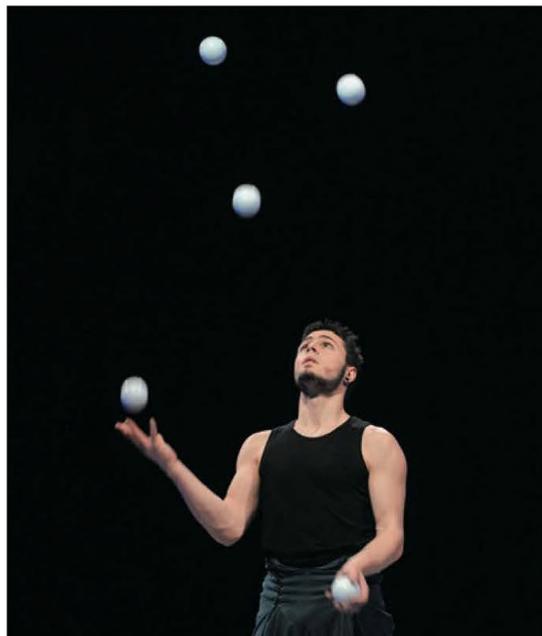


- 14.1 Conceito de equilíbrio e de constante de equilíbrio
- 14.2 Expressões para a constante de equilíbrio
- 14.3 Relação entre cinética química e equilíbrio químico
- 14.4 Que informações a constante de equilíbrio fornece?
- 14.5 Fatores que afetam o equilíbrio químico



O equilíbrio químico é um exemplo de equilíbrio dinâmico, do tipo que este malabarista está tentando alcançar aqui.

Neste capítulo

- Começamos analisando a natureza do equilíbrio e a diferença entre os equilíbrios químico e físico. Definimos a constante de equilíbrio em termos da lei da ação das massas. (14.1)
- A seguir vamos aprender a escrever a expressão da constante de equilíbrio para os equilíbrios homogêneo e heterogêneo. Veremos como expressar constantes de equilíbrio para equilíbrios múltiplos. (14.2)
- Depois examinamos a relação entre a constante de velocidade e a constante de equilíbrio de uma reação. Este exercício mostrará por que a constante de equilíbrio é uma constante e por que ela varia com a temperatura. (14.3)
- Vemos que o fato de saber a constante de equilíbrio permite prever o sentido de uma reação rumo ao equilíbrio e calcular as concentrações de equilíbrio. (14.4)
- Terminamos o capítulo com a análise dos quatro fatores que podem afetar a posição de um equilíbrio: concentração, volume ou pressão, temperatura e catalisador. Aprenderemos a usar o princípio de Le Châtelier para prever as alterações. (14.5)

O equilíbrio é um estado em que não há alterações observáveis ao longo do tempo. Quando uma determinada reação química atinge o estado de equilíbrio, as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem constantes ao longo do tempo e não há variações visíveis no sistema. No entanto, a atividade em nível molecular é grande pois as moléculas de reagente continuam a dar origem a moléculas de produto e vice-versa. Neste capítulo, vamos estudar esta situação dinâmica de equilíbrio. Discutiremos o equilíbrio de vários tipos de reações, o significado da constante de equilíbrio e a sua relação com a constante de velocidade e os fatores que podem perturbar o equilíbrio de um sistema.

14.1 Conceito de equilíbrio e de constante de equilíbrio

São poucas as reações químicas que ocorrem em um único sentido. A maior parte das reações é reversível, pelo menos até certo ponto. No início de um processo reversível, a reação dá-se no sentido da formação dos produtos. Logo que se formam algumas moléculas de produto, começa o processo inverso, isto é, começam a formar-se moléculas de reagente a partir de moléculas do produto. *Quando as velocidades da reação direta e da reação inversa forem iguais e as concentrações dos reagentes e dos produtos não variarem com o tempo, atinge-se o equilíbrio químico.*

O equilíbrio químico é um processo dinâmico. Como tal, assemelha-se ao movimento de esquiadores em uma concorrida estação de esqui, onde o número de esquiadores que sobe a montanha pelo elevador é igual ao número de esquiadores que desce a montanha. Apesar de haver uma transferência constante de esquiadores, o número de pessoas no topo e na base da montanha não varia.

Repare que um equilíbrio químico envolve diferentes substâncias, como reagentes e produtos. O equilíbrio entre duas fases da mesma substância é chamado **equilíbrio físico** porque *as variações que ocorrem são processos físicos*. A vaporização de água em um recipiente fechado a uma dada temperatura é um exemplo de equilíbrio físico. Neste caso, o número de moléculas de água que deixa a fase líquida é igual ao número de moléculas que volta para a fase líquida:



(Recorde-se do Capítulo 4 que a seta dupla significa que a reação é reversível.)

Por meio do estudo do equilíbrio físico obtemos informações úteis, por exemplo, a pressão de vapor no equilíbrio (ver Seção 11.8). No entanto, os químicos estão particularmente interessados nos processos que envolvem o equilíbrio químico, como é o caso da reação reversível que envolve o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) (Figura 14.1). O progresso da reação



pode ser facilmente controlado pois N_2O_4 é um gás incolor, enquanto NO_2 é castanho-escuro, o que, por vezes, o torna visível no ar poluído. Suponhamos que uma quantidade conhecida de N_2O_4 é injetada em um frasco em que previamente foi feito vácuo. Aparece imediatamente uma coloração castanha indicando a formação de moléculas de NO_2 . A cor intensifica-se à medida que continua a dissociação de N_2O_4 até atingir o equilíbrio. Além desse ponto, não há qualquer mudança na cor porque as concentrações tanto de N_2O_4 quanto de NO_2 se man-

➡ Animação
equilíbrio químico



Água líquida em equilíbrio com o seu vapor em um sistema fechado à temperatura ambiente.



NO_2 e N_2O_4 gasosos em equilíbrio.

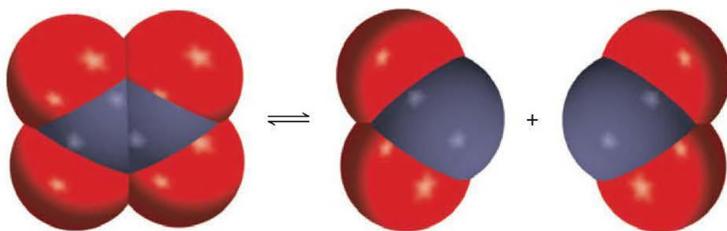


Figura 14.1 Reação reversível entre as moléculas de N_2O_4 e de NO_2 .

têm constantes. É possível criar um estado de equilíbrio ao começar com NO_2 puro. Como algumas das moléculas de NO_2 se combinam para formar N_2O_4 , a cor desvanece. Outro modo de atingir o estado de equilíbrio é partir de uma mistura de NO_2 e de N_2O_4 e controlar o sistema até que a alteração de cor deixe de ocorrer. Estes estudos demonstram que a reação anterior é de fato reversível, porque qualquer dos componentes puros (N_2O_4 ou NO_2) reage para dar o outro gás. É importante não esquecer que, no equilíbrio, as conversões de N_2O_4 a NO_2 e de NO_2 a N_2O_4 continuam a ocorrer. Não vemos uma mudança de cor porque as duas velocidades são iguais – a remoção das moléculas NO_2 ocorre tão rapidamente quanto a produção das moléculas NO_2 , e as moléculas N_2O_4 são formadas tão rapidamente quanto se dissociam. A Figura 14.2 resume estas três situações.

