99.7% ( $Abs = 0.001$ ).

Por outro lado se  $I \cong 0$  (soluções muito concentradas) a detecção, pelos mesmos motivos, também é difícil e a absorvância perde linearidade. Espectrofotómetros de gama intermédia estão normalmente limitados a  $Abs < 2.5$ , o que corresponde a uma  $T > 0.3\%$ .

**3. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO FÍSICA**

Decantação - deixar assentar o precipitado e verter o sobrenadante. Apenas aplicável quando o sólido é mais denso do que o líquido. É um processo muito lento, porém, muito usado na indústria.

Centrifugação - é uma decantação forçada. Numa centrífuga de bancada o aumento de “peso” das partículas pode ser de 5.000 a 10.000 vezes (aceleração 5.000 a 10.000 G) e numa ultracentrífuga a aceleração pode atingir os 500.000 G (1 grama estará sujeito a uma força equivalente a 0,5 ton). Note-se que o rotor da centrífuga deve estar sempre equilibrado. Isto consegue-se colocando no suporte diametralmente oposto ao da amostra um tubo igual e com a mesma massa. A identidade das massas é obtida adicionando a este tubo um volume adequado de água. As forças exercidas sobre o fundo do tubo contendo a amostra são elevadas, portanto os tubos de centrífuga têm o fundo reforçado, não sendo tubos de ensaio normais.



Filtração - uma vez escolhido o poro e o material do filtro (normalmente papel) pode-se separar quase tudo. É, porém, um processo lento.

Quando temos dois líquidos imiscíveis a forma de os separar é usar uma ampola de decantação.



Figura 1.8. Centrífuga de bancada, aberta e com um rotor basculante para tubos colocado.

## 4. NOÇÕES DE TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

Todas as medidas experimentais contêm erros intrínsecos ao equipamento e método de medida usado. Quando apresentamos o valor de uma medida devemos indicar com que erro ele foi obtido.

### 4.1 - Manuseamento dos Dados Experimentais

Um método de indicar a incerteza das medidas é exprimi-las apresentando apenas algarismos significativos de acordo com as regras:

- i) Algarismos diferentes de zero são sempre significativos.
- ii) Quanto ao zero, depende: se colocado antes de outros dígitos não é significativo, entre outros dígitos é significativo, no final do número depois de uma vírgula é significativo mas antes da vírgula não necessariamente.

Exemplos

Valor	Algarismos Significativos	Comentário
5,630	4	zero com significado
0,270	3	zero à esquerda sem significado
0,0004	1	zero à esquerda sem significado
1,0007	5	todos os algarismos com significado
31 000	entre 2 e 5	não é claro se os zeros são significativos porque os zeros podem estar apenas a indicar a posição da vírgula
$3,1 \times 10^5$	2	
$3,10 \times 10^5$	3	
2,3 <sub>6</sub>	2	o número em índice indica um valor estimado. Por exemplo 2,3 <sub>6</sub> cm medidos com uma régua graduada em mm.

**Arredondamentos.** Os números arredondam-se para o valor imediatamente superior se o algarismo seguinte for maior do que 5 e para o imediatamente inferior se o algarismo seguinte for menor do que 5. Porém, para evitar erros sistemáticos, quando o algarismo seguinte for 5 o arredondamento faz-se para o número par mais próximo. Exemplo: 3,55 passa a 3,6, mas 6,45 arredondado a 1 casa decimal fica 6,4.

A incerteza de um valor propaga-se em todas as contas que com ele fizermos.

- 1) **Adição e subtração:** Os cálculos fazem-se com todas as decimais, mas o número de casas decimais significativas do resultado não pode ultrapassar o menor número de casas significativas das parcelas. Ex.:

$$\begin{array}{r|l}
 22,33 & \\
 2,23 & 3 \\
 0,22 & 33 \\
 \hline
 24,78 & 63 = 24,79 \\
 & \xrightarrow{\hspace{2cm}} \\
 & \text{arredondamento}
 \end{array}$$

- 2) **Multiplicação e divisão:** Numa multiplicação ou divisão o número de algarismos significativos do resultado é idêntico ao do factor com menor número de algarismos significativos

Ex.:

$$\begin{array}{ll}
 0,2 \times 103,4 = 20,68 & 0,2 \times 10^2 \text{ ou } 0,2_1 \times 10^2 \\
 0,2 \times 140,7 = 28,14 & 0,2 \times 10^2 \text{ ou } 0,2_8 \times 10^2
 \end{array}$$

(É neste caso que se torna informativa a nomenclatura com índice.)

Notemos porém que os números inteiros quando multiplicados por reais não afectam o número de algarismos significativos destes (o número de algarismos significativos dos números inteiros é indefinido). Claro que se um computador custar 700,00 €, dois computadores custam 1.400,00 € e não  $1 \times 10^3$  euros!

- 3) **Logaritmos:** o argumento do logaritmo e a mantissa do seu resultado deverão ter o mesmo número de algarismos significativos

$$\log 2,02 = 0.305$$

## 4.2 - Exactidão e precisão

Os resultados experimentais contêm os seguintes tipos de erros:

- 1) Erros sistemáticos - provenientes de uma falta de calibração do aparelho de medida, inadequação à medida realizada, ou deficiente técnica de medida.
- 2) Erros aleatórios - provêm de instabilidades, limites de resolução, vibrações mecânicas, etc.
- 3) Erros do operador - se seguirmos o aquecimento de um líquido e a sequência de temperaturas registadas for 32°C, 35°C, 42°C, 74°C, 51°C, 67°C, provavelmente o valor de 74°C corresponde a 47°C que o operador se enganou a ler ou escrever. Estes dados, e só estes, podem ser desprezados (nunca substituindo pelo valor que supomos correcto) quando uma análise estatística dos dados é feita.

A EXACTIDÃO reflecte a concordância da medida com o valor real.

A PRECISÃO reflecte a sua reprodutibilidade.

A figura 1.9 ilustra os dois conceitos.

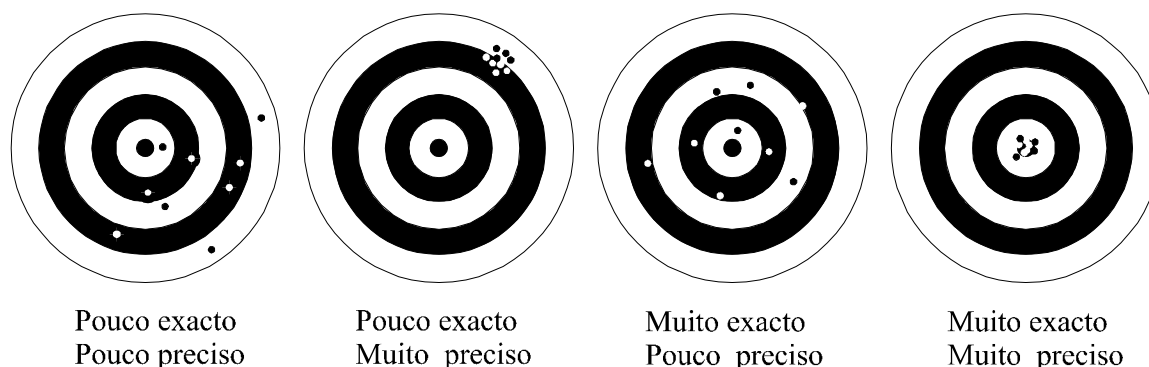


Figura 1.9. Comparação dos conceitos de Exactidão e de Precisão

Na falta de uma análise estatística dos dados para determinar o desvio padrão das medidas, pode ser usada, em primeira aproximação, a incerteza da medida. Assim, com uma régua graduada em mm as medidas serão feitas  $\pm 0.5\text{mm}$  (p.ex.  $23 \pm 0.5\text{ mm}$ ), com um balão volumétrico da classe A de 100 ml posso medir  $100\text{ml} \pm 0.08\text{ ml}$  (menos de 0,1% de erro).

## 5. ALGUMAS NOÇÕES DE SEGURANÇA

### 5.1. Os riscos individuais e colectivos num Laboratório de Química

Um Laboratório de Química é um local de risco. Cada operação envolve riscos diferentes e só deve ter entrada num laboratório aquele/a que, perante um dado procedimento, sabe avaliar quais os riscos envolvidos.

Uso de bata: A rigorosa limpeza de um laboratório é da responsabilidade de quem nele trabalha. O uso de bata só raramente se justifica (nunca é o caso nos trabalhos de laboratório de Química Geral). Liebig, um famoso químico, defendia que num laboratório de química se poderia trabalhar de fraque, pois só por ignorância ou inépcia um experimentalista se suja. De facto, fez-se representar em pleno trabalho de laboratório com os seus estudantes, de fraque e chapéu alto!

