

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA
 FSC 5151 - LABORATÓRIO DE FÍSICA MODERNA

FUNDAMENTOS DA TEORIA ATÔMICA

OBJETIVOS

- Determinar a constante de Faraday e o n° de Avogadro.
- Medir os equivalentes eletroquímicos do oxigênio, do hidrogênio e do cobre.
- Avaliar a massa molecular do hidrogênio e do oxigênio.
- Avaliar a massa atômica e o raio atômico do cobre.

FUNDAMENTOS DA TEORIA

O número de Avogadro (N_A) é definido como o número de átomos contidos em exatamente doze gramas do isótopo de ^{12}C . Ele vale:

$$N_A = 6,022137 \times 10^{23}$$

Um **mol** de qualquer elemento contém $6,022 \times 10^{23}$ átomos deste elemento e possui uma massa, em gramas, igual à massa atômica do elemento.

Assim a massa atômica do ^{12}C é exatamente 12,00000... g (padrão de massa), a do hidrogênio é 1,008 g; a do oxigênio é 15,999 g e a do cobre é 63,546 g. Já um mol de água contém $6,022 \times 10^{23}$ moléculas de água cuja massa molecular é de 18,015 gramas.

O conceito de mol pode ser generalizado para qualquer partícula: um mol de qualquer partícula contém um número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) de partículas. Podemos então falar de um mol átomos, de moléculas, de elétrons, de fótons, etc...

Um mol de elétrons contém N_A elétrons e transporta uma carga de:

$$1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,022 \times 10^{23} = 96.485,4 \text{ Coulombs.}$$

Este conceito será importante em eletro-química e recebe o nome de Faraday ou constante de Faraday (símbolo F). Portanto: **constante de Faraday = F = 96.485,4 C.**

Um mol de qualquer gás ideal nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP ou seja: T = 273 K e P = 1 atm = $1,013 \times 10^5$ Pascal) ocupa um volume de **22,4 litros.**

Note que o termo mol é usado com dois sentidos: a) como um número igual à $6,022137 \times 10^{23}$ e b) como uma unidade de massa (massa atômica ou molecular).

Já o número de moles (ou simplesmente moles) contidos em uma amostra de massa m será dado por:

$$\text{moles} = m \div M \quad (1)$$

onde M é a massa atômica ou molecular do elemento (ou substância) considerado.

Exemplificando: Em uma amostra de $m = 1,000$ g de água o número de moles será:

$$\text{moles} = 1,000 \text{ g} \div 18,015 \text{ g} = 5,551 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Há pelo menos doze processos para determinar N_A . Nesta experiência usaremos a eletrólise de água levemente acidulada com ácido sulfúrico.

Para isso vamos apresentar algumas noções de eletroquímica:

ELETRÓLISE DE UMA SOLUÇÃO DE H_2SO_4 (com eletrodos inertes):

Definições:

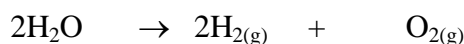
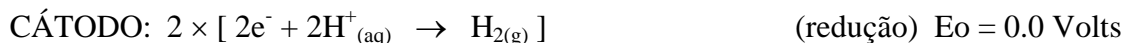
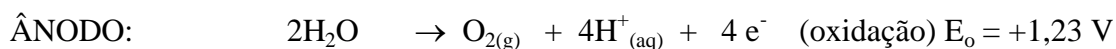
Ânodo: é o polo da célula eletrolítica (eletrodo) polarizado positivamente pela f.e.m. externa (eletrodo onde ocorre a oxidação; *oxidação é a perda de elétrons*).

Cátodo: é o eletrodo polarizado negativamente pela f.e.m. externa (eletrodo onde ocorre a redução; *redução é o ganho de elétrons*).

O ácido sulfúrico H_2SO_4 , quando dissolvido em água se ioniza maioritariamente em:



Verifica-se experimentalmente na eletrólise do ác. sulfúrico que no ânodo, a água perde mais facilmente elétrons (se reduz) do que os íons HSO_4^- . As reações serão:

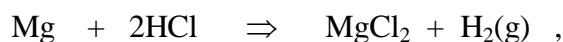


Portanto ocorre a liberação de oxigênio gasoso no ânodo e de hidrogênio gasoso no cátodo, ou seja, a água está sendo decomposta pela passagem da corrente elétrica.

Note que o íon HSO_4^- não aparece nas reações de eletrodo. Isto significa que ele não participa do processo? Não, ele desempenha duas funções interligadas:

- 1) serve para transportar parte da corrente elétrica através da célula (eletrólito de suporte), ao se deslocar do cátodo para o ânodo;
- 2) contribui para a manutenção da eletroneutralidade nas proximidades dos dois eletrodos:
 - a) a medida que os íons de H^+ são consumidos no cátodo, os íons HSO_4^- se afastam desta região (rumando para o ânodo) para deixa-la eletricamente neutra,
 - b) quando os íons H^+ são gerados no ânodo, os íons HSO_4^- são atraídos para esta região para preservar a eletroneutralidade.

Nas reações químicas, seja por exemplo:



número de moles não se conserva, mas o número de equivalentes de cada elemento químico (por exemplo hidrogênio), sim.

O número de equivalentes (n) é dado pelo número de moles vezes o número de hidrogênio equivalentes. Na reação acima, o número de equivalentes do HCl é um, mas o número de equivalentes do Mg ou do MgCl_2 assim como do H_2 é dois. Com o conceito de equivalente vemos que o número de equivalentes se conserva entre os reagentes e produtos de uma reação química.

Tal como para o caso do mol, o termo equivalente pode ser usado em dois sentidos:

a) como um número: equivalente = $6,022 \times 10^{23} \div v$.

b) ou como uma unidade de peso: peso equivalente = (peso atômico) $\div v = M \div v$ (2)

onde v é um número inteiro igual ao número de elétrons perdidos ou ganhos por cada unidade atômica (ou molecular) em uma reação de oxi-redução (ele coincide no nosso caso com a valência do elemento considerado).

Portanto o número de equivalente (n) será dado por:

$$n^\circ \text{ de equivalente (n)} = v \times \text{moles} \quad (3)$$

LEI DE FARADAY (para a eletrólise): *A quantidade de eletricidade em Coulombs (q) é igual ao número de equivalentes oxidados ou reduzidos (n) vezes o número de Faradays (F), ou seja:*

$$q = n \times F \quad (\text{Lei de Faraday}) \quad (4)$$

A Lei de Faraday dá o significado físico da constante de Faraday F : ela corresponde à quantidade de carga necessária para depositar uma massa igual aquela de um equivalente de um dado elemento; ou seja *F corresponde a um mol de cargas elementares.*

Sendo $q = \int_{t_1}^{t_2} I dt$, se a corrente for mantida constante durante o experimento,

$$q = I(t_2 - t_1) \text{ e usando a lei de Faraday: } q = I \times (t_2 - t_1) = n \times F. \quad (5)$$

Podemos agora determinar o valor da constante de Faraday F :

$$F = q \div n = q \div (v \times \text{moles}) = q \times M \div (v \times m) \quad (6)$$

onde m é a massa d substância depositada (ou desprendida) num eletrodo da célula eletroquímica, M é a sua massa atômica (ou molecular), v é a sua valência e q é a quantidade de carga que passou pelo eletrodo durante o processo.

Da eq. (5) com $(t_2 - t_1) = t$, vem $I \times t = n \times F$. Pela (3) $n = v \times \text{moles}$ a qual usando a (1) pode ser escrita:

$$n = v \times m \div M \quad (7)$$

Então $I \times t = v \times m \times F \div M$. Reordenando:

$$(M/v) \div F = m \div (I \times t) \quad (8)$$

note que pela eq. (2), o termo (M/v) é o peso equivalente.

Define-se: $(M/v) \div F \equiv k = \text{equivalente eletro-químico}$ (9)

O equivalente eletroquímico é um parâmetro que será característico de cada elemento nos processos de eletrólise. Ele expressa o fato de que a razão entre a massa depositada na eletrólise de um elemento (ou substância) e a carga que passa através da solução é uma constante ou seja:

$$m_1 \div q_1 = m_2 \div q_2 = m_3 \div q_3 = \text{cte} = k = \text{equivalente eletroquímico} \quad (10)$$