Constante de equilíbrio

A Tabela 14.1 mostra alguns resultados experimentais para a reação recém-descrita a 25°C . As concentrações de gás estão expressas em molaridade e podem ser calculadas a partir do número de mols dos gases presentes no início da reação e no equilíbrio e do volume do recipiente em litros. Repare que as concentrações de equilíbrio de NO_2 e de N_2O_4 variam, dependendo das concentrações iniciais. Podemos procurar relações entre $[\text{NO}_2]$ e $[\text{N}_2\text{O}_4]$ presentes no equilíbrio comparando a razão das suas concentrações. A razão mais simples, isto é, $[\text{NO}_2]/[\text{N}_2\text{O}_4]$, oferece valores dispersos. Mas se examinarmos outras relações matemáticas possíveis, verificamos que a razão $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ em equilíbrio

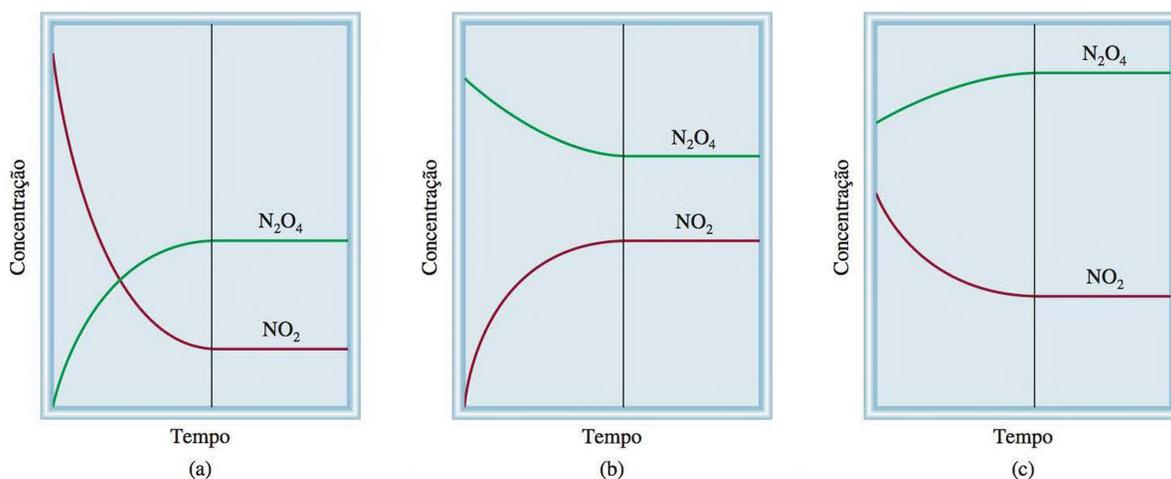


Figura 14.2 Variações das concentrações de NO_2 e de N_2O_4 com o tempo em três situações. (a) Inicialmente só está presente NO_2 . (b) Inicialmente só está presente N_2O_4 . (c) Com uma mistura inicial de NO_2 e de N_2O_4 . Em cada um dos casos, o equilíbrio estabelece-se à direita da linha vertical.

Tabela 14.1 Sistema NO₂-N₂O₄ a 25°C

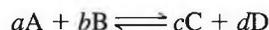
Concentrações iniciais (M)		Concentrações no equilíbrio (M)		Razão das concentrações no equilíbrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \times 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \times 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \times 10^{-3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \times 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \times 10^{-3}$

produz um valor constante médio de cerca de $4,63 \times 10^{-3}$, independentemente das concentrações iniciais presentes:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,63 \times 10^{-3} \quad (14.1)$$

onde K é uma constante. Note que o expoente 2 para [NO₂] nesta equação é igual ao coeficiente estequiométrico de NO₂ na reação reversível.

Podemos generalizar esta discussão considerando a seguinte reação em equilíbrio:



onde a , b , c e d são os coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C e D. A constante de equilíbrio da reação, a uma determinada temperatura, é

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (14.2)$$

Devem ser usadas concentrações de equilíbrio nesta equação.

onde K é a **constante de equilíbrio**. A Equação (14.2) foi formulada por dois químicos noruegueses, Cato Guldberg¹ e Peter Waage², em 1864. É a expressão matemática da **lei da ação das massas**, que estabelece que, *para uma reação reversível em equilíbrio e à temperatura constante, há uma relação constante K (a constante de equilíbrio) entre as concentrações dos reagentes e as dos produtos*. Note que, embora a concentração possa variar, desde que uma dada reação esteja em equilíbrio e a temperatura não varie, de acordo com a lei da ação das massas, o valor de K permanece constante. A validade da Equação (14.2) e da lei da ação das massas foi verificada pelo estudo de muitas reações químicas reversíveis.

A constante de equilíbrio é, então, definida por um *quociente*, cujo numerador é o produto das concentrações de equilíbrio dos *produtos*, cada uma elevada a um expoente igual ao respectivo coeficiente estequiométrico da equação balanceada. Usa-se o mesmo procedimento para as concentrações de equilíbrio dos *reagentes* para obter o denominador. O valor da constante de equilíbrio diz se uma reação de equilíbrio favorece a formação de produtos ou de reagentes. Se

¹ Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico e matemático norueguês. A pesquisa de Guldberg concentrou-se principalmente na área da termodinâmica.

² Peter Waage (1833-1900). Químico norueguês. Tal como o seu colaborador, Guldberg, a investigação de Waage concentrou-se na área da termodinâmica.

K for muito maior do que 1 (isto é, $K \gg 1$), o equilíbrio se deslocará para a direita, favorecendo a formação de produtos. Inversamente, se a constante de equilíbrio for muito menor do que 1 (isto é, $K \ll 1$), o equilíbrio se deslocará para a esquerda, favorecendo a formação de reagentes (Figura 14.3). Neste contexto, qualquer número maior que 10 é considerado muito maior do que 1, e qualquer número menor que 0,1 é muito menor que 1.

Embora o uso das palavras “reagentes” e “produtos” pareça confuso porque qualquer substância como reagente da reação direta é também produto da reação inversa, por convenção consideramos “reagentes” as substâncias que se encontram à esquerda das setas de equilíbrio e como “produtos” as que se encontram à direita.

14.2 Expressões para a constante de equilíbrio

O conceito de constante de equilíbrio é muito importante em química. Como será visto em breve, as constantes de equilíbrio são a chave para a resolução de vários problemas de estequiometria que envolvem sistemas em equilíbrio. Por exemplo, um químico industrial que pretenda maximizar o rendimento do ácido sulfúrico deve compreender as constantes de equilíbrio de todas as etapas do processo, começando pela oxidação do enxofre e finalizando com a formação do produto final. Um médico que se especializa em casos clínicos de desequilíbrio ácido-base precisa conhecer as constantes de equilíbrio dos ácidos e das bases fracas. E o conhecimento das constantes de equilíbrio das reações em fase gasosa pertinentes ajudará um químico de atmosfera a compreender melhor o processo de destruição do ozônio na estratosfera.

Ao usar as constantes de equilíbrio, devemos expressá-las em função das concentrações dos reagentes e dos produtos. A lei da ação das massas [Equação (14.2)] é a fórmula geral para determinar as concentrações de equilíbrio. No entanto, dado que as concentrações dos reagentes e dos produtos podem ser expressas em diferentes unidades e como as espécies reagentes não se encontram sempre na mesma fase, é possível haver mais de um modo de exprimir a constante de equilíbrio para a *mesma* reação. Para começar, consideramos as reações em que os reagentes e os produtos estão na mesma fase.

Equilíbrios homogêneos

O termo *equilíbrio homogêneo* aplica-se a reações em que *todas as espécies envolvidas se encontram na mesma fase*. Um exemplo de um equilíbrio homogêneo em fase gasosa é a dissociação de N_2O_4 . A constante de equilíbrio, apresentada na Equação (14.1), é

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Repare que o índice em K_c significa que nesta fórmula da constante de equilíbrio as concentrações das espécies intervenientes são expressas em mols por litro. Nas reações em fase gasosa, as concentrações dos reagentes e dos produtos também podem ser expressas em função das suas pressões parciais. A partir da Equação (5.8) verifica-se que, à temperatura constante, a pressão P de um gás está diretamente relacionada com a concentração desse gás em mol/L, isto é, $P = (n/V)RT$. Assim, para o sistema em equilíbrio



Os sinais \gg e \ll significam “muito maior” e “muito menor”, respectivamente.

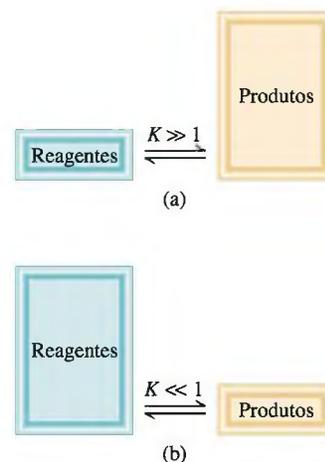


Figura 14.3 (a) Em equilíbrio, há mais produtos do que reagentes, e diz-se que o equilíbrio se desloca para a direita. (b) Na situação oposta, quando houver mais reagentes do que produtos, diz-se que o equilíbrio se desloca para a esquerda.

podemos escrever

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (14.3)$$

onde P_{NO_2} e $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ são, respectivamente, as pressões parciais (em atm) de NO_2 e N_2O_4 no equilíbrio. O índice em K_p significa que as concentrações de equilíbrio estão expressas em termos da pressão.

Em geral, K_c não é igual a K_p , pois as pressões parciais dos reagentes e dos produtos não são iguais às suas concentrações expressas em mols por litro. Podemos, no entanto, deduzir uma relação simples entre K_c e K_p . Consideremos o equilíbrio a seguir na fase gasosa:



onde a e b são os coeficientes estequiométricos. A constante de equilíbrio K_c é dada por

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

e a expressão para K_p é

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

onde P_A e P_B são as pressões parciais de A e de B. Considerando um comportamento de gás ideal,

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

onde V é o volume do recipiente em litros. Além disso,

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Substituindo estas relações na expressão de K_p , obtemos

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

Agora, tanto n_A/V como n_B/V têm unidades de mol/L e, por isso, podem ser substituídos por $[A]$ e $[B]$, de modo que

$$K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{\Delta n}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n} \quad (14.4)$$

onde

$$\Delta n = b - a$$

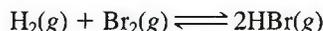
= mols de produtos no estado gasoso – mols de reagentes no estado gasoso

Como as pressões são comumente expressas em atm, a constante dos gases R é dada por $0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$ e podemos escrever a relação entre K_p e K_c como

$$K_p = K_c(0,0821T)^{\Delta n} \quad (14.5)$$

Para usar esta equação, as pressões em K_p devem estar em atm.

De modo geral, $K_p \neq K_c$ exceto no caso especial em que $\Delta n = 0$, como no equilíbrio da mistura de hidrogênio molecular, bromo molecular e brometo de hidrogênio:

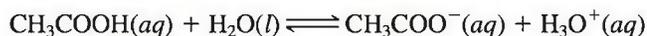


Neste caso, a Equação (14.5) pode ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} K_p &= K_c(0,0821T)^0 \\ &= K_c \end{aligned}$$

Qualquer número elevado a zero é igual a 1.

Consideramos a ionização do ácido acético (CH_3COOH) em água como outro exemplo de equilíbrio homogêneo:



A constante de equilíbrio é

$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

(Usamos a plica para a constante K_c para distingui-la da forma final da constante de equilíbrio deduzida a seguir.) Em um litro, ou em 1000 g, de água, há 1000 g/(18,02 g/mol), ou 55,5 mols, de água. Portanto, a “concentração” da água é $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$, ou $55,5 \text{ M}$ (ver p. 585). Esta é uma quantidade grande quando comparada com as concentrações de outras espécies em solução (geralmente 1 M ou menos) e podemos supor que ela não varia apreciavelmente durante uma reação. Assim, conseguimos tratar $[\text{H}_2\text{O}]$ como uma constante e reescrevemos a expressão para a constante de equilíbrio como

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

onde

$$K_c = K'_c[\text{H}_2\text{O}]$$

Constante de equilíbrio e unidades

Repare que é prática geral não incluir unidades na constante de equilíbrio. Em termodinâmica, a constante de equilíbrio é definida em termos de *atividades* em vez de concentrações. Em um sistema ideal, a atividade de uma substância é a razão da sua concentração (ou pressão parcial) para um valor padrão, que é 1 M (ou 1 atm). Este procedimento elimina todas as unidades mas não altera os valores numéricos da concentração ou pressão. Consequentemente, K não tem unidades. Esta prática será estendida ao equilíbrio ácido-base e aos equilíbrios de solubilidade nos Capítulos 15 e 16.

Os Exemplos 14.1 a 14.3 ilustram como escrever expressões para a constante de equilíbrio e calcular as constantes e as concentrações de equilíbrio.

Em sistemas não ideais, as atividades não são, em termos numéricos, exatamente iguais às concentrações. Em alguns casos, as diferenças podem ser apreciáveis. Salvo disposição em contrário, trataremos todos os sistemas como ideais.

Exemplo 14.1

Escreva as expressões de K_c e K_p , quando possível, para as seguintes reações reversíveis no equilíbrio:

- (a) $\text{HF}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$
 (b) $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$
 (c) $\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(aq) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$

Estratégia Não se esqueça dos seguintes fatos: (1) a expressão de K_p aplica-se somente a reações na fase gasosa e (2) a concentração do solvente (normalmente água) não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

Resolução (a) Como não há gases, não é possível aplicar K_p e temos apenas K_c .

$$K'_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]}$$

HF é um ácido fraco, de modo que a quantidade de água consumida na ionização do ácido é desprezível quando comparada com a quantidade total de água usada como solvente. Assim, podemos reescrever a constante de equilíbrio como

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$(b) \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

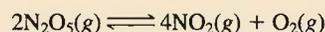
(c) A constante de equilíbrio K'_c é dada por

$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

A concentração de água não varia porque a quantidade de água produzida na reação é desprezível comparada com a quantidade de água utilizada como solvente. Assim, escrevemos a nova constante de equilíbrio como

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

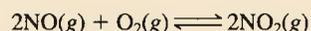
Exercício Escreva as expressões de K_c e K_p para a decomposição do pentóxido de dinitrogênio:



Problemas semelhantes: 14.7, 14.8.

Exemplo 14.2

O processo de equilíbrio a seguir foi estudado a 230°C:



As concentrações de equilíbrio das espécies que participam da reação, determinadas experimentalmente, são $[\text{NO}] = 0,0542 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0,127 \text{ M}$ e $[\text{NO}_2] = 15,5 \text{ M}$. Calcule a constante de equilíbrio (K_c) da reação a esta temperatura.

Estratégia São fornecidas as concentrações de equilíbrio. As suas unidades são mol/L, assim, calculamos a constante de equilíbrio (K_c) usando a lei da ação das massas [Equação (14.2)].

Resolução A constante de equilíbrio é dada por

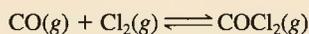
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Substituindo as concentrações, temos

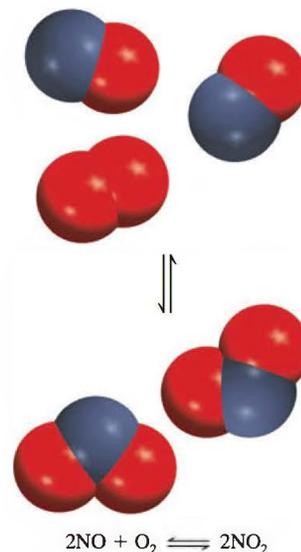
$$K_c = \frac{(15,5)^2}{(0,0542)^2(0,127)} = 6,44 \times 10^5$$

Verificação Repare que K_c é dado sem unidades. O valor elevado de K_c está de acordo com a concentração elevada do produto de reação (NO_2) em relação às concentrações dos reagentes (NO e O_2).

Exercício O cloreto de carbonila (COCl_2), também chamado de fosgênio, foi usado na Primeira Guerra Mundial como gás venenoso. As concentrações de equilíbrio para a reação entre o monóxido de carbono e o cloro molecular para formar cloreto de carbonila



a 74°C são $[\text{CO}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0,054 \text{ M}$ e $[\text{COCl}_2] = 0,14 \text{ M}$. Calcule a constante de equilíbrio (K_c).



Problema semelhante: 14.16.

Exemplo 14.3

A constante de equilíbrio K_p para a decomposição do pentacloreto de fósforo em tricloreto de fósforo e cloro molecular



é 1,05 a 250°C . Se as pressões parciais de PCl_5 e PCl_3 no equilíbrio forem 0,875 atm e 0,463 atm, respectivamente, qual é a pressão parcial de Cl_2 no equilíbrio a 250°C ?

Estratégia As concentrações dos gases envolvidos na reação são dadas em atm, assim, exprimimos a constante de equilíbrio em K_p . A partir do valor conhecido para K_p e das pressões de equilíbrio de PCl_3 e de PCl_5 , conseguimos obter P_{Cl_2} .

Resolução Primeiro escrevemos K_p em função das pressões parciais das espécies envolvidas na reação.