Uso de óculos de segurança: Quando se trabalha com sistemas que podem adquirir pressão ou são sujeitos a vácuo é obrigatório o uso de óculos de segurança. O mesmo se passa quando se trabalha com ácidos ou bases fortes (especialmente no caso das bases), se procede a reacções em sistemas não completamente protegidos, ou se aquecem materiais inflamáveis. Procedimentos arriscados são evitados nos trabalhos de laboratório de Química Geral. Porém, sempre que o procedimento o justifica, a obrigatoriedade de usar óculos é referida. NOTE-SE QUE O NÃO USO DE ÓCULOS DE SEGURANÇA QUANDO



Fig 1.10. O Laboratório de Liebig em Giessen (1842)

A TÉCNICA O REFERE, ACARRETA EXPULSÃO IMEDIATA DO LABORATÓRIO. A mesma obrigatoriedade deveria existir para certos procedimentos de cozinha (fritar, por exemplo) que, embora nunca seja referido, envolvem exactamente os mesmos riscos.

Uso de luvas: Indispensável no manuseamento de material biológico é desaconselhável no manuseamento de produtos químicos pois aumenta o tempo de contacto entre a pele e produtos que possam penetrar o material das luvas sem disso nos darmos conta. A lavagem das mãos com sabonete ou detergente após contacto com um produto químico é o método mais seguro de evitar contaminação cutânea. De qualquer forma, este contacto só pode advir de um procedimento errado.

Uso da hotte: Uma hotte é uma chaminé fechada e com forte extracção que impede o refluxo de gases para o laboratório. É também química e fisicamente resistente constituindo uma vitrine de segurança para a realização de experiências perigosas. Deve ser usada sempre com a guilhotina o mais baixo possível. De qualquer forma, o vidro de segurança da guilhotina deve sempre proteger a cara durante a experiência.

### 5.2. O respeito pelo meio ambiente.

Nunca despejar no esgoto solventes ou outras substâncias orgânicas ou inorgânicas que não haja a certeza que são inócuas (como por exemplo o cloreto de sódio). O funcionamento das estações de tratamento de esgotos (ETARs) baseia-se em leitos de bactérias capazes de biodegradar os usuais resíduos domésticos, mas que serão envenenadas por muitos dos compostos usados num laboratório. Uma segunda razão para não o fazer é que as canalizações de esgoto têm uma reduzida resistência a certos solventes.

Qual a solução? Entregar estes resíduos a empresas que os eliminarão de forma adequada. É importante ter em conta que o tratamento dado a solventes clorados (por ex. tetracloreto de carbono) é diferente, e muito mais caro, daquele que é dado aos outros solventes. Por isso, a sua recolha é feita num recipiente separado. Note-se que colocar nos resíduos clorados um pouco de compostos não clorados não prejudica a eficácia da sua destruição mas o contrário não pode ser feito.

No laboratório existem “jerricanes” para solventes clorados e não clorados e depósito de resíduos sólidos, Figura 1.11.



Figura 1.11. Depósito de desperdícios para reciclagem do Laboratório de Química

Ácidos e bases: As soluções aquosas de ácidos e bases, quando muito diluídas, podem ser vertidas no esgoto.

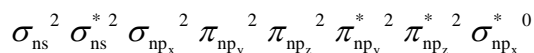
Metais pesados: As soluções de metais pesados (p. ex. Cu, Cr, Hg, Pb, etc.), com algumas excepções como o Fe, são extremamente prejudiciais ao meio ambiente, o mesmo não acontece com metais leves como o sódio, magnésio, cálcio ou potássio, que são inócuos, e devem ser guardadas em recipiente próprio. O ião metálico será posteriormente retirado da solução por precipitação sob a forma de um sal muito insolúvel (p. ex. sulfureto), e o precipitado colocado nos resíduos sólidos. Há também no laboratório um “jerricane” para soluções aquosas contendo iões de metais pesados.

## 6. APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DESCRITOS AO ESTUDO DO ESPAÇAMENTO ENERGÉTICO DAS OM DAS MOLÉCULAS DIATÓMICAS DO Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> E I<sub>2</sub>.

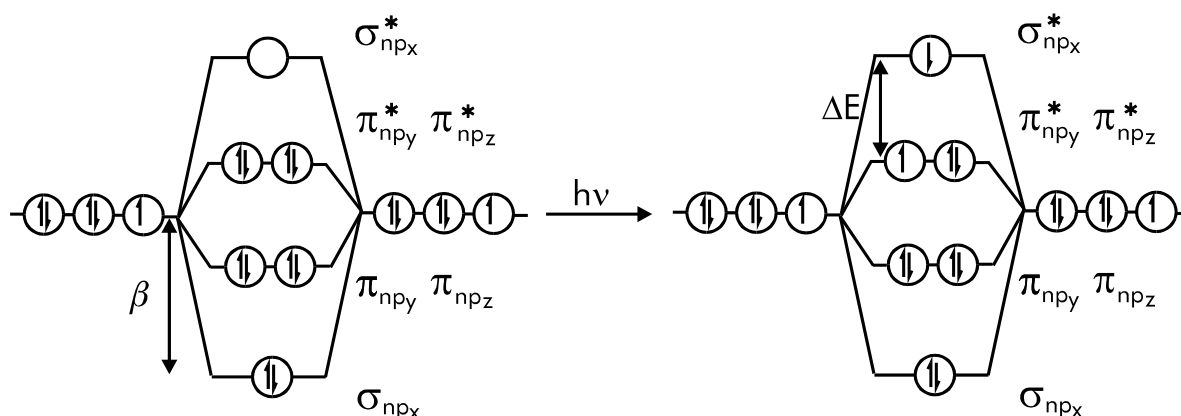
### 6.1. Introdução

Os halogéneos cloro, bromo e iodo formam moléculas diatómicas estáveis.

De acordo com a TOM-CLOA a configuração electrónica externa destas moléculas é do tipo:



Por absorção de luz, um electrão transita de uma orbital  $\pi_{np}^*$  para a orbital  $\sigma_{np_x}^*$ , de acordo com o seguinte esquema:



A energia  $\Delta E = h\nu$  é absorvida pela molécula de uma só vez, “como um quantum de energia”, e não resulta de uma absorção progressiva de energia que leva o electrão de uma orbital molecular para outra. Portanto, uma dada molécula só deverá absorver radiação que corresponda a um salto entre duas orbitais moleculares, portanto, de um comprimento de onda característico  $\lambda = c/\nu$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no meio.

O valor de  $\Delta E$  deve diminuir na sequência Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>, devido à diminuição da densidade electrónica das orbitais moleculares. Para melhor compreender esta evolução do espaçamento energético das orbitais vamos analisar o valor relativo de  $\beta$  (que representa o acréscimo de estabilização dos electrões na molécula em relação aos átomos isolados resultante de passarem a estar sob a acção atractiva de dois núcleos, denominado integral de ressonância) para os casos do cloro e iodo. Os electrões externos do I, electrões 5p, estão mais fracamente ligados ao núcleo do que os 3p do Cl, como atesta a maior electronegatividade deste último ( $\chi_{Cl}=3,16$  e  $\chi_{I}=2,66$ ). Na molécula de iodo os electrões externos passam a estar sob a acção de dois átomos, e não de um só átomo, porém, este segundo átomo de iodo atrai pouco os electrões envolvidos na ligação, logo o valor de  $\beta$  para a orbital  $\sigma_{5p_x}$  da molécula de iodo deve ser relativamente pequeno. Pelo contrário, na molécula de cloro, um segundo átomo de cloro à distância internuclear de equilíbrio vai, devido à sua elevada electronegatividade, conduzir a uma forte estabilização dos electrões envolvidos na ligação, isto é, a um elevado valor de  $\beta$  para a orbital  $\sigma_{3p_x}$ . Um raciocínio semelhante efectuado para as repulsões, que dão origem às orbitais antiligantes, conduz facilmente à conclusão que o espaçamento  $\Delta E$  é necessariamente menor na molécula de iodo do que na de cloro<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> O raciocínio aqui apresentado tem o defeito de se basear na duvidosa teoria da “cola de electrões”. Qualquer aluno mais atento observará que o raciocínio para as orbitais antiligantes não é tão linear quanto o que apresentamos para as ligantes. Se recordarmos que o que interessa analisar é a energia da onda associada ao electrão, e que as diversas orbitais se devem interpretar como harmónicas de uma mesma vibração fundamental, conclui-se (vejam-se as equações para a energia de um electrão numa caixa linear existentes nas folhas) que quanto maior a dimensão do espaço disponível para o electrão menor o espaçamento de energia entre harmónicas. Ora o I<sub>2</sub> constitui uma maior “caixa” para o electrão do que o Cl<sub>2</sub>. Na analogia da corda vibrante esta diferença é muito fácil de compreender. O comprimento de onda da 1ª harmónica de uma corda de 1m será de 0,5m e, uma vez que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, a diferença entre as suas energias é proporcional a (1/0,5 - 1/1)=1,0. Porém, se a corda tiver 20 cm a diferença de energias entre a primeira e segunda harmónicas será proporcional a (1/0,1 - 1/0,2)=5,0. Portanto, o espaçamento energético entre harmónicas é maior no segundo caso.

