

Eletrólise de água

Na experiência de hoje vocês podem observar a decomposição da molécula H_2O em oxigênio e hidrogênio controlado por um fluxo de carga elétrica. A medida das taxas de produção de hidrogênio e oxigênio e da corrente elétrica permite relacionar o valor da carga elementar e das constantes, número de Avogadro e constante dos gases perfeitos.

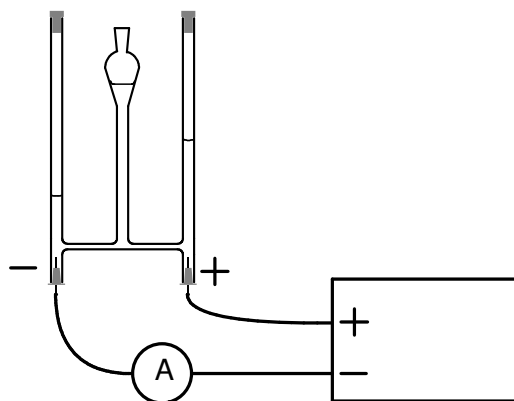


Fig. 1 Esquema do circuito.

Tarefa 1:

a) Ligue o aparato de destilação de água numa fonte de alimentação junto com um amperímetro que permita monitorar a corrente no circuito (fig. 1). Cuidado de não destampar os vidros verticais laterais do aparato. Por outro lado, o vidro central não deve ser tampado para permitir equilíbrio de pressão com a atmosfera. b) Regule a tensão da fonte para obter uma corrente em torno de 6 mA. Anote o valor e regule a fonte durante toda a experiência no sentido de manter o valor da corrente constante. Lea a altura da coluna do tubo com eletrodo positivo e no momento da leitura dê início à contagem de tempo num cronômetro. Depois mantenha o cronômetro andando sem interrupção. c) Em $t = 1$ min. leia a altura da coluna do pólo negativo, depois em 2 minutos o pólo positivo, em 3 minutos o negativo de novo etc. até 30 minutos. Esta tarefa requer concentração. Não perturbe os outros grupos com conversa! 15 segundos antes do minuto inteiro a pessoa que faz a leitura deve pegar o ritmo dos segundos e a partir de 10 segundos antes do minuto inteiro deve olhar para a coluna contando no mesmo ritmo de 0 até 10 para efetuar a leitura no instante exato. Tome cuidado para minimizar os erros de paralaxe. É bom tentar estimar frações de milímetros. Use a parte mais baixa do menisco do líquido como referência (compare figura 2). Este ponto pode ser lido com boa reprodutibilidade (Volume absoluto do gás não interessa, queremos medir apenas as taxas de variação).

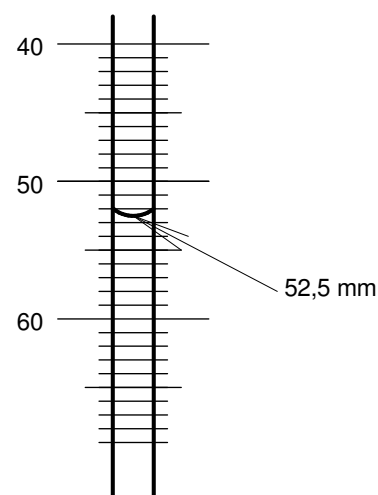


Fig. 2 Uso da parte inferior do menisco de água como ponto de referência.

d) Terminadas as medidas desconecte a fonte e ligue um voltímetro (fundo de escala 2V) nos terminais do aparato. Depois acenda um fósforo e coloque-o perto das saídas dos tubos verticais e destampe os tubos.

e) Meça a pressão atmosférica e a temperatura na sala. A leitura no manômetro deve ser corrigida com a temperatura

$$P = leitura \times \text{mmHg} - \frac{0,12 \text{ mmHg}}{^{\circ}\text{C}} \times \theta \quad (5.1)$$

onde θ é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$. A unidade de pressão mmHg é relacionada com unidades do sistema internacional da seguinte forma:

$$1 \text{ mmHg} = 133,322 \text{ N m}^{-2} \quad (5.2)$$

O valor da temperatura (devidamente convertido para K) será também usado na análise dos dados.

Tarefa 2 (no relatório)

Elabore um gráfico que mostra as posições dos meniscos nos tubos + e – em função do tempo. Ajuste retas nos dados experimentais e determine os coeficientes de inclinação das retas assim como sua incerteza.