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

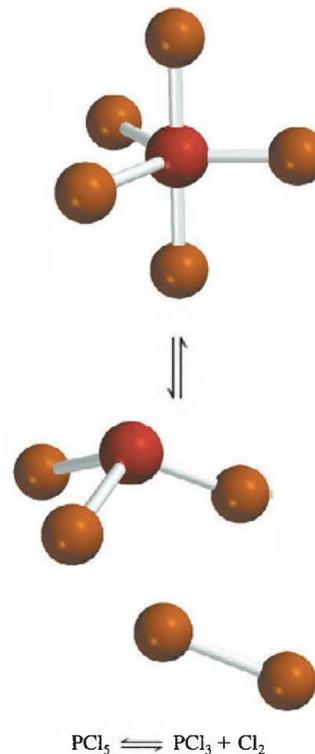
Conhecendo as pressões parciais, escrevemos

$$1,05 = \frac{(0,463)(P_{\text{Cl}_2})}{(0,875)}$$

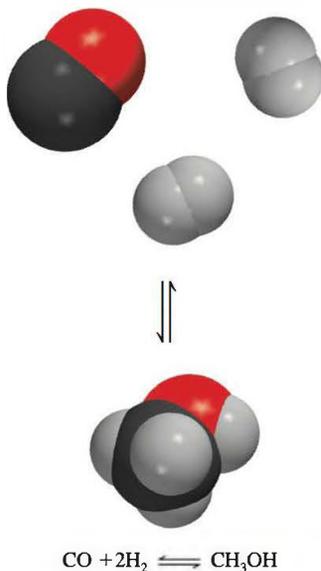
ou

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(1,05)(0,875)}{(0,463)} = 1,98 \text{ atm}$$

(Continua)



Problema semelhante: 14.19.



Problemas semelhantes: 14.17, 14.18.

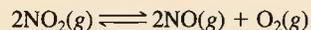


O mineral calcita é constituído por carbonato de cálcio, tal como o giz e o mármore.

(Continuação)

Verificação Repare que P_{Cl_2} se encontra em atm.

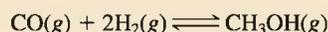
Exercício A constante de equilíbrio K_P da reação



é 158 a 1000 K. Calcule P_{O_2} se $P_{\text{NO}_2} = 0,400$ atm e $P_{\text{NO}} = 0,270$ atm.

Exemplo 14.4

O metanol (CH_3OH) é fabricado industrialmente pela reação



A constante de equilíbrio (K_c) da reação é 10,5 a 220°C. Qual é o valor de K_P a esta temperatura?

Estratégia A relação entre K_c e K_P é dada pela Equação (14.5). Qual é a variação no número de mols dos gases do reagente para o produto de reação? Lembre-se de que

$$\Delta n = \text{mols dos produtos gasosos} - \text{mols dos reagentes gasosos}$$

Que unidade de temperatura deve ser usada?

Resolução A relação entre K_c e K_P é

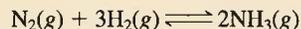
$$K_P = K_c(0,0821T)^{\Delta n}$$

Uma vez que $T = 273 + 220 = 493$ K e $\Delta n = 1 - 3 = -2$, temos

$$\begin{aligned} K_P &= (10,5)(0,0821 \times 493)^{-2} \\ &= 6,41 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Verificação Repare que tanto K_P como K_c são tratados como quantidades adimensionais. Este exemplo mostra que podemos obter valores muito diferentes para a constante de equilíbrio da mesma reação, dependendo se expressamos as concentrações em mols por litro ou em atmosferas.

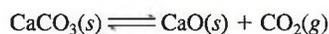
Exercício Para a reação



K_P é $4,3 \times 10^{-4}$ a 375°C. Calcule K_c para esta reação.

Equilíbrios heterogêneos

Como era de se esperar, um **equilíbrio heterogêneo** resulta de uma *reação reversível envolvendo reagentes e produtos em fases diferentes*. Por exemplo, quando se aquece carbonato de cálcio em um recipiente fechado, atinge-se o seguinte equilíbrio:



Os dois sólidos e o gás constituem três fases distintas. No equilíbrio, poderíamos escrever a constante de equilíbrio como

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (14.6)$$

(Novamente, a plica em K'_c é usada para distinguir esta constante da forma final da constante de equilíbrio derivada a seguir.) Contudo, a “concentração” de um sólido, tal como a sua densidade, é uma propriedade intensiva, isto é, não depende da quantidade de substância presente. Por exemplo, a “concentração molar” do cobre a 20°C (densidade: 8,96 g/cm³) é a mesma quer se tenha um grama ou uma tonelada de metal:

$$[\text{Cu}] = \frac{8,96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63,55 \text{ g}} = 0,141 \text{ mol/cm}^3 = 141 \text{ mol/L}$$

Por esta razão, os termos $[\text{CaCO}_3]$ e $[\text{CaO}]$ são constantes e podem ser combinados com a constante de equilíbrio. Podemos simplificar a Equação (14.6) escrevendo

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2] \quad (14.7)$$

onde K_c , a constante de equilíbrio “nova”, é expressa convenientemente em função de uma única concentração, a de CO_2 . Note que o valor de K_c não depende das quantidades de CaCO_3 e CaO , desde que estas substâncias estejam presentes no equilíbrio (Figura 14.4).

A situação torna-se mais simples se substituirmos as concentrações pelas atividades. Em termodinâmica, a atividade de um sólido puro é 1. Assim, os termos de concentração de CaCO_3 e de CaO são ambos iguais a uma unidade e, a partir da equação anterior do equilíbrio, podemos escrever imediatamente $K_c = [\text{CO}_2]$. Do mesmo modo, a atividade de um líquido puro também é 1. Assim, se um reagente ou um produto for um líquido, podemos omiti-lo na expressão da constante de equilíbrio.

Alternativamente, podemos expressar a constante de equilíbrio como

$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad (14.8)$$

Neste caso, a constante de equilíbrio é numericamente igual à pressão de CO_2 , uma quantidade facilmente mensurável.

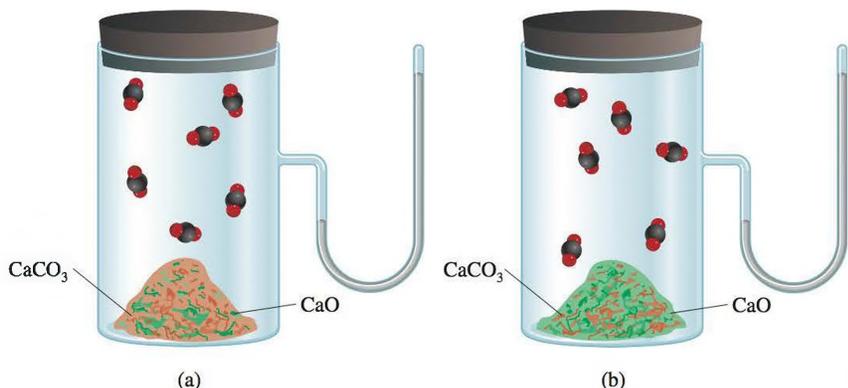
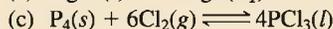
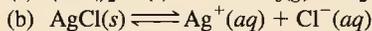
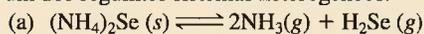


Figura 14.4 A pressão de CO_2 no equilíbrio é a mesma em (a) e em (b) na mesma temperatura, independentemente das quantidades de CaCO_3 e CaO presentes.

Exemplo 14.5

Escreva a expressão da constante de equilíbrio K_c , e K_p quando possível, para cada um dos seguintes sistemas heterogêneos:



Estratégia Omitimos quaisquer sólidos ou líquidos puros na expressão da constante de equilíbrio porque as suas atividades são unitárias.

Solução (a) Como $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ é um sólido, a constante de equilíbrio K_c é dada por

$$K_c = [\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{Se}]$$

Como alternativa, podemos exprimir a constante de equilíbrio K_p em função das pressões parciais de NH_3 e H_2Se :

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{Se}}$$

(b) Neste caso, AgCl é um sólido e, por isso, a constante de equilíbrio é dada por

$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Como não há gases, não existe expressão K_p .