Uma segunda questão que será levantada no exercício 2, para o qual se chama a atenção, é o facto de não podermos desprezar a repulsão electrónica. No diagrama apresentado, as energias das orbitais  $\pi^*$  são idênticas quer tenham 4 ou 3 electrões no seu conjunto (antes e depois da excitação). Isto não é certamente verdade pois 3 electrões repelem-se entre si menos do que 4, portanto, a energia das  $\pi^*$  após excitação deve ser mais baixa (maior dificuldade de separar os electrões da molécula). O 4º electrão passou a ocupar uma orbital  $\sigma^*$  numa região do espaço distinta das orbitais  $\pi^*$  repelindo menos os electrões destas.

## 6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.1. Material e Reagentes

#### 6.1.a. Material e Reagentes do Laboratório

- espectrofotómetro de absorção UV-VIS
- células de absorção em sílica (1 cm)
- secador de cabelo
- espátula de cana
- montagem para produção de cloro (seringa, agulha, tubo de ensaio com tubuladura, “suba seal”)
- óculos de segurança para os procedimentos a terem lugar na hotte
- bromo
- iodo
- permanganato de potássio (técnico),  $\text{KMnO}_4$
- ácido clorídrico (técnico)

#### 6.1.b. Material e Reagentes de Bancada

- pipetas de Pasteur e tetina
- tubos de ensaio em suporte
- 1 balão volumétrico de 10 ml
- 1 balão volumétrico de 25 ml
- espátula pequena
- pompete
- pipeta marcada de 1 ml
- caneta de escrever no vidro (caneta de acetatos)
- esguicho de tetracloreto de carbono

### 6.2. Descrição dos Procedimentos Experimentais

#### 6.2.1. Justificação do método

Em princípio, os espectros deveriam ser obtidos com os compostos  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  em fase gasosa para evitar a interacção com o solvente. A manipulação destes gases envolve procedimentos complexos. Assim, em vez dos gases serão usadas as suas soluções em tetracloreto de carbono,  $\text{CCl}_4$ . O  $\text{CCl}_4$  é um líquido que:

- é transparente na gama de c.d.o. que nos interessa,
- é inerte em relação aos compostos referidos, não modificando apreciavelmente os seus espectros de absorção.

*Nota de segurança: O tetracloreto de carbono é moderadamente tóxico. Os seus vapores não devem ser inalados. Dado tratar-se de uma exposição pontual aos seus vapores pode ser manuseado na bancada. Para trabalho contínuo deveria ser usada a hotte.*

## 6.2.2 Preparação das soluções

### a) IODO

*Nota de segurança: O iodo é moderadamente tóxico. Os seus vapores não devem ser inalados, mas, à temperatura ambiente, a sublimação é muito lenta. Pode ser manipulado na bancada.*

1. Preparação da solução mãe.
  - 1.a. Pese aproximadamente 10 mg de iodo sólido num balão volumétrico de 25 ml. Pese no balão volumétrico tapado para evitar que os vapores de iodo contaminem a balança. Tome nota da massa rigorosa que pesou.
  - 1.b. Dissolva o iodo pesado em  $\text{CCl}_4$  e perfaça o volume a 25 ml. Esta é a solução mãe.
2. Preparação da solução de trabalho.
  - 2.a. Pipete 1 ml da solução mãe para um balão volumétrico de 10 ml (*use pompete e um pequeno tubo de adaptação da pompete à pipeta*).
  - 2.b. Perfaça o volume a 10 ml com  $\text{CCl}_4$ . Esta é a solução de trabalho.

### b) BROMO

*Nota de segurança: O bromo é tóxico e causa queimaduras graves na pele. Não inalar os seus vapores. NÃO pode ser manipulado na bancada. TRABALHAR NA HOTTE. Tome em atenção que o bromo é um líquido muito denso e escorre da pipeta muito rapidamente. Evite salpicos.*

1. Preparação da solução de trabalho. **USE ÓCULOS DE SEGURANÇA**

Molhar (molhar apenas) uma pipeta de Pasteur em bromo (líquido) e mergulhá-la num tubo de ensaio já com  $\text{CCl}_4$  (até metade). A solução deverá ficar ligeiramente acastanhada. Nota: Não volte com a mesma pipeta ao frasco de  $\text{Br}_2$  para não o contaminar com  $\text{CCl}_4$ .

Identifique este tubo.

### c) CLORO

*Notas de segurança: O cloro é tóxico (foi usado como gás de guerra na 1ª grande guerra). Não inalar. Usar a instalação de produção de  $\text{Cl}_2$  na hotte. Usar ÓCULOS DE SEGURANÇA.*

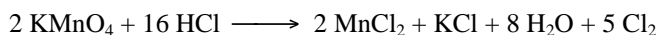
*O ácido clorídrico causa queimaduras se permanecer sobre a pele. Cuidado com os olhos. Usar ÓCULOS DE SEGURANÇA e lavar as mãos depois de o usar.*

*O permanganato de potássio não é perigoso nas quantidades usadas, diluído é usado como desinfetante de legumes e feridas. Porém, as suas nódoas são muito persistentes.*

1. Preparação do Cloro. *USE ÓCULOS DE SEGURANÇA*

Colocar um pouco (quantidade semelhante a uma avelã) de permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , no fundo do tubo de reacção do dispositivo representado na figura 1.12. Injectar 2 ml de  $\text{HCl}$  concentrado.

O  $\text{KMnO}_4$  é um forte oxidante<sup>2</sup>, isto é, o  $\text{Mn}^{7+}$  reduz-se a  $\text{Mn}^{2+}$ , oxidando o  $\text{Cl}^-$  (do  $\text{HCl}$ ) a  $\text{Cl}_2$ , de acordo com a reacção:



O cloro (gasoso) liberta-se em larga quantidade.

2. Preparação da solução de trabalho.

Deixe-se borbulhar durante alguns segundos o cloro libertado no tetracloreto de carbono contido num tubo de ensaio. O cloro é ligeiramente amarelo e é difícil avaliar a concentração da solução adequada ao traçado do espectro de transmitância

Identifique este tubo.

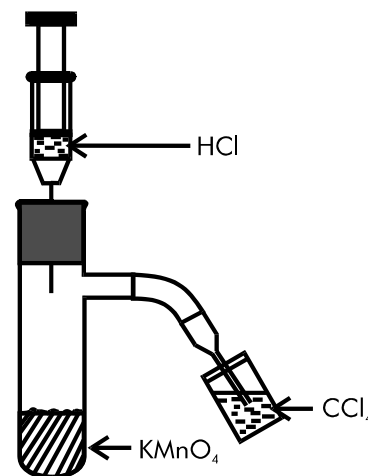


Figura 1.12 - Dispositivo para a produção e  $\text{Cl}_2$ .

6.2.3. Obtenção dos espectros de transmitância

O manuseamento do espectrofotómetro, nomeadamente a selecção das condições a usar e as opções do programa de controlo encontra-se afixada junto ao espectrofotómetro.

1) **Referência:** Uma das cuvetes contendo  $\text{CCl}_4$  irá servir como referência com a qual o aparelho determina o valor de  $I_0$ .

2) **Linha de base:** O aparelho tem que calibrar os feixes da amostra e referência entre si. Para isso é necessário que o espectrofotómetro memorize a linha de base (background). Esta é obtida colocando a segunda cuvette (cuvete que vai ser usada para a amostra) com solvente na posição da amostra.

3) **Obtenção dos espectros:** Para as medidas, na posição da amostra será colocada a segunda cuvette contendo as várias soluções de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  em  $\text{CCl}_4$ , procedendo-se então ao traçado dos espectros de transmitância para cada uma delas. A solução de iodo deverá ter a concentração correcta para não saturar o espectrofotómetro. Caso as soluções de bromo ou cloro estejam demasiado concentradas, dando origem a um espectro saturado, devem ser diluídas.