Compare as inclinações da reta do pólo positivo e negativo e comente o resultado.

Tarefa 3 (no relatório)

Use a inclinação da reta referente ao tubo negativo (H_2) para determinar o módulo da carga elétrica do elétron e verifique se a discrepância entre o valor encontrado e o valor tabelado é compatível com as suas incertezas experimentais. Comente possíveis erros sistemáticos. Você vai precisar dos dados de P e T assim como o diâmetro interno dos tubos. Estes diâmetros foram medidas anteriormente e o valor encontrado é

$$\varnothing_{TUBO} = (5,86 \pm 0,12) \text{ mm} \quad (5.3)$$

Carga elementar e o número de Avogadro

Em 1909 Robert A. Millikan¹ realizou uma experiência que mostrou que carga elétrica aparece na Natureza de forma quantizada como múltiplos de uma carga elementar. Millikan mediu a carga em minúsculas gotículas de óleo equilibrando a força gravitacional que atua sobre as gotículas com uma força elétrica. Destas medidas de forças em campos elétricos conhecidos Millikan determinou a carga das gotículas e encontrou sempre múltiplos de um único valor

$$q_{elem} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (5.4)$$

Depois desta primeira evidência de uma quantização da carga elétrica foram feitas inúmeras observações que confirmaram a quantização de carga. Embora no mundo das partículas elementares haja entidades (campos quânticos) cujas excitações elementares teriam 1/3 da carga elementar, mas, acontece que estas excitações elementares nunca aparecem sozinhas na Natureza. Eles sempre vêm em combinações que resultam em partículas com cargas com valores múltiplos da carga elementar. Hoje existem métodos para medir o valor da carga elementar com alta precisão. O valor atualmente conhecido é:

$$q_{elem} = 1,602176487(40) \times 10^{-19} \text{ C} \quad (5.5)$$

A nossa experiência de eletrólise da água permite relacionar a carga elementar com duas outras constantes: o número de Avogadro N_A e a constante dos gases perfeitos R . O valor de R é relacionado com a definição da unidade para a temperatura.

$$R = 8,314472(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5.6)$$

Esta constante aparece na equação dos gases perfeitos:

¹ *1868 (Morrison Illinois USA) – † 1953 (San Marino Califórnia USA)

$$PV = NRT \quad (5.7)$$

onde P é a pressão do gás, V o seu volume, N a quantidade do gás e T a temperatura termodinâmica.

O mol, que aparece na unidade do R , é uma unidade da grandeza “quantidade de matéria”. Um mol é a quantidade de matéria que tem o mesmo número de partículas que o número de átomos em 12 gramas do isótopo 12 do carbono. Outra unidade da quantidade de matéria é a própria partícula.

O número de Avogadro N_A relaciona estas duas unidades. N_A é o número de partículas num mol de alguma substância. Primeiras tentativas de medir este número foram feitas pelo Físico da Boêmia Josef Loschmidt² com diversos métodos. Depois o Físico Francês Jean Baptiste Perrin³ determinou N_A também de diversas formas e sugeriu o nome “número de Avogadro”. Avogadro⁴ foi o primeiro de pronunciar a hipótese que um determinado volume de gás a uma dada temperatura e pressão

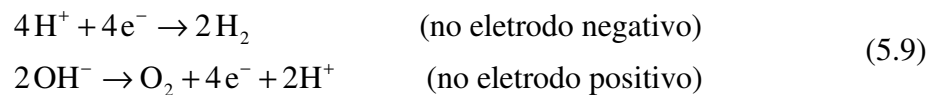


contenha certo número de partículas independente da natureza química do gás. Avogadro de fato nunca determinou o valor de N_A . Hoje têm medidas muito precisas do número de Avogadro usando amostras ultra puras, mono cristalinas de silício em forma de esferas. Os diâmetros destas esferas são medidas com muita precisão (melhor que nm) e a distância dos átomos é medida com ajuda de difração de raio-X. Estes dados permitem determinar o número de átomos na esfera. A figura 3 mostra uma esfera destas. O valor atual do número de Avogadro é

Fig. 3 Esfera de 1 kg de silício puro e mono cristalino para determinação do número de Avogadro no Australian Centre for Precision Optics. (Imagem da Wikipedia).

$$N_A = \frac{\text{mol}}{\text{partícula}} = 6,02214179(30) \times 10^{23} \quad (5.8)$$

Na nossa experiência vamos supor que R e N_A sejam conhecidos e vamos determinar o valor da carga elementar com a ajuda da eletrólise de água. A reação química da nossa eletrólise é



A figura 4 mostra esta reação esquematicamente.