(c) Verificamos que P_4 é um sólido e PCl_3 é um líquido, por isso, são omitidos da expressão da constante de equilíbrio. Assim, K_c é dado por:

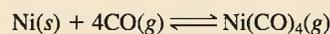
$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6}$$

Como alternativa, podemos exprimir a constante de equilíbrio em função da pressão de Cl_2 :

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}^6}$$

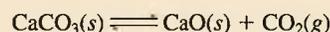
Problema semelhante: 14.8.

Exercício Escreva as expressões para a constante de equilíbrio K_c e K_p para a formação de tetracarbonil níquel, utilizado para separar níquel de outras impurezas:



Exemplo 14.6

Considere o seguinte equilíbrio heterogêneo:



A 800°C , a pressão de CO_2 é $0,236$ atm. Para a reação a esta temperatura, calcule (a) K_p e (b) K_c .

Estratégia Lembre-se de que os sólidos puros não aparecem na expressão da constante de equilíbrio. A relação entre K_p e K_c é dada pela Equação (14.5).

Resolução (a) Usando a Equação (14.8), escrevemos

$$\begin{aligned} K_p &= P_{\text{CO}_2} \\ &= 0,236 \end{aligned}$$

(b) Da Equação (14.5), sabemos que

$$K_p = K_c(0,0821 T)^{\Delta n}$$

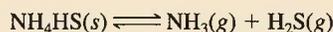
Neste caso, $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$ e $\Delta n = 1$, portanto, substituímos estes valores na equação e obtemos

$$0,236 = K_c(0,0821 \times 1073)$$

$$K_c = 2,68 \times 10^{-3}$$

Problema semelhante: 14.22.

Exercício Considere o equilíbrio a seguir a 395 K:



A pressão parcial de cada gás é 0,265 atm. Calcule K_p e K_c para a reação.

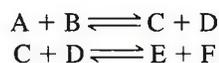
Revisão de conceitos

Em quais das seguintes reações K_c é igual a K_p ?

- (a) $4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$
 (b) $2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
 (c) $\text{PCl}_3(g) + 3\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons 3\text{HCl}(g) + \text{P}(\text{NH}_2)_3(g)$

Equilíbrios múltiplos

As reações que consideramos até agora são todas relativamente simples. Uma situação mais complicada é quando as moléculas dos produtos em um sistema em equilíbrio estão envolvidas em um segundo processo de equilíbrio:



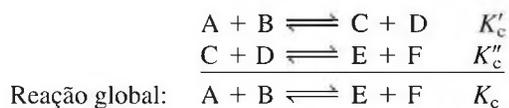
Os produtos formados na primeira reação, C e D, reagem posteriormente originando os produtos E e F. No equilíbrio, podemos escrever duas constantes de equilíbrio distintas:

$$K'_c = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

e

$$K''_c = \frac{[\text{E}][\text{F}]}{[\text{C}][\text{D}]}$$

A reação global é dada pela soma das duas reações



e a constante de equilíbrio K_c para a reação global é

$$K_c = \frac{[\text{E}][\text{F}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

A expressão obtida é igual à que resulta do produto das expressões de K'_c e K''_c :

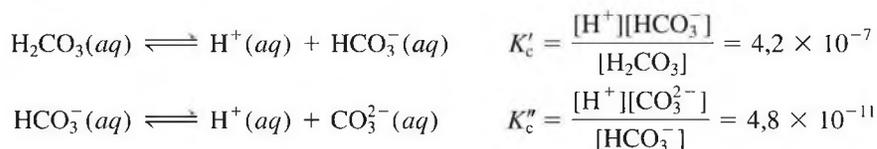
$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Portanto,

$$K_c = K'_c K''_c \quad (14.9)$$

Podemos fazer agora uma afirmação importante acerca dos equilíbrios múltiplos: *se uma reação puder ser expressa como a soma de duas ou mais reações, a constante de equilíbrio da reação global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reações individuais.*

Entre os muitos exemplos de equilíbrios múltiplos conhecidos está a ionização dos ácidos dipróticos em solução aquosa. As constantes de equilíbrio a seguir foram determinadas para o ácido carbônico (H_2CO_3) a 25°C :



A reação global é a soma destas duas reações



e a constante de equilíbrio correspondente é dada por

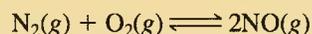
$$K_c = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Usando a Equação (14.9), obtemos

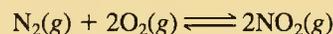
$$\begin{aligned} K_c &= K'_c K''_c \\ &= (4,2 \times 10^{-7})(4,8 \times 10^{-11}) \\ &= 2,0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

Revisão de conceitos

É dada a constante de equilíbrio da reação



Suponha que você deseja calcular a constante de equilíbrio da reação



Que valor adicional de constante de equilíbrio (de outra reação) você precisa para fazer este cálculo? Pressuponha que todos os equilíbrios são estudados à mesma temperatura.

Forma de K e equação de equilíbrio

Antes de concluir esta seção, devemos analisar duas regras importantes sobre como escrever constantes de equilíbrio:

1. Quando a equação da reação reversível for escrita no sentido oposto, a constante de equilíbrio é o inverso da constante de equilíbrio original. Assim, se escrevermos o equilíbrio de $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ como

O inverso de x é $1/x$.



então, a 25°C

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,63 \times 10^{-3}$$

Contudo, também podemos representar o equilíbrio como

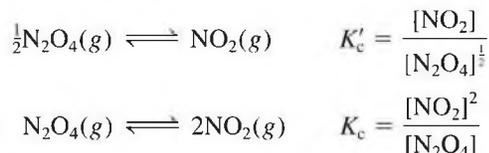


e a constante de equilíbrio é agora dada por

$$K'_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4,63 \times 10^{-3}} = 216$$

Como se vê, $K_c = 1/K'_c$ ou $K_c K'_c = 1,00$. Tanto K_c como K'_c são constantes de equilíbrio válidas, mas não tem qualquer significado dizer que a constante de equilíbrio do sistema $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ é $4,63 \times 10^{-3}$, ou 216, a não ser que especifiquemos como está escrita a equação de equilíbrio.

2. O valor de K depende também da forma como se acertou a equação de equilíbrio. Consideramos a seguir duas maneiras de escrever o mesmo equilíbrio:



Observando os expoentes vemos que $K'_c = \sqrt{K_c}$. A partir da Tabela 14.1, sabemos que $K_c = 4,63 \times 10^{-3}$; por conseguinte, $K'_c = 0,0680$.

De acordo com a lei da ação das massas, cada concentração na expressão da constante de equilíbrio é elevada a um expoente igual ao seu coeficiente estequiométrico. Assim, se multiplicarmos uma equação química por dois, a constante de equilíbrio correspondente será o quadrado do valor original; se multiplicarmos a equação por três, a constante de equilíbrio será o cubo do valor original, e assim por diante. O exemplo de $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ ilustra uma vez mais a necessidade de escrever a equação química quando nos referimos ao valor numérico da constante de equilíbrio.

O Exemplo 14.7 trata da relação entre constantes de equilíbrio de equações que descrevem a mesma reação, mas que são balanceadas de forma diferente.

Exemplo 14.7

A reação de produção da amônia pode ser escrita de várias formas:

- (a) $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$
 (b) $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$
 (c) $\frac{1}{3}\text{N}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{NH}_3(g)$

(Continua)

(Continuação)

Escreva a expressão da constante de equilíbrio relativa a cada uma das formas. (Exprima as concentrações das espécies reagentes em mol/L.)

(d) Como as constantes de equilíbrio se relacionam entre si?

Estratégia São dadas três equações diferentes para o mesmo sistema reacional. Lembre que a expressão da constante de equilíbrio depende de como a equação é acertada, isto é, dos coeficientes estequiométricos usados na equação.

Resolução

$$(a) K_a = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$(b) K_b = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$(c) K_c = \frac{[\text{NH}_3]^{\frac{2}{3}}}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{3}}[\text{H}_2]}$$

$$(d) K_a = K_b^2$$

$$K_a = K_c^3$$

$$K_b^2 = K_c^3 \quad \text{ou} \quad K_b = K_c^{\frac{3}{2}}$$

Problema semelhante: 14.20.

Exercício Escreva a expressão da constante de equilíbrio (K_c) relativa a cada uma das reações seguintes e mostre como elas estão relacionadas entre si: (a) $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$, (b) $\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{O}_3(g)$.

Revisão de conceitos

A partir da seguinte expressão de constante de equilíbrio, escreva uma equação química balanceada para a reação na fase gasosa.

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{NO}_2]^2[\text{H}_2]^7}$$

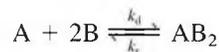
Resumo das regras para escrever as expressões da constante de equilíbrio

1. Na fase condensada, as concentrações das espécies reagentes são expressas em mol/L; em fase gasosa, as concentrações podem ser expressas em mol/L ou em atm. K_c relaciona-se com K_p por uma equação simples [Equação (14.5)].
2. As concentrações de sólidos puros, líquidos puros (em equilíbrios heterogêneos) e solventes (em equilíbrios homogêneos) não aparecem nas expressões da constante de equilíbrio.
3. A constante de equilíbrio (K_c ou K_p) é tratada como uma quantidade adimensional.
4. Ao atribuir um valor à constante de equilíbrio, devemos especificar a respectiva equação química balanceada e a temperatura.
5. Se a reação puder ser expressa como a soma de duas ou mais reações, a constante de equilíbrio da reação global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reações individuais.

14.3 Relação entre cinética química e equilíbrio químico

Vimos que K , definido na Equação (14.2), é constante a uma dada temperatura, independentemente de variações nas concentrações individuais no equilíbrio (rever Tabela 14.1). Se considerarmos a cinética das reações químicas, podemos perceber a razão deste comportamento e, ao mesmo tempo, aprofundar o nosso conhecimento sobre o processo de equilíbrio.

Suponhamos que a seguinte reação reversível ocorra segundo um mecanismo que consiste em uma *etapa elementar*, quer no sentido direto quer no sentido inverso:



A velocidade da reação direta é dada por

$$\text{velocidade}_d = k_d[A][B]^2$$

e a velocidade da reação inversa por

$$\text{velocidade}_i = k_i[AB_2]$$

onde k_d e k_i são as constantes de velocidade das reações direta e inversa, respectivamente. No equilíbrio, quando não há variações macroscópicas ao longo do tempo, as duas velocidades devem ser iguais:

$$\text{velocidade}_d = \text{velocidade}_i$$

ou

$$\begin{aligned} k_d[A][B]^2 &= k_i[AB_2] \\ \frac{k_d}{k_i} &= \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} \end{aligned}$$

Dado que k_d e k_i são constantes a uma dada temperatura, a sua razão também é uma constante, que é igual à constante de equilíbrio K_c .

$$\frac{k_d}{k_i} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Por isso, K_c é sempre uma constante, independentemente das concentrações das espécies presentes no equilíbrio, porque é sempre igual a k_d/k_i , o quociente entre duas quantidades que, por sua vez, são constantes a uma dada temperatura. Como as constantes de velocidade são dependentes da temperatura [ver Equação (13.11)], a constante de equilíbrio também deve variar com a temperatura.

Suponhamos, agora, que a mesma reação tenha um mecanismo com mais de uma etapa elementar. Considere que o mecanismo ocorre nas duas etapas seguintes:



Este é um exemplo de equilíbrio múltiplo, discutido na Seção 14.2. Escrevemos as expressões para as constantes de equilíbrio:

$$K' = \frac{k'_d}{k'_i} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \quad (14.10)$$

Para rever os mecanismos de reação, veja a Seção 13.5.

$$K'' = \frac{k_d''}{k_i''} = \frac{[AB_2]}{[A][B_2]} \quad (14.11)$$

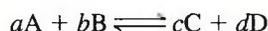
Multiplicando a Equação (14.10) pela Equação (14.11), obtemos

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Para a reação global, escrevemos

$$K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

Como tanto K' quanto K'' são constantes, K_c também é uma constante. Este resultado pode ser generalizado para a reação



Independentemente de o mecanismo desta reação ter apenas uma etapa ou diversas etapas, podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio de acordo com a lei da ação das massas mostrada na Equação (14.2):

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Em resumo, vimos que, do ponto de vista da cinética química, a constante de equilíbrio de uma reação pode ser expressa como a razão das constantes de velocidade das reações direta e inversa. Esta análise explica por que a constante de equilíbrio é uma constante e por que o seu valor varia com a temperatura.

Revisão de conceitos

A constante de equilíbrio (K_c) da reação $A \rightleftharpoons B + C$ é $4,8 \times 10^{-2}$ a 80°C . Se a constante de velocidade da reação direta for $3,2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, calcule a constante de velocidade da reação inversa.

14.4 Que informações a constante de equilíbrio fornece?

Vimos anteriormente que é possível calcular a constante de equilíbrio a partir das concentrações no equilíbrio. Uma vez conhecido o valor da constante de equilíbrio, usamos a Equação (14.2) para calcular as concentrações no equilíbrio desconhecidas – não esquecendo que a constante de equilíbrio só é constante se a temperatura não variar. Em geral, a constante de equilíbrio ajuda a prever o sentido em que prosseguirá a reação da mistura reacional até atingir o equilíbrio e a calcular as concentrações dos reagentes e dos produtos logo que o equilíbrio tenha sido atingido. Os diferentes aspectos da utilização da constante de equilíbrio serão abordados nesta seção.

Previsão do sentido de uma reação

A constante de equilíbrio K_c para a formação do iodeto de hidrogênio a partir do hidrogênio molecular e do iodo molecular na fase gasosa

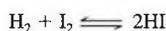
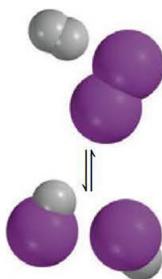
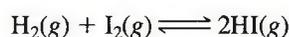




Figura 14.5 O sentido de uma reação reversível até atingir o equilíbrio depende dos valores relativos de Q_c e K_c . Repare que K_c é uma constante a uma dada temperatura, mas Q_c varia de acordo com as quantidades relativas presentes de reagentes e de produtos.

é 54,3 a 430°C. Suponhamos que, em um certo experimento, colocamos em um recipiente com a capacidade de 1,00 L, 0,243 mol de H_2 , 0,146 mol de I_2 e 1,98 mol de HI a 430°C. O sentido da reação predominante será o da formação de mais H_2 e I_2 ou o da formação de mais HI? Utilizando as concentrações iniciais na expressão da constante de equilíbrio, escrevemos

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1,98)^2}{(0,243)(0,146)} = 111$$

onde o índice 0 indica concentrações iniciais (antes de se atingir o equilíbrio). Como o quociente $[HI]_0^2/[H_2]_0[I_2]_0$ é maior do que K_c , este sistema não está em equilíbrio.

Para as reações que não atingiram o equilíbrio, como a formação do HI considerada anteriormente, obtemos o **quociente de reação (Q_c)**, em vez da constante de equilíbrio, *substituindo as concentrações iniciais na expressão da constante de equilíbrio*. Para determinar o sentido em que a reação prosseguirá até atingir o equilíbrio, devemos comparar os valores de Q_c e de K_c . Podem ocorrer três situações:

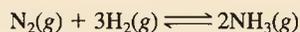
- $Q_c < K_c$ A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e dos reagentes é muito pequena. Para atingir o equilíbrio, os reagentes têm de ser convertidos em produtos. O sistema evolui da esquerda para a direita (consumindo reagentes, formando produtos) até atingir o equilíbrio.
- $Q_c = K_c$ As concentrações iniciais são as concentrações de equilíbrio. O sistema está em equilíbrio.
- $Q_c > K_c$ A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e dos reagentes é muito grande. Para atingir o equilíbrio, os produtos têm de ser convertidos em reagentes. O sistema evolui da direita para a esquerda (consumindo produtos, formando reagentes) até atingir o equilíbrio.

A Figura 14.5 mostra a comparação entre K_c e Q_c .

O Exemplo 14.8 mostra como o valor de Q_c permite determinar o sentido de evolução da reação até atingir o equilíbrio.

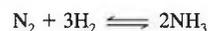
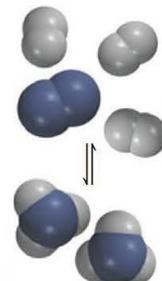
Exemplo 14.8

No início de uma reação, há 0,249 mol de N_2 , $3,21 \times 10^{-2}$ mols de H_2 e $6,42 \times 10^{-4}$ mols de NH_3 em um recipiente reacional com a capacidade de 3,50 L e à temperatura de 375°C. Se a constante de equilíbrio (K_c) da reação



(Continua)

Não se esqueça de que o método para calcular Q é o mesmo que o utilizado para K , com a exceção de que são usadas concentrações que não estão em equilíbrio.



(Continuação)

é 1,2 a esta temperatura, diga se o sistema está em equilíbrio. Se não estiver, preveja em que sentido evoluirá a reação.

Estratégia São dadas as quantidades iniciais dos gases (em mols) em um recipiente de capacidade conhecida (em litros), então podemos calcular as suas concentrações molares e, assim, o quociente de reação (Q_c). Como a comparação de Q_c com K_c permite determinar se o sistema está ou não no equilíbrio e em que sentido a reação prosseguirá até atingir o equilíbrio?

Resolução As concentrações iniciais das espécies presentes na reação são

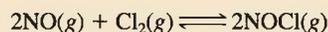
$$\begin{aligned} [\text{N}_2]_0 &= \frac{0,249 \text{ mol}}{3,50 \text{ L}} = 0,0711 \text{ M} \\ [\text{H}_2]_0 &= \frac{3,21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3,50 \text{ L}} = 9,17 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{NH}_3]_0 &= \frac{6,42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3,50 \text{ L}} = 1,83 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Em seguida escrevemos

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} = \frac{(1,83 \times 10^{-4})^2}{(0,0711)(9,17 \times 10^{-3})^3} = 0,611$$

Como Q_c é menor do que K_c (1,2), o sistema não está em equilíbrio. O resultado será um aumento da concentração de NH_3 e uma diminuição das concentrações de N_2 e H_2 . Isto é, a reação vai evoluir da esquerda para a direita até atingir o equilíbrio.

Exercício A constante de equilíbrio (K_c) para a formação de cloreto de nitrosila, um composto amarelo-alaranjado, a partir de óxido nítrico e cloro molecular

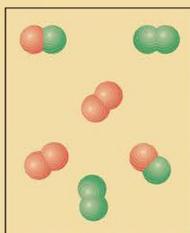


é $6,5 \times 10^4$ a 35°C . Em um dado experimento, misturam-se em um frasco (com a capacidade de 2,0 L) $2,0 \times 10^{-2}$ mols de NO , $8,3 \times 10^{-3}$ mols de Cl_2 e 6,8 mols de NOCl . Em que sentido o sistema evolui até atingir o equilíbrio?

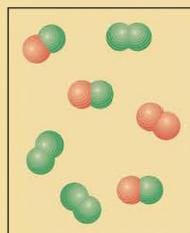
Problemas semelhantes: 14.39, 14.40.

Revisão de conceitos

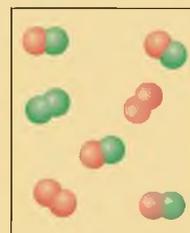
A constante de equilíbrio (K_c) da reação $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$ é 3 a uma dada temperatura. Qual dos diagramas apresentados corresponde à reação em equilíbrio? Para as misturas que não estiverem em equilíbrio, a reação predominante se deslocará no sentido direto ou no sentido inverso para alcançar o equilíbrio?



(a)



(b)



(c)

Cálculo das concentrações de equilíbrio

Se conhecermos a constante de equilíbrio de uma dada reação, podemos calcular as concentrações da mistura no equilíbrio a partir das concentrações iniciais. Frequentemente, só são dadas as concentrações iniciais dos reagentes. Consideremos o seguinte sistema que envolve dois compostos orgânicos, *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno, em um solvente hidrocarboneto apolar (Figura 14.6):



A constante de equilíbrio (K_c) para este sistema é 24,0 a 200°C. Suponhamos que inicialmente só esteja presente *cis*-estilbeno em uma concentração de 0,850 mol/L. Como calcular as concentrações de *cis*- e *trans*-estilbeno no equilíbrio? A partir da estequiometria da reação, vemos que, a cada mol de *cis*-estilbeno convertido, se forma um mol de *trans*-estilbeno. Seja x a concentração de *trans*-estilbeno no equilíbrio em mol/L, então a concentração de *cis*-estilbeno no equilíbrio deve ser $(0,850 - x)$ mol/L. É útil resumir as variações na concentração como segue:

	<i>cis</i> -estilbeno	\rightleftharpoons	<i>trans</i> -estilbeno
Inicial (M):	0,850		0
Varição (M):	$-x$		$+x$
Equilíbrio (M):	$(0,850 - x)$		x

Uma variação positiva (+) representa um aumento e uma variação negativa (-) indica uma diminuição da concentração no equilíbrio. Em seguida escrevemos a expressão da constante de equilíbrio

$$K_c = \frac{[\textit{trans}\text{-estilbeno}]}{[\textit{cis}\text{-estilbeno}]}$$

$$24,0 = \frac{x}{0,850 - x}$$

$$x = 0,816 \text{ M}$$

Depois de resolver x , calculamos as concentrações de *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno no equilíbrio da seguinte forma:

$$[\textit{trans}\text{-estilbeno}] = (0,850 - 0,816) \text{ M} = 0,034$$

$$[\textit{cis}\text{-estilbeno}] = 0,816 \text{ M}$$

Para testar os resultados, usamos as concentrações de equilíbrio para calcular K_c .

Em seguida, resumimos o procedimento adotado para resolver problemas de constantes de equilíbrio:

1. Expresse as concentrações de todas as espécies no equilíbrio em função das concentrações iniciais e de uma única incógnita x , que representa a variação na concentração.
2. Escreva a expressão da constante de equilíbrio em função das concentrações no equilíbrio. Conhecendo o valor da constante de equilíbrio, resolva x .
3. Depois de resolver x , calcule as concentrações de todas as espécies no equilíbrio.

Os Exemplos 14.9 e 14.10 ilustram a aplicação deste procedimento.

Exemplo 14.9

Introduziu-se em um recipiente de aço inox com capacidade de 1 L uma mistura de 0,500 mol de H_2 e 0,500 mol de I_2 à temperatura de 430°C. A constante de equilíbrio K_c da reação $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ é 54,3 a esta temperatura. Calcule as concentrações de H_2 , I_2 e HI no equilíbrio.

(Continua)

Este processo de determinação das concentrações de equilíbrio é muitas vezes chamado de método de ICE, o acrônimo em inglês para "Initial" (Inicial), "Change" (Variação) e "Equilibrium" (Equilíbrio).

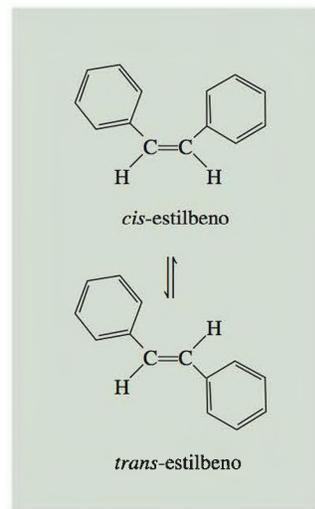


Figura 14.6 Reação de equilíbrio entre *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno. Repare que ambas as moléculas têm a mesma fórmula molecular ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$) e o mesmo tipo de ligações. Porém, no *cis*-estilbeno, os anéis de benzeno estão do mesmo lado da ligação $\text{C}=\text{C}$ e os átomos de H estão do outro lado, enquanto no *trans*-estilbeno os anéis de benzeno (e os átomos de H) estão em lados opostos relativamente à ligação $\text{C}=\text{C}$. Estes compostos têm pontos de fusão e momentos de dipolo diferentes.

(Continuação)

Estratégia São dadas as quantidades iniciais dos gases (em mols) em um recipiente de volume conhecido (em litros), então podemos calcular as suas concentrações molares. Inicialmente, como não há HI, o sistema não poderia estar em equilíbrio. Portanto, algum H_2 reagiria com a mesma quantidade de I_2 (por quê?) para formar HI até estabelecer o equilíbrio.

Resolução Seguimos o procedimento anterior para calcular as concentrações de equilíbrio.

Etapa 1: De acordo com a estequiometria da reação, 1 mol de H_2 reage com 1 mol de I_2 para dar 2 mols de HI. Seja x o decréscimo na concentração (mol/L) de H_2 e de I_2 no equilíbrio. Então a concentração de HI no equilíbrio deve ser $2x$. A seguir apresentamos resumidamente as variações nas concentrações:

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	$2HI$
Inicial (M):	0,500		0,500		0,000
Varição (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilíbrio (M):	$(0,500 - x)$		$(0,500 - x)$		$2x$

Etapa 2: A constante de equilíbrio é dada por

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Substituindo, obtemos

$$54,3 = \frac{(2x)^2}{(0,500 - x)(0,500 - x)}$$

Determinando a raiz quadrada de ambos os membros da equação, obtemos

$$7,37 = \frac{2x}{0,500 - x}$$

$$x = 0,393 \text{ M}$$

Etapa 3: No equilíbrio, as concentrações são

$$[H_2] = (0,500 - 0,393) \text{ M} = 0,107 \text{ M}$$

$$[I_2] = (0,500 - 0,393) \text{ M} = 0,107 \text{ M}$$

$$[HI] = 2 \times 0,393 \text{ M} = 0,786 \text{ M}$$

Verificação Você pode confirmar as suas respostas calculando K_c a partir das concentrações no equilíbrio. Recorde-se de que K_c é a constante para uma dada reação a uma certa temperatura.

Exercício Considere a reação do Exemplo 14.9. Começando com uma concentração de $0,040 \text{ M}$ para HI, calcule as concentrações de HI, H_2 e I_2 no equilíbrio.

Problema semelhante: 14.48.

Exemplo 14.10

Para a mesma reação e à mesma temperatura que no Exemplo 14.9, suponha que as concentrações iniciais de H_2 , I_2 e HI são $0,00623 \text{ M}$, $0,00414 \text{ M}$ e $0,0224 \text{ M}$, respectivamente. Calcule as concentrações destas espécies no equilíbrio.

Estratégia Podemos calcular o quociente de reação (Q_c) com as concentrações iniciais para ver se o sistema está em equilíbrio ou não e em que sentido a reação prosseguirá até alcançar o equilíbrio. Uma comparação de Q_c com K_c permite também

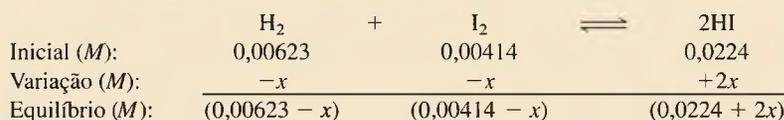
determinar se haverá um decréscimo em H_2 e I_2 ou em HI à medida que o equilíbrio é estabelecido.

Resolução Primeiro calculamos Q_c como segue:

$$Q_c = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0,0224)^2}{(0,00623)(0,00414)} = 19,5$$

Dado que Q_c (19,5) é menor do que K_c (54,3), concluímos que a reação prosseguirá da esquerda para a direita até que o equilíbrio seja atingido (ver Figura 14.4); isto é, haverá um decréscimo nas concentrações de H_2 e I_2 e um acréscimo na de HI.

Etapa 1: Consideremos x o decréscimo nas concentrações (mol/L) de H_2 e I_2 até atingir o equilíbrio. Com base na estequiometria da reação, é fácil ver que o aumento da concentração de HI deve ser $2x$. Em seguida escrevemos



Etapa 2: A constante de equilíbrio é

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Substituindo, obtemos

$$54,3 = \frac{(0,0224 + 2x)^2}{(0,00623 - x)(0,00414 - x)}$$

Não é possível resolver esta equação pelo método da raiz quadrada, pois as concentrações iniciais de $[H_2]$ e $[I_2]$ são diferentes. Em vez disso, aplicamos a propriedade distributiva

$$54,3(2,58 \times 10^{-5} - 0,0104x + x^2) = 5,02 \times 10^{-4} + 0,0896x + 4x^2$$

Agrupando os termos, obtemos

$$50,3x^2 - 0,654x + 8,98 \times 10^{-4} = 0$$

Esta é uma equação de segundo grau da forma $ax^2 + bx + c = 0$. A solução para uma equação quadrática (ver Apêndice 4) é

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Neste caso, temos $a = 50,3$, $b = -0,654$ e $c = 8,98 \times 10^{-4}$, de modo que

$$x = \frac{0,654 \pm \sqrt{(-0,654)^2 - 4(50,3)(8,98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50,3}$$

$$x = 0,0114 M \quad \text{ou} \quad x = 0,00156 M$$

A primeira solução é fisicamente impossível, dado que as quantidades de H_2 e I_2 que teriam reagido seriam maiores do que as presentes inicialmente. A segunda solução dá a resposta correta. Repare que, ao resolver equações de segundo grau deste tipo, uma resposta é sempre fisicamente impossível, por isso a escolha do valor de x é fácil.

(Continua)

(Continuação)

Etapa 3: As concentrações no equilíbrio são

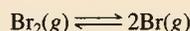
$$[\text{H}_2] = (0,00623 - 0,00156) \text{ M} = 0,00467 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = (0,00414 - 0,00156) \text{ M} = 0,00258 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = (0,0224 + 2 \times 0,00156) \text{ M} = 0,0255 \text{ M}$$

Verificação Você pode verificar as respostas por meio do cálculo de K_c usando as concentrações de equilíbrio. Recorde que K_c é uma constante para uma dada reação a uma certa temperatura.

Exercício A constante de equilíbrio (K_c) para a reação



é $1,1 \times 10^{-3}$ a 1280°C . Calcule as concentrações das espécies no equilíbrio quando as suas concentrações iniciais forem $[\text{Br}_2] = 6,3 \times 10^{-2} \text{ M}$ e $[\text{Br}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Problema semelhante: 14.90.

Os Exemplos 14.9 e 14.10 mostram que podemos calcular as concentrações de todas as espécies reagentes no equilíbrio se conhecermos a constante de equilíbrio e as concentrações iniciais. Estas informações são muito importantes para a estimativa do rendimento da reação. Por exemplo, se a reação entre H_2 e I_2 para formar HI fosse completa, o número de mols de HI formado no Exemplo 14.9 seria $2 \times 0,500$ mol, ou 1,00 mol. Contudo, devido à existência do equilíbrio, a quantidade de HI formado não pode ser superior a $2 \times 0,393$ mol, ou 0,786 mol, o que corresponde a um rendimento de 78,6%.

14.5 Fatores que afetam o equilíbrio químico

O equilíbrio químico resulta de um balanço entre as reações direta e inversa. Na maioria dos casos, este equilíbrio é um tanto sensível. Variações nas condições experimentais podem perturbar o equilíbrio e deslocar sua posição, dando origem a uma maior ou menor quantidade do produto desejado. Quando se diz que a posição do equilíbrio se desloca para a direita, por exemplo, isso significa que a reação que ocorre é da esquerda para a direita. As variáveis que podem ser controladas experimentalmente são concentração, pressão, volume e temperatura. Vamos ver agora como cada uma destas variáveis afeta um sistema reacional em equilíbrio. Em seguida, analisamos o efeito de um catalisador sobre o equilíbrio.

Princípio de Le Châtelier

Há uma regra que ajuda a prever o sentido de uma dada reação que evolui para o equilíbrio quando ocorre uma variação de concentração, pressão, volume ou temperatura. Esta regra, conhecida como **princípio de Le Châtelier**,³ diz que *se um sistema em equilíbrio for perturbado externamente, o sistema ajusta-se de forma a minimizar a ação dessa perturbação*. Aqui, a palavra “perturbação” significa uma variação na concentração, na pressão, no volume ou na temperatura que afaste o sistema do estado de equilíbrio. Usaremos o princípio de Le Châtelier para determinar os efeitos de tais variações.

 Animação
O Princípio de Le Châtelier

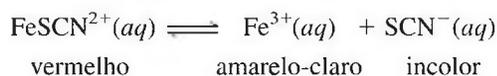
³ Henry Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francês. Le Châtelier trabalhou em metalurgia, cimentos, vidros, combustíveis e explosivos. Apesar de ser um cientista, ele também ficou conhecido por sua habilidade na gestão industrial.



Figura 14.7 Efeito da alteração da concentração na posição do equilíbrio. (a) Uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. A cor da solução se deve aos íons vermelhos FeSCN^