4) **Registo dos espectros** Imprima cada um dos espectros. Estes espectros serão usados para responder às perguntas sobre o trabalho. Registe o comprimento de onda máximo e a transmitância correspondente. Observe os espectros com atenção e verifique se tem observações a fazer.

TERMINADO O TRABALHO lave todo o seu material de bancada usando o seguinte procedimento:

- 1) Despeje todos os líquidos no recipiente adequado.
- 2) O  $\text{CCl}_4$  não é miscível com a água. É necessário fazer uma passagem por acetona (miscível tanto com tetracloreto de carbono como com água) antes de lavar com água.
- 3) Lave com água da torneira (se necessário use detergente e escovilhão).
- 4) Passe por água destilada e ponha a secar na estufa.

<sup>2</sup> Diz-se que um átomo se oxida quando perde electrões (ex.  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}$ ); e que se reduz quando ganha electrões.



## TRABALHO Nº 2

### SOLUBILIDADE E MISCIBILIDADE DE COMPOSTOS IÓNICOS E MOLECULARES

#### OBJECTIVOS

1. *Familiarização com compostos químicos e suas propriedades.*
2. *Relação entre as propriedades mais correntes e a estrutura electrónica, geometria molecular e características dos grupos funcionais existentes na molécula. Fundamentação dos modelos apresentados na aula teórica.*
3. *Efeito da entropia na solubilidade.*
4. *Propriedades decorrentes das forças intermoleculares. Miscibilidade e solubilidade.*
5. *Demonstração qualitativa da existência de limites de solubilidade. Equações de equilíbrio e constantes de equilíbrio.*
6. *Observação da dependência da temperatura de uma constante de equilíbrio. Lei de van'Hoff.*

#### 1. SOLUÇÕES E MISTURAS DE LÍQUIDOS. COMPOSTOS IÓNICOS E MOLECULARES.

Quando dissolvemos uma substância, soluto, separamos os seus componentes que se introduzem entre as moléculas do solvente. Assim, é do senso comum que uma dissolução só terá lugar quando o cômputo das energias postas em jogo:

1. Energia de ligação entre moléculas ou iões de soluto - consumida,
2. Energia de ligação entre moléculas de solvente - consumida,
3. Energia de ligação soluto-solvente - libertada,

for favorável à dissolução.

Deve ser observado, porém, que o mecanismo de dissolução difere, conforme as características do composto. No caso de cristais moleculares as moléculas, coesas devido às interações moleculares de Keesom, Debye, London e Ligações de Hidrogénio, separam-se mantendo a sua individualidade química. Pelo contrário, no caso dos compostos iónicos, estes, em solventes polares (p.ex. em água) dissociam-se nos seus iões constituintes. Os iões em água ficam envolvidos por uma gaiola de solvente constituída por dipolos moleculares que estabilizam as cargas eléctricas, como se mostra esquematicamente na figura seguinte.

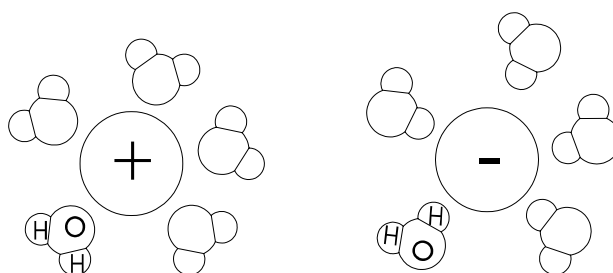
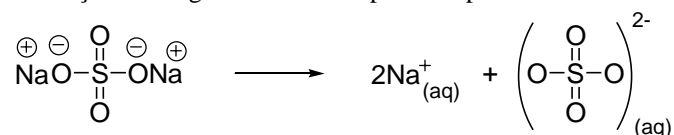


Figura 2.1. - Solvatação de iões pelos dipolos eléctricos das moléculas de solvente.

Estas soluções apresentam características diferentes das de compostos moleculares. Uma solução iónica pode conduzir corrente eléctrica (pelo menos corrente alterna) enquanto que uma solução molecular não o faz a menos que se dê oxidação e redução dos seus componentes respectivamente no ânodo e no cátodo. Note-se que os iões não são necessariamente átomos electricamente carregados podendo também ser iões moleculares, como por exemplo o ião sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Neste caso a dissolução tem lugar tal como se apresenta para o sulfato de sódio:



Quando se trata de compostos iónicos a sua solubilidade deve ser analisada em termos termodinâmicos mais complexos como veremos mais tarde.

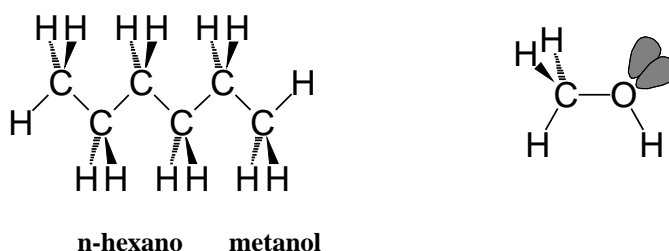
## 2. DISSOLUÇÃO DE COMPOSTOS MOLECULARES

No caso de compostos moleculares a análise da sua solubilidade ou miscibilidade deve sempre ser feita através da avaliação das energias postas em jogo no processo de dissolução tal como dissemos no início. Para levar à prática esta avaliação é sempre necessário:

- 1º Desenhar correctamente a estrutura das moléculas em estudo com especial atenção no que respeita à geometria e pares de electrões em orbitais não ligantes, propícios à formação de ligações de hidrogénio.
- 2º Avaliar os momentos dipolares de forma qualitativa adicionando vectorialmente os momentos dipolares parciais das ligações.
- 3º Avaliar as suas polarizabilidades relativas usando o número total de electrões como uma “medida” aproximada da sua polarizabilidade.
- 4º Analisar quais as interacções moleculares em jogo entre moléculas de soluto, entre moléculas de solvente e a sua energia relativa.
- 5º Decidir se no processo de mistura se perdeu uma quantidade apreciável de ligações intermoleculares ou não. Se sim, provavelmente a solubilidade será diminuta, se não, é expectável que se dê dissolução (ou mistura no caso de dois líquidos).

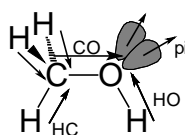
Vamos exemplificar para os compostos n-hexano,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , e metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Nos quadros que se seguem N representa ausência de ligação intermolecular do tipo em causa, S indica que existe e será S+ se constituir uma parcela importante para a coesão molecular e S- se a sua contribuição para a coesão molecular for pouco relevante (nas folhas da cadeira encontrará o suporte teórico para estas análises).

1º Estrutura das moléculas.



2º Polaridade.

O n-hexano é apolar (pelo menos na conformação apresentada, a mais estável) e o metanol claramente polar devido à diferença de electronegatividades entre os seus átomos:  $\chi_{\text{C}}=2,55$ ,  $\chi_{\text{H}}=2,20$ , e  $\chi_{\text{O}}=3,44$



3º Polarizabilidade.

O n-hexano tem 50 electrões e o metanol 18 (cerca de 3x menos).

4º Interações moleculares.

Moléculas	Keesom	Debye	London	Ligações de hidrogénio
n-hexano	N	N	S +	N
metanol	S	S -	S -	S +
n-hexano - metanol	N	S -	S	N

5º Conclusão sobre as miscibilidades.

Perderam-se as interações de Keesom e ligações de hidrogénio do metanol e parte das ligações de London do n-hexano. Provavelmente não serão miscíveis.

Experimentalmente observa-se que são parcialmente miscíveis, qualquer deles se mistura com cerca de 25% em volume do outro (certamente resultado do aumento de entropia que torna  $\Delta G_{\text{diss}}$  favorável).

### 3. TERMODINÂMICA DA DISSOLUÇÃO MOLECULAR.

Na análise até agora efectuada da solubilidade temo-nos atido exclusivamente aos aspectos energéticos e desprezado os aspectos estatísticos. Qual será o estado mais provável? Aquele em que as moléculas estão separadas, umas arrumadas num cristal e outras na semi-desarrumação que caracteriza o estado líquido, ou umas dispersas no meio de outras? É evidente que o número de diferentes posições relativas possível em solução é muito superior àquele que existe quando as moléculas se encontram em posições bem definidas num cristal.

Como sabemos, embora o senso comum nos diga que qualquer sistema tende obrigatoriamente para uma menor energia, isto não é verdade. Na realidade, os sistemas tendem não só para um estado de menor energia como também para um estado mais provável, isto é, um estado em que possam existir de mais maneiras diferentes (maior número de configurações). A entropia,  $S$ , mede o número de configurações possível de um sistema, logo, a entropia do sistema aumenta com a dispersão das moléculas do soluto no solvente. Como os sistemas evoluem espontaneamente no sentido de minimizar a sua energia livre de Gibbs,  $G$ , que tem em conta quer a entalpia (energia),  $H$ , quer a entropia,  $S$ , pesada com temperatura absoluta,  $T$ , (obviamente um sistema a 0°K à qual os movimentos moleculares estão congelados não tem nenhuma possibilidade de aproveitar as diferentes configurações possíveis)

$$G = H - T S$$

uma dissolução pode dar-se espontaneamente, mesmo que seja com consumo de energia. Portanto, dissoluções endotérmicas (endoentálpicas) são frequentes, embora, em princípio menos favoráveis do que as exotérmicas (exoentálpicas).

Podemos assim concluir que uma análise apenas da energia libertada ou consumida numa dissolução, como aquela que apresentámos para o n-hexano e metanol, não nos dá mais do que uma indicação se os aspectos entálpicos são ou não favoráveis à dissolução nada nos dizendo sobre se a variação de entropia pode ou não compensar aqueles. É fácil concluir que não há substâncias insolúveis noutras, o que há é substâncias cuja solubilidade é tão desfavorável do ponto de vista entálpico (energia) que se pode considerar inexistente.

## 4. O EQUILÍBIO DE DISSOLUÇÃO DE COMPOSTOS IÓNICOS EM ÁGUA

A dispersão de um sal  $M_mX_n$  no seio de um líquido polar (p.ex. água), resulta no estabelecimento de um equilíbrio,



em que  $M_mX_{n(s)}$  corresponde ao sal não solubilizado (precipitado sólido) e  $M_{(aq)}^{n+}$  e  $X_{(aq)}^{m-}$  representam os iões dissolvidos, ou seja, solvatados pelas moléculas de solvente.

A constante de equilíbrio para a reacção de dissolução (2.1), expressa em termos de actividades<sup>3</sup>, é dada por

$$K_s = \frac{(M_{(aq)}^{n+})^m (X_{(aq)}^{m-})^n}{(M_mX_{n(s)})} \quad (2.2)$$

Quando uma solução está saturada de sal, o que equivale a dizer, em equilíbrio, a adição de mais sal não conduz a maior concentração dos iões em solução. Assim, o equilíbrio não depende de  $M_mX_{n(s)}$  e resulta lógico que  $(M_mX_n) = 1$  - a actividade de sólidos puros é unitária. Por outro lado, para soluções diluídas a actividade é praticamente igual à concentração molar logo  $[M_{(aq)}^{n+}] \cong (M_{(aq)}^{n+})$ . A expressão anterior simplifica-se para

$$K_s = [M_{(aq)}^{n+}]^m [X_{(aq)}^{m-}]^n \quad (2.3)$$

designando-se  $K_s$  por produto de solubilidade. Note-se que, como qualquer constante de equilíbrio,  $K_s$  é adimensional. Esta constante está pois relacionada com a solubilidade molar do sal. A solubilidade molar,  $S$ , de um composto, que se define como a concentração do composto na solução, expressa em moles por litro, está relacionada com  $K_s$  pela expressão (2.4)

<sup>3</sup> Nota sobre a lei da acção das massas aplicada ao equilíbrio da água que tomamos, simplifcadamente, como  $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ .

Em princípio, a partir da lei da acção das massas, a constante para este equilíbrio escrever-se-ia  $K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$ , sendo

adimensional tal como qualquer constante de equilíbrio. Como se explica, então, que a equação do produto iónico da água usualmente escrita como  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$  também esteja correcta? Note-se que a concentração de  $H_2O$  na água pura é de  $1000g\ dm^{-3}/18g\ mol^{-1}$ , logo 55,6 M. Na realidade a equação de  $K_w$  dever-se-ia escrever, tal como se deduz através da termodinâmica, como

$K_w = \frac{(H_3O^+)(OH^-)}{(H_2O)^2}$  onde os parênteses curvos indicam actividades e não concentrações. É necessário explicar porque é que, neste

formalismo, substituímos  $(H_2O) = 1$  (em vez de 55,6M) e, pelo contrário, as actividades dos iões ( $H_3O^+$ ) e ( $OH^-$ ) pelas “concentrações” adimensionais  $[H_3O^+]$  em rigor  $[H_3O^+]/1M$  e  $[OH^-]$  também neste caso  $[OH^-]/1M$ .

A actividade é um conceito fácil de compreender. Uma substância duplica a sua actividade quando duplica a sua probabilidade de reacção, logo, se duplicar a concentração de  $OH^-$  na água a probabilidade de ele reagir com um  $H_3O^+$ , suposto constante, também duplica (a sua actividade na reacção duplica). Note-se que a representação termodinâmica da constante de equilíbrio faz todo o sentido. De facto, o equilíbrio depende da possibilidade de reacção e não necessariamente da concentração. Para soluções diluídas, a actividade é proporcional à concentração. Porém, quando se trata de um sólido ou de uma substância muito concentrada isto não se verifica. Por exemplo, se o solvente for  $H_2O$  cuja concentração é de 55,6M a probabilidade de reacção da água com uma outra molécula dissolvida não é significativamente afectada se a sua concentração se reduzir para metade. De facto, o reagente estará sempre em contacto directo com várias moléculas de água, logo, a actividade deixa de ser proporcional à concentração e a constante de equilíbrio deverá reflectir esta independência da concentração.

Posto isto, há que usar algumas convenções para definir o valor da actividade de uma substância química: (1) a actividade de uma substância em solução diluída é unitária para uma concentração 1M (concentração padrão) e (2) a actividade de um sólido ou líquido puros é unitária.

Assim  $K_w = \frac{[H_3O^+]/1M \times [OH^-]/1M}{(H_2O)^2 = 1} = [H_3O^+][OH^-]$  (concentrações adimensionais).

O explicado para o equilíbrio da água aplica-se de forma semelhante ao caso da dissolução, sendo a actividade do sólido  $(M_mX_n) = 1$ . Para maior detalhe no que se refere ao significado da actividade veja os Capítulos de Termodinâmica e de Equilíbrio Químico das Folhas da Cadeira.

$$S = \left( \frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{1/m+n} \quad (2.4)$$

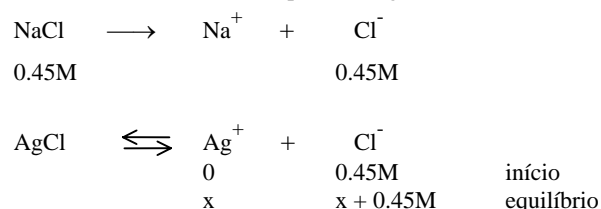
Quando as concentrações dos iões em solução forem tais que se iguale o valor de  $K_s$  do sal, diz-se que a solução se encontra saturada nesse sal. Um aumento da concentração de um ou dos vários iões que constituem o sal, resulta na obtenção de uma solução sobressaturada, a qual é instável, ocorrendo então a precipitação do sal, até que se reponham as concentrações que correspondem à situação de saturação (equilíbrio).

O exemplo mais comum é o processo de obtenção de sal de cozinha (cloreto de sódio, NaCl) a partir da água do mar. Esta contém cerca de 0.45 moles de cloreto de sódio por litro. Por evaporação, aumenta-se a sua concentração de modo que quando se atinge a concentração de saturação iniciar-se-á a precipitação. Por evaporação posterior, vai aumentando a quantidade de precipitado, ou seja, de sal recolhido.

A precipitação de um sal iónico pode ter lugar, não porque se evaporou o solvente, aumentando assim a concentração de ambos os iões, mas porque se adicionou apenas um deles usando um sal solúvel - efeito de ião comum. Por exemplo, se adicionarmos cloreto de sódio a uma solução saturada de cloreto de prata AgCl ( $K_s^{25^\circ}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$ ) precipita cloreto de prata.

### Exemplo

Qual a solubilidade molar do cloreto de prata em água do mar  $[\text{NaCl}] = 0.45$  a  $25^\circ\text{C}$ ?



$$K_s = 1.6 \times 10^{-10} = x(x+0.45)$$

$$x = 3.6 \times 10^{-10}$$

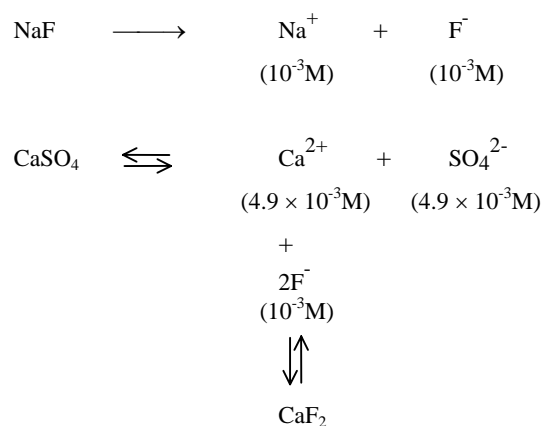
dissolveu-se  $3.6 \times 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ , portanto muito menos do que em água pura ( $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).

Poderá, portanto, provocar-se a precipitação do sal  $M_mX_n$ , de uma solução não saturada através da adição de um segundo sal, contendo um ião comum (do tipo  $A_aX_b$  ou  $M_cB_d$ ) e possuindo um maior produto de solubilidade. Desta forma, se a quantidade adicionada for suficiente, o produto  $Q_s = [M_{(\text{aq})}^{n+}]^m [X_{(\text{aq})}^{m-}]^n$  ultrapassa o valor da  $K_s$  do sal  $M_mX_n$  e o composto precipita por efeito de ião comum.

Porém, quando numa solução dispomos de vários iões de modo a que através da sua conjugação, pudermos obter vários sais diferentes, é necessário considerar todas as possibilidades de agregação (ou seja, todos os sais que se podem formar) e verificar para que combinação ou combinações se excede o respectivo valor do produto de solubilidade. Havendo várias hipóteses, ocorrerá a precipitação do sal ao qual corresponder uma maior diferença entre os produtos das concentrações dos iões que o constituem e o respectivo produto de solubilidade.

### Exemplo

Se colocarmos num recipiente revestido a gesso (sulfato de cálcio,  $K_s^{25^\circ}(\text{CaSO}_4) = 2.4 \times 10^{-5}$ ) uma água rica em ião fluoreto, sob a forma de fluoreto de sódio  $[\text{NaF}] = 10^{-3}\text{M}$ , vai ou não precipitar fluoreto de cálcio ( $K_s^{25^\circ}(\text{CaF}_2) = 4.0 \times 10^{-11}$ ) ?



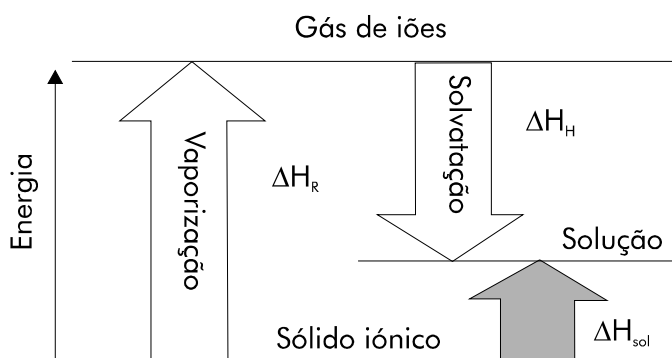
O sulfato de sódio é um sal muito solúvel mas o fluoreto de cálcio não.

$$Q_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 4.9 \times 10^{-9} > K_s$$

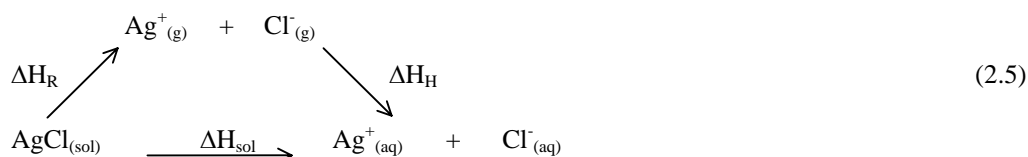
logo o CaF<sub>2</sub> precipita.

## 5. A TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO DE SAIS IÔNICOS

O processo de dissolução em água de um sal iônico pode ser mais facilmente interpretado se for considerado em duas etapas: a separação dos iões, formando um gás de iões, seguida da solvatação destes iões por moléculas de água. O diagrama seguinte representa esta sequência e as entalpias postas em jogo no processo.



A entalpia de dissolução  $\Delta H_{\text{sol}}$  é a soma da energia reticular do sólido iônico  $\Delta H_{\text{R}}$ , e da entalpia de hidratação (solvatação por água) dos iões  $\Delta H_{\text{H}}$ . Por exemplo, no caso do cloreto de prata o ciclo seria



Para determinar com rigor a entalpia de dissolução de um composto é necessário ter em conta todas as energias postas em jogo o que, no caso geral, não é simples.

Há porém um método experimental expedito para determinar a entalpia de dissolução como se explica em seguida.

Sabendo que para uma dada temperatura  $T_1$

$$\Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T_1 \Delta S_1^0 = -RT_1 \ln K_{s1} \quad (2.6a)$$

e para  $T_2$

$$\Delta G_2^0 = \Delta H_2^0 - T_2 \Delta S_2^0 = -RT_2 \ln K_{s2} \quad (2.6b)$$

podemos, por simples manipulação algébrica, obter

$$\ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.7)$$

desde que se suponha que  $\Delta H_1^0 \cong \Delta H_2^0 = \Delta H^0$  e que  $\Delta S_1^0 \cong \Delta S_2^0 = \Delta S^0$ . Supor que a entalpia de dissolução não depende fortemente da temperatura é razoável, pois, nem a energia reticular nem a energia de solvatação dos iões deve apresentar grande dependência da temperatura. Quanto à entropia, esta também não deve depender fortemente da temperatura desde que não haja mudanças de estado na gama de temperaturas considerada (por exemplo fusão do sólido).

Assim, se soubermos  $K_s$  a duas temperaturas podemos determinar  $\Delta H_{sol}^0$  usando a equação (7), denominada lei de van'Hoof.

## 6. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

### Material do Laboratório

- placa de aquecimento e agitação
- suporte para tubo de ensaio e termómetro
- candeeiro para observação do precipitado
- cloreto de amónio
- cloreto de cálcio anidro

### Material de bancada

- tubos de ensaio em suporte
- 1 termómetro
- 1 copo de 250 ml
- 2 pipetas marcadas de 5 ml
- 1 proveta de 10 ml
- barras de agitação grande e pequena
- espátula de cana
- tetracloreto de carbono (esguicho)
- metanol (esguicho)
- líquidos mistério X, Y, Z
- soluções aquosas:
  - Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; 0.5 M
  - KI ; 1 M
  - Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; diluída (aprox.  $5 \times 10^{-3}$  M, confirmar concentração rigorosa no rótulo)
  - KI ; diluída (aprox.  $11 \times 10^{-3}$  M, confirmar concentração rigorosa no rótulo)

### 6.1. Dissoluções endo e exoentálpicas

1) **Procedimento:** Coloque num tubo de ensaio de cloreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) até cerca de 1/5 da altura do tubo, e noutra uma quantidade idêntica de cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ). Adicione a cada um deles água até 2/3 do tubo e agite com uma vareta de vidro para dissolver os sais.

2) **Observação:** Observe qualitativamente a variação de temperatura associada a cada uma das dissoluções. Registe o resultado e comente a validade dos raciocínios feitos com base no senso comum e nos conhecimentos de termodinâmica.

### 6.2. Miscibilidades

1) **Procedimento:** Usando uma matriz de 9 tubos de ensaio e os solventes água, tetracloro de carbono e metanol (que tem nos esguichos existentes na sua bancada), teste as miscibilidades dos compostos X, Y e Z, desconhecidos.

Coloque nos tubos X, Y e Z até cerca de 1/5 da sua altura. Adicione  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$  em quantidades aproximadamente idênticas. Agite todos os tubos.

X + $\text{H}_2\text{O}$	Y + $\text{H}_2\text{O}$	Z + $\text{H}_2\text{O}$
X + $\text{CCl}_4$	Y + $\text{CCl}_4$	Z + $\text{CCl}_4$
X + $\text{CH}_3\text{OH}$	Y + $\text{CH}_3\text{OH}$	Z + $\text{CH}_3\text{OH}$

2) **Observação:** Preencha a tabela abaixo.

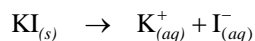
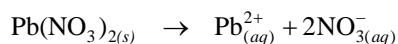
Tabela de miscibilidades

	X	Y	Z
Água			
Tetracloro de Carbono			
Metanol			

Sabendo que os três líquidos desconhecidos são etilenoglicol ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ), n-hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) e éter dietílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), identifique X, Y e Z.

### 6.3. Ilustração dos produtos de solubilidade

Queremos estudar a dissolução de um sal muito pouco solúvel, o iodeto de chumbo ( $K_S(\text{PbI}_2, 25^\circ\text{C}) = 1.4 \times 10^{-8}$ ). Para adicionar os dois iões,  $\text{I}^-$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , partimos de soluções de um sal muito solúvel de chumbo, o nitrato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e de um sal do ácido iodídrico, HI, também muito solúvel, o iodeto de potássio, KI.



Aproveitamo-nos também do facto de o nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ , ser muito solúvel, mantendo-se os iões  $\text{K}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  em solução sem interferir nos restantes equilíbrios.



**Procedimento**

- 1) Num tubo de ensaio, deite cerca de 5ml da solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.5 M (medido com proveta). Adicione-lhe 10ml da solução de KI 1.0M (medido também com proveta...mas lave a que usou para o  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ). Agite e deixe repousar.
- 2) Registe e comente a observação.

**6.4. Efeito da temperatura sobre o equilíbrio****Procedimento**

Faça estas observações usando o candeeiro de bancada para melhor detectar o início e fim de formação de precipitado.

- 1) Num tubo de ensaio coloque com uma pipeta marcada 5ml da solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  diluída ( $5 \times 10^{-3}$  M, confirmar concentração rigorosa no rótulo). Adicione o mesmo volume de solução de KI diluída ( $11 \times 10^{-3}$  M, confirmar concentração rigorosa no rótulo). Agite e deixe repousar durante uns minutos. O que observa?
- 2) Aqueça o tubo em banho-maria no copo com água e agitador (barra magnética maior) sobre a placa de aquecimento e agitação. Coloque dentro do líquido do tubo de ensaio a barra magnética pequena e um termómetro. Verificará que a partir de uma determinada temperatura a quantidade de precipitado vai diminuindo, acabando por desaparecer completamente. Registe a temperatura a que tal se verifica.
- 3) Retire a água quente do copo (TENHA O CUIDADO DE NÃO DEITAR FORA O AGITADOR MAGNÉTICO – RETIRE-O COM UMA PINÇA). Ponha água fria no copo e introduza nele o tubo com o a solução e termómetro. Registe a temperatura a que se começa a formar o precipitado.
- 4) Interprete as observações.

TERMINADO O TRABALHO lave todo o seu material de bancada usando o seguinte procedimento:

- 1) Despeje todos os líquidos no recipiente adequado. Tenha em atenção que nenhum dos líquidos X, Y ou Z é clorado mas colocou  $\text{CCl}_4$  em alguns tubos.
- 2) O  $\text{CCl}_4$  não é miscível com a água. É prático fazer uma passagem por acetona (miscível com todos os solventes usados e com água) antes de lavar com água.
- 3) Lave com água da torneira (se necessário use detergente e escovilhão).
- 4) Passe por água destilada e ponha a secar na estufa.

## TRABALHO Nº 3

### FORÇA ELECTROMOTRIZ DE CÉLULAS GALVÂNICAS E CORROSÃO ELECTROQUÍMICA

#### OBJECTIVOS

1. *Introdução à electroquímica e corrosão electroquímica*
2. *Cálculo de Potenciais de Redução Padrão a partir da medição de força electromotriz (f.e.m.) de células galvânicas.*
3. *Identificação das zonas catódica e anódica no processo de corrosão de peças usuais (pregos em ferro).*
4. *Ilustração do processo de protecção catódica*

#### 1. INTRODUÇÃO GERAL

A introdução de um metal  $M_{(s)}^0$  numa solução de iões do mesmo metal  $M_{(aq)}^{n+}$ , leva ao equilíbrio



Associada a este equilíbrio, está a formação de uma dupla camada eléctrica a que corresponde um potencial  $E$ , dado pela equação de Nernst

$$E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(M_{(aq)}^{n+})} \quad (3.2)$$

em que  $E^0$  representa o potencial de redução padrão, isto é, o potencial associado àquela dupla camada eléctrica quando a actividade dos iões em solução,  $(M^{n+})$ , é unitária;  $R$  é a constante dos gases perfeitos e  $F$  é a constante de Faraday.

Nas condições de aplicação considera-se usualmente que a actividade dos iões em solução é igual à sua concentração. Considerando ainda uma temperatura de 298.15 K, obtém-se a expressão simplificada

$$(3.3)$$

em que o potencial é dado em Volts e o logaritmo é na base 10.

O conjunto metal/solução constitui um eléctrodo. A reacção de equilíbrio (reacção de eléctrodo) é a apresentada em (3.1) e a expressão (3.2) ou (3.3) dá o correspondente valor do potencial de eléctrodo relativo ao do eléctrodo padrão.

O potencial de eléctrodo ( $E$ ) é medido em relação ao potencial de um eléctrodo de referência, em geral o eléctrodo padrão de hidrogénio (caracterizado por um potencial de eléctrodo  $E=E^0$  sendo  $E_{H^+/H_2} = 0$  por convenção).

O conjunto de dois eléctrodos, com as soluções ligadas por uma ponte salina (tal como se ilustra na figura 3.1) constitui uma célula galvânica.

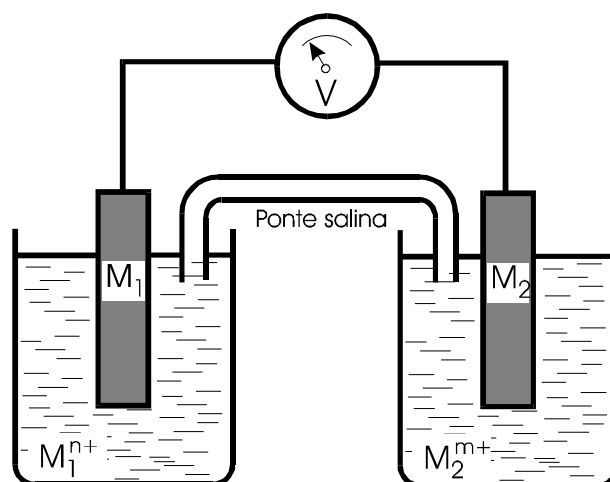


Figura 3.1 - Esquema genérico de uma célula galvânica.

A força electromotriz de uma célula galvânica é, por convenção, dada pela diferença entre o potencial do eléctrodo da direita e o potencial do eléctrodo da esquerda. Considerando por hipótese que a carga dos iões de  $M_1$  e de  $M_2$ , é igual a  $n+$  e  $m+$  respectivamente, e sendo o potencial de cada um dos eléctrodos dado por uma expressão análoga a (2), vem que a f.e.m. é obtida a partir da expressão (4) se  $n=m$

$$f.e.m. = \Delta E = E_{dir} - E_{esq} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_{2(aq)}^{n+}]}{[M_{1(aq)}^{n+}]} \quad (3.4)$$

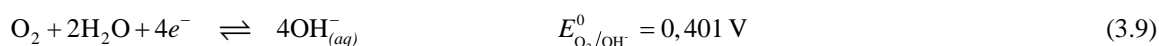
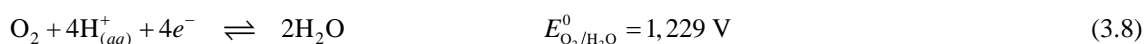
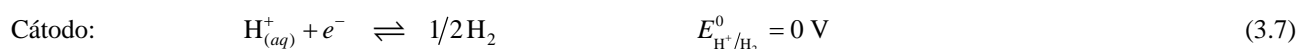
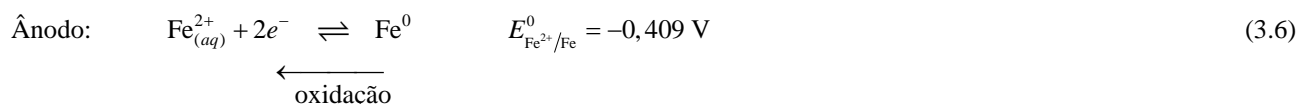
sendo  $f.e.m. = \Delta E^0 = E_{M_2^{m+}/M_2^0}^0 - E_{M_1^{n+}/M_1^0}^0$  a diferença dos potenciais de redução padrão. Se a temperatura for de 25 °C, a expressão anterior simplifica-se para

$$f.e.m. = \Delta E = E_{dir} - E_{esq} = \Delta E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M_{2(aq)}^{n+}]}{[M_{1(aq)}^{n+}]} \quad (3.5)$$

## 2. INTRODUÇÃO À CORROSÃO ELECTROQUÍMICA

O fenómeno da corrosão electroquímica de um metal consiste na sua oxidação quando em presença de água (humidade atmosférica). A observação de ferrugem ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ) em peças de ferro ou de coloração verde em peças de cobre são sinais usuais de corrosão.

Se, por exemplo, considerarmos uma peça constituída por cobre e ferro em contacto eléctrico e ambos em contacto com a humidade atmosférica, e atendendo a que os potenciais normais do ferro e cobre são  $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,409$  V e  $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,345$  V, as reacções que provocarão a corrosão do ferro com simultânea protecção do cobre, que não se corrói no processo mas serve de eléctrodo inerte, serão:



A corrosão, destruição do material, resulta da passagem do elemento metálico à sua forma oxidada na zona anódica da

peça, e na concomitante redução, quer do oxigénio,  $O_2$ , dissolvido na água quer do  $H^+$  também presente na água, na zona catódica.

A corrosão dos metais tem também lugar quando não há contacto entre dois metais diferentes. Razões para que se dê esta corrosão são a existência de zonas anódicas e catódicas criadas pela não uniformidade da superfície metálica ou pela não uniformidade do poder oxidante do meio exterior. Os átomos de ferro numa zona do metal deformada a frio ou nos limites do grão cristalino estão menos ligados aos seus vizinhos, logo num estado de energia superior.

Assim, é de esperar que a sua passagem à solução com oxidação seja mais favorável. Podemos dizer que



Da mesma forma, se uma dada região de uma peça homogénea está exposta a maior concentração de  $H^+$  ou de  $O_2$  constituirá uma zona de consumo de electrões que terão que ser fornecidos pelas regiões adjacentes da peça. Estes são conceitos que derivam directamente da “teoria das pilhas de corrosão”. Ver, para maior esclarecimento, a “teoria homogénea da corrosão” explicada nas folhas da Cadeira.

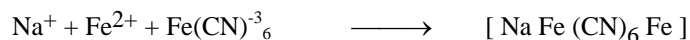
Para evitar ou minimizar a corrosão recorre-se, quer a protecções de cobertura (p. ex. pintura) quer a outros tipos de protecção. No presente trabalho observaremos o efeito de protecção catódica por ânodo de sacrifício.

O processo baseia-se em tornar a peça a proteger numa zona catódica, isto é, num eléctrodo cujo potencial é suficientemente negativo para que não seja possível a oxidação do metal à superfície. Na protecção catódica por ânodo de sacrifício a peça é ligada electricamente a um metal de menor potencial de redução em contacto com o mesmo electrólito.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Corrosão: Para observar a reacção de cátodo basta um indicador de pH. De facto, se olharmos para as reacções 3.7 a 3.9 todas conduzem a uma basificação do meio. A fenolftaleína é incolor em meio ácido ou neutro ( $pH < 8.2$ ) e carmim em meio básico ( $pH > 9.8$ ), sendo um excelente indicador de qual a zona onde se estão a dar as reacções de cátodo.

No ânodo formam-se catiões ferrosos,  $Fe^{2+}$ . A detecção dos iões  $Fe^{2+}$  baseia-se na reacção de formação do corante azul denominado "Azul de Turnbull". Este corante é um complexo originado na seguinte reacção:



A observação dos iões  $Zn^{2+}$  é mais difícil. Este ião é também complexado pelo ferricianeto originando um complexo  $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  de cor branca, por vezes observável à superfície do eléctrodo de zinco.

### 4. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

#### 1) Material laboratório

- 1 milivoltímetro
- 1 fonte de alimentação CC regulável
- 3 pontes salinas já preparadas
- 1 placa de aquecimento com agitação
- $CuSO_4$  hidratado, puro
- agar-agar
- NaCl

**2) Material e reagentes bancada**

- 1 copo de 25 ml forma alta
- 5 copos de 50 ml forma alta
- 1 copo de 250 ml
- 1 copo de 100 ml forma baixa
- 1 pipeta de graduada de 5 ml
- 1 balão volumétrico de 50 ml
- 1 balão volumétrico de 25 ml
- uma pompete
- 1 fio pequeno terminado em crocodilos
- 2 eléctrodos de cobre, 1 eléctrodo de zinco e 2 eléctrodos de chumbo
- 3 pregos em ferro de  $\pm 6$  cm de comprimento
- solução aquosa de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0.10M
- solução aquosa de KI, 0.10M
- solução indicadora de fenolftaleína
- solução aquosa de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; 0,1 M
- solução de HCl diluído

**3.1. Pilhas electroquímicas****Procedimento**

1) Preparação de soluções e eléctrodos.

Prepare 50 ml de uma solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$ , com uma concentração de 0.10 M.

A partir desta solução aquosa prepare, por diluição, 50ml de uma solução 0.010M (use pipeta, borracha de aspiração (pompete) e balão volumétrico).

Lixe os eléctrodos com lixa fina. Lavar com água destilada e secar com papel.

2) Em copos de 50 ml forma alta coloque as 4 soluções:  $\text{Cu}^{2+}$  0.01 M,  $\text{Cu}^{2+}$  0.10 M,  $\text{Pb}^{2+}$  0.10 M e  $\Gamma$  0.10 M.

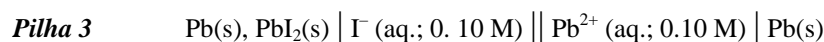
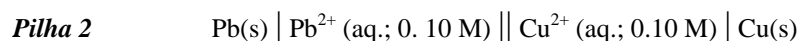
3) Medidas

Para cada pilha escolha a ponte salina e os eléctrodos adequados. Note que as pontes salinas estão marcadas para evitar contaminações. À medida que for efectuando as medições, vá colocando e retirando as pontes salinas. Tenha em atenção as soluções indicadas nos ramos dos tubos em U. Antes de voltar a guardá-las, lave as suas extremidades com água destilada.

Ligue os terminais do milivoltímetro aos eléctrodos tendo o cuidado de ligar o terminal positivo ao eléctrodo da direita.

Para cada uma das pilhas indicadas em seguida meça a diferença de potencial entre os eléctrodos e registe o seu valor. Pode ter que agitar um pouco os eléctrodos para manter a solução com concentração uniforme.

**Pilha 1**       $\text{Cu}(\text{s}) \mid \text{Cu}^{2+} (\text{aq.}; 0.010 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{aq.}; 0.10 \text{ M}) \mid \text{Cu}(\text{s})$



A Pilha 1 é uma pilha de concentração, a Pilha 2 de composição e a Pilha 3 dá-se o nome de pilha de precipitação, pois todo o  $\text{Pb}^{2+}$  formado no eléctrodo da esquerda precipita sob a forma de  $\text{PbI}_2(\text{s})$ .

### 3.2. Corrosão electroquímica

#### Procedimento

1) Preparação do meio corrosivo e eléctrodos.

Num copo contendo 200 ml de água destilada dispersar cerca de 1.5 g de agar-agar (gelatina obtida de algas). Levar à ebulição sob agitação e, sem parar a agitação adicionar 2 g de NaCl, 2 ml da solução de fenolftaleína e 2 ml da solução 0.1 M de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Manter a solução em ebulição durante alguns minutos. Se esta adquirir uma cor carmim em consequência da adição de fenolftaleína, adicionar uma quantidade mínima de HCl diluído (apenas o suficiente para que a tonalidade avermelhada desapareça).

Lixar os pregos e a barra de zinco. Lavar com água destilada e secar com papel.

2) Preparação das experiências

Verter, a quente, a solução do meio corrosivo para os 3 copos : um de 25 ml forma alta (copo 1), outro de 50 ml forma alta (copo 2) e ainda outro de 100 ml forma baixa (copo 3). Seguidamente deixe arrefecer um pouco para que as soluções comecem a gelificar (pode mergulhar os copos em água fria para acelerar o processo).

Copo 1: um prego na vertical semi-mergulhado.

Copo 2: um prego e a barra de zinco na vertical sem se tocarem, mas unidos pelo fio condutor.

Copo 3: Ligar a fonte de alimentação com o potencial em zero às extremidades de cada um de dois pregos e mergulhá-los na vertical sem se tocarem.

Deixe arrefecer e gelificar o meio.

3) Observações

- Registe e interprete o que observa nos copos 1 e 2. Deixe ficar até ao fim da aula e vá observando se há diferenças.
- Aumente muito lentamente a diferença de potencial entre os pregos no copo 3. Registe o que observa para muito baixas voltagens (décimos de volt).

A partir de uma dada voltagem começa a observar libertação de um gás num dos eléctrodos. Registe o valor desta voltagem e qual o eléctrodo onde se dá a libertação do gás. Registe e interprete

TERMINADO O TRABALHO lave todo o seu material de bancada usando o seguinte procedimento:

- As gelatinas podem ser deitadas no esgoto com água suficiente para as diluir.
- Lave com água da torneira (se necessário use detergente e escovilhão) tanto os vidros como os eléctrodos.
- Passe por água destilada e ponha a secar na estufa (pregos e eléctrodos também).
- Coloque as pontes salinas no local em que as encontrou.