Você irá determinar os equivalentes eletroquímicos para o oxigênio, hidrogênio e cobre usando:

$$k = m \div (I \times t) \quad (11)$$

Uma vez conhecendo k você pode determinar a constante de Faraday usando a eq. (9):

$$F = (M/v) \div k \quad (12)$$

Na eletrólise da água acidulada com H_2SO_4 , fazendo passar uma corrente I (constante) durante um tempo t , o volume de oxigênio liberado será V , na temperatura absoluta T . O volume V_0 nas CNTP pode ser calculado conhecendo-se a pressão total P sobre o gás. Esta pressão total P é obtida pela soma da pressão barométrica P_B com a pressão hidrostática P_H exercida pela coluna do eletrólito de altura h , decrescida da pressão de vapor da água P_V .

$$P = P_B + P_H - P_V \quad (13)$$

A pressão barométrica deverá ser expressa em mm Hg; a pressão hidrostática, nesta mesma unidade será:

$$P_H = \frac{d_E}{d_{Hg}} h \text{ (mm)} = 0,0775 h \quad (14)$$

onde $d_E = \text{densidade do eletrólito} = 1,05 \text{ g/cm}^3$

$d_{Hg} = \text{densidade do mercúrio} = 13,55 \text{ g/cm}^3$

A pressão de vapor da água P_V depende da temperatura ambiente e os seus valores se encontram no *Handbook of Physics and Chemistry*.

Conhecida a pressão total P , utilizar-se-à a equação geral dos gases perfeitos para calcular o volume V_0 de oxigênio a vinte e cinco graus Celsius:

$$V_0 = \frac{P \times V \times T_0}{P_0 \times T} \quad (15)$$

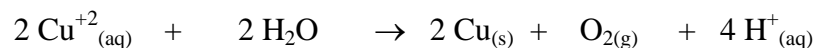
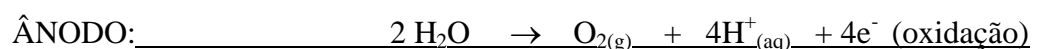
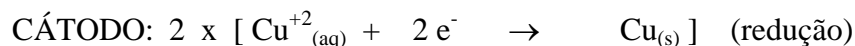
O equivalente eletroquímico do oxigênio é dado pela eq. (11), onde se substitui $m = \rho_0 V_0$ e $q = I \times t$, resultando:

$$k = \frac{\rho_0 \times V_0}{I \times t} \quad (16)$$

SEGUNDA PARTE:

ELETRÓLISE DO CuSO_4 :

a) com eletrodos inertes:



Esta é uma técnica atual de obter cobre metálico, com pureza de 99,98%.

b) **Com eletrodos de Cobre:**



note que a mesma quantidade de cobre que é depositada por redução no cátodo, é solubilizada por oxidação no ânodo; portanto enquanto o cátodo aumenta de peso o ânodo deve diminuir da mesma quantidade. As medidas de I , t e da massa de cobre depositada (ou solubilizada) permitem calcular k para o cobre usando a eq. (11).

Você poderá também estimar razoavelmente o raio atômico do cobre conhecendo a sua densidade ρ e usando o conceito de raio de Goldschmit: O cobre apresenta uma rede FCC, cujo fator de empacotamento é 0,74 (veja Kittel).

$$\text{Se } V \text{ for o volume molar, então: } V = (4/3) \times \pi \times r^3 \times N_A \div 0,74 \quad (17)$$

Como $\rho = m/v$, pode ser escrita também como: $\rho = M/V$ e sabendo que $\rho_{\text{Cu}} = 8,93 \text{ g/cm}^3$,

e $M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g}$, resolvendo a equação para r chega-se a: $r = 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1,28 \text{ \AA}$. Este é o chamado *raio de Goldschmit para o cobre*.

Vá ao Metals Handbook (ou Kittel cap 3) e compare com valores experimentais. Como o raio de um elemento varia conforme a substância em que ele participa, o raio de Goldschmit torna-se importante em cálculos teóricos de estruturas de bandas.

PRÉ-RELATÓRIO

1. Em uma cuba eletrolítica, será que o potencial elétrico varia linearmente entre o ânodo e o cátodo? Faça um esquema de sua variação. DICA: Consulte num livro de eletroquímica ‘dupla camada’, ou num livro de plasma ‘descarga luminescente’.

2. O que é ‘sobre-voltagem’? Quando é que ela se manifesta? Como minimizá-la? DICA: leia a referência seis.

3. Uma máquina hipotética conta um milhão de moléculas por segundo. Calcule o tempo (em anos) que ela levará para contar o número de moléculas num mol de gás.

4. Que se entende por pressão de vapor? Por que na eq. (13) ela aparece afetada por um sinal negativo?

5. Em 1910, E. Rutherford e T. Royds mediram que a quantidade de gás He advindo da emissão de partículas α de uma dada amostra de Ra (rádio) durante um ano, era de $22,0 \times 10^{-3} \text{ mg}$. Eles também mediram que a taxa de partículas α emitidas pela mesma amostra era de $10,6 \times 10^{10}$ partículas por segundo. Calcule: a) a massa de um átomo de hélio e b) o número de Avogadro. Use apenas os dados acima e o peso atômico do He = 4,003 g.

6. Por que na eq. (17) foi introduzido *ad hoc* o fator de empacotamento 0.74 ?

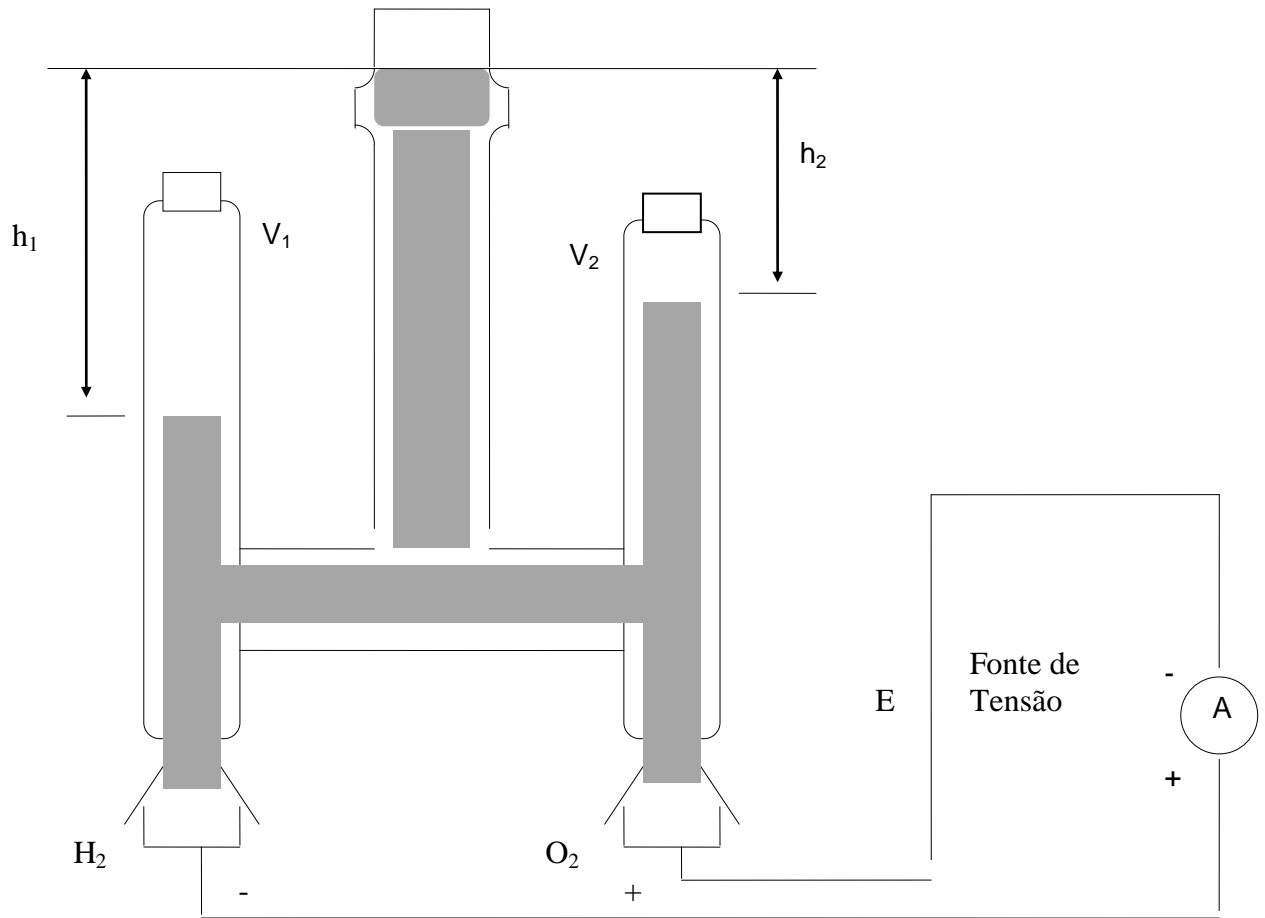
7. Calcule o raio de Goldschmit para o ferro (densidade = $7,87 \text{ g/cm}^3$ e $M = 55,84 \text{ g/mol}$). Veja no Kittel a sua estrutura e seu fator de empacotamento. Compare com dados tabelados!

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

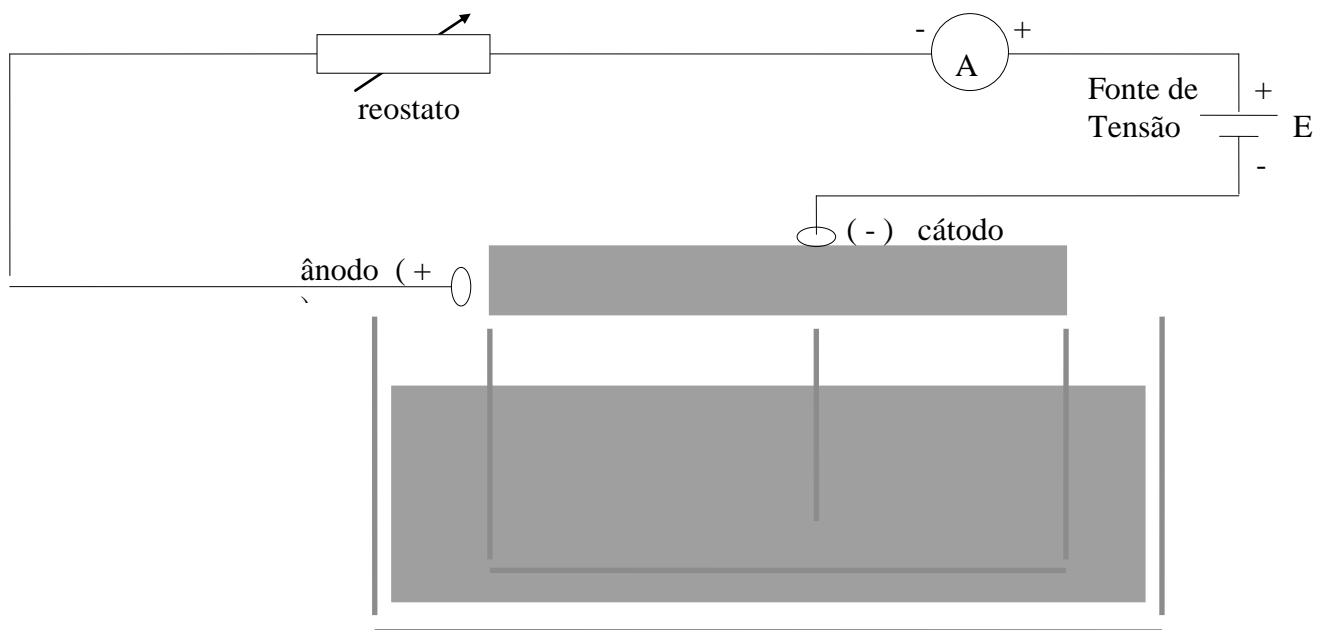
1. SLABAUGH, W. H. AND PARSONS, D. - General Chemistry - John Wiley -1971.
2. RUSSEL, J.B. - Química Geral - 2ª Ed. - McGraw Hill; São Paulo - 1994.
3. C. KITTEL - Introdução à Física do Estado Sólido, Cap. 1 - Guanabara Dois.
4. Handbook of Physics and Chemistry (CRC).
5. W.J. MOORE – Físico Química; Ao Livro Técnico S A; 1968; pg.479
6. “Electrical Potencial Distribution in an Electrochemical Cell” J. Chem Educ. 73 (10), october 1.996, pp 956.

ESQUEMAS

"A"



"B"



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

PRIMEIRA PARTE - Tubo de Hoffmann

1. Faça as conexões elétricas conforme o esquema “ A “. Ponha o controle de tensão no mínimo e o de corrente no máximo. Dê corda no cronômetro. Chame o professor para verificar as conexões.

ATENÇÃO: A solução de ácido sulfúrico, apesar de fraca, pode manchar roupas e danificar equipamentos. Limpe rapidamente qualquer derramamento com uma toalha de papel.

2. Antes de efetuar as medidas você deverá selecionar a corrente: ligue a fonte de tensão, ajuste a corrente pelo controle de tensão a um valor da ordem de 50 mA.

Obs. em 100 mA ocorre turbulência

Aguarde um tempo tal que haja um volume de hidrogênio da ordem de 20,0 ml; Um tempo de medida razoável é 40 minutos.

4. Após desligar a fonte e o cronômetro, aguarde alguns minutos até que a maior parte das bolhas tenha subido.
5. Anote na Tabela I do relatório as seguintes grandezas: I , t , P_B , T , h_1 , h_2 , V_1 e V_2 .
6. Calcule P_1 , P_2 , V_{o1} , V_{o2} , m_1 , m_2 e, finalmente, k_1 e k_2 .

SEGUNDA PARTE - Cuba Eletrolítica

1. Pese ambas as placas de cobre (a plana e a que tem forma de “U”) na balança analítica (elas devem estar limpas e secas). Anote esta primeira pesagem na tabela II.
2. Monte o circuito conforme o esquema “ B “. Mergulhe as duas placas de cobre na solução de sulfato de cobre.
3. Ponha o seletor de tensão da fonte de tensão no mínimo e o de corrente no máximo. O reostato deve estar na resistência máxima. Chame o professor para inspecionar.
4. Ligue a fonte de tensão e acione o cronômetro simultaneamente. Ajuste rapidamente a tensão para um valor para 25 Volts; o reostato deve ter uma resistência reduzida até a corrente alcançar um valor de 250 mA.
5. Uma vez selecionada a corrente, esta deverá permanecer constante durante um tempo da ordem de 30 minutos. É importante que a corrente permaneça fixa durante o processo; se necessário, controle-a através do reostato.

6. Ao final do tempo acima retire ambas placas de cobre de dentro da cuba, mergulhe-as em água destilada diversas vezes, seque-as com o secador de cabelos e faça a segunda pesagem. Anote na tabela II. Tome cuidado ao manusear as placas para evitar perdas de partículas de cobre (que podem estar fracamente agregadas).

QUESTIONÁRIO

1. Explícite os cálculos das grandezas P, V_0 , m e k.
2. Calcule o erro percentual dos equivalentes químicos do oxigênio e do hidrogênio em relação aos valores tabelados. Comente sobre as possíveis causas de erro.
3. (a) Calcule o nº de moles de H_2 e de O_2 . (b) Assuma o $PM(H_2) = 2,000$ g como padrão de massa e calcule a massa molecular do O_2 em relação ao H_2 . (c) Corrija o valor em 3(b) com a razão (V_{O_2}/V_{H_2}) determinada na experiência e compare com o valor tabelado. Nota: use $n_1 = \frac{m_1}{PM_1}$, sendo $\frac{PM_2 n_2}{PM_1 n_1} = \frac{m_2}{m_1}$, então $PM_2 = \frac{n_1 m_2}{n_2 m_1} PM_1$, onde $\frac{n_1}{n_2} = 2$ na relação ideal, mas que no seu experimento foi maior do que dois, e é dado por $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_{O_1}}{V_{O_2}}$.
4. Calcule a constante de Faraday para os dois gases. Exprima o erro percentual em relação ao valor tabelado. A seu modo de entender, qual a causa de erro mais significativa?
5. Conhecendo F você pode determinar N_A , usando o valor da carga eletrônica. Calcule o erro percentual de sua medida. Nota: Se o erro percentual de F para o oxigênio estiver alto, não use o valor médio mas sim, o valor obtido para o hidrogênio.
6. Dos seus dados obtidos na tabela II, a massa de cobre depositada no cátodo foi igual a massa de cobre dissolvida no ânodo? Se não foi, comente as possíveis causas (por exemplo, a possibilidade de formação de subprodutos pode ser maior no ânodo). Nota: se a diferença for maior do que 10 %, utilize apenas os dados do cátodo para a próxima questão.
7. Calcule: a) o equivalente químico do cobre; b) a constante de Faraday; c) a massa atômica do cobre. Comente seus resultados com base nas prováveis causas de erro.
8. Calcule a espessura (em microns) do filme de cobre depositado no catodo.

LABORATÓRIO DE FÍSICA ATÔMICA

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DA TEORIA ATÔMICA

Componentes: _____

Tabela I - Tubo de Hoffmann

Medidas

corrente	I (mA)	
tempo	t (s)	
temperatura	T (K)	
pressão atmosférica	P _B (mm Hg)	
altura (H ₂)	h ₁ (mm)	
altura (O ₂)	h ₂ (mm)	
volume (H ₂)	V ₁ (cm ³)	
volume (O ₂)	V ₂ (cm ³)	

Cálculos: Pressão de vapor da água (a T = K) = mmHg

pressão total (H ₂)	P ₁ (mm Hg)	
pressão total (O ₂)	P ₂ (mm Hg)	
volume (0 °C) (H ₂)	V _{o1} (cm ³)	V _{o1} / V _{o2} =
volume (0 °C) (O ₂)	V _{o2} (cm ³)	
massa (H ₂)	m ₁ (g)	
massa (O ₂)	m ₂ (g)	
equivalente elet.quim. (H ₂)	k ₁ (g/C)	Erro % =
equivalente elet.quim. (O ₂)	k ₂ (g/C)	Erro % =
n° de moles (H ₂)	(moles)	
n° de moles (O ₂)	(moles)	
massa molecular (H ₂)	(g)	
Massa molecular (O ₂)	(g)	

Tabela II - Cuba eletrolítica

	Cátodo	Ânodo
1ª pesagem (g)		
2ª pesagem (g)		
corrente (mA)		
Tempo (s)		
Variação da massa de Cu (g)		
Área do filme depositado (cm ²)		
Eq. eletroquímico Cu (g/C)		
Massa atômica Cu (g)		
Espessura do filme depositado (µm)		

Valores Tabelados:

Massa específica a 0 °C (ρ_0)

- hidrogênio : $\rho_0 = 8,988 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$
- oxigênio: $\rho_0 = 1,429 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

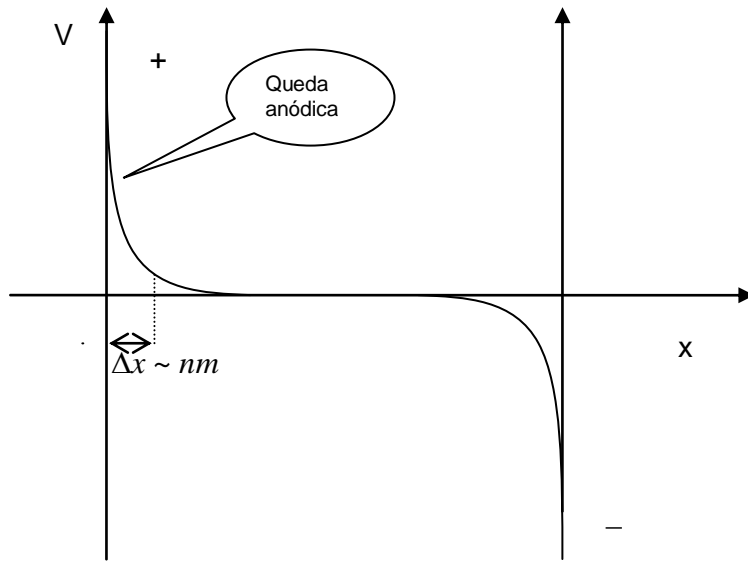
Equivalente eletroquímico (k):

- hidrogênio : $k = 1,046 \times 10^{-5} \text{ g/C}$
- oxigênio : $k = 8,291 \times 10^{-5} \text{ g/C}$
- cobre : $k = 0,329 \times 10^{-3} \text{ g/C}$

Constante de Faraday (Faraday) $F = 96485,4 \text{ C mol}^{-1}$

Respostas do Pré:

1)



2) Quando se aplica altas correntes se aplica altas correntes sendo a taxa de transferência eletrônica diferente nos dois eletrodos, haverá um acúmulo de cargas na placa onde o processo é mais lento. Ocorre então a sobre voltagem definida como a diferença entre o potencial de equilíbrio e o potencial de fixação. Duas maneiras de minimizar o efeito: a) aumentando a superfície da placa onde a reação é mais lenta; b) orientando esta placa perpendicularmente para otimizar o fluxo de ions em direção à outra placa.