² *1821 (Putschirn Boêmia) - † 1895 (Viena)

³ *1870 (Lille França) - †1942 (Nova York)

⁴ * 1776 (Turin Itália) - †1856 (Turin Itália)

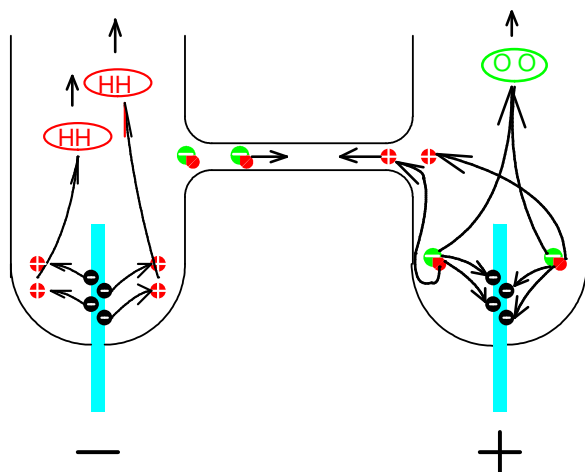


Fig. 4 Representação esquemática das reações nos eletrodos. Bolas vermelhas com + são íons de H^+ , bolas pretas com - são elétrons, objetos verde-vermelhos com - são íons de OH^- e elipses são moléculas.

Os íons existem naturalmente na água devido à reação de dissociação:



Mas, na nossa experiência temos ainda íons adicionais, por que se acrescentou um pouco de NaOH na água para aumentar a condutividade.

Percebemos pela equação (5.9) ou pela figura 4 que duas cargas elementares tem que passar pelo aparato da destilação para formar uma molécula de H_2 . Consequentemente temos a seguinte proporcionalidade entre corrente elétrica e taxa de formação de hidrogênio:

$$I = \frac{2q_{elem}}{\text{partícula de } H_2} \times \dot{N}_{H_2} \quad (5.11)$$

onde $\dot{N}_{H_2} = dN_{H_2} / dt$ é a taxa de variação da quantidade de hidrogênio.

Em geral existe este tipo de proporcionalidade entre corrente e taxa de formação de substâncias em eletrólises. Foi o físico e químico experimental Michael Faraday⁵ que descobriu esta proporcionalidade.

Neste ponto devemos notar que a unidade da corrente é relacionada com a unidade da carga. Temos

$$1A = 1 \frac{C}{s} \quad \text{ou} \quad 1C = 1As \quad (5.12)$$

Na nossa experiência a pressão do gás hidrogênio é aproximadamente constante e igual à pressão atmosférica (se desprezamos o pequeno desnível de líquido no tubo do hidrogênio em relação ao nível de água no tubo central). A temperatura também é aproximadamente constante. Supondo que todo hidrogênio gerado apareça realmente no tubo de gás podemos usar a lei dos gases (5.7) para expressar a taxa de produção de hidrogênio através da taxa de aumento de volume do gás:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{P}{RT} \dot{V}_{H_2} \quad (5.13)$$

Podemos inserir esta relação na (5.11):

⁵ *1791(Newington Butts Inglaterra) – †1867 (Hampton Court Inglaterra)

$$I = \frac{2q_{elem}}{\text{partícula de H}_2} \frac{P}{RT} \dot{V}_{\text{H}_2} \quad (5.14)$$

Desta equação obtemos o valor da carga elementar em termos das constantes (5.6), (5.8) e das grandezas mediadas no experimento I , \dot{V}_{H_2} , P , T :

$$\begin{aligned} q_{elem} &= \frac{I}{\dot{V}_{\text{H}_2}} \frac{\text{partícula de H}_2 \times RT}{2P} = \\ &= \frac{I}{\dot{V}_{\text{H}_2}} \frac{\text{partícula de H}_2}{\text{mol}} \frac{8,314472 \text{ J K}^{-1} T}{2P} = \\ &= \frac{I}{\dot{V}_{\text{H}_2}} \frac{8,314472 \text{ J K}^{-1} T}{N_A 2P} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Infelizmente nem todo hidrogênio aparece realmente como gás no tubo coletor. Uma parte escapa para a atmosfera (difundindo através da água) e uma parte fica dissolvida na água. Em consequência disso nosso valor da carga elementar vai sair um pouco maior que o valor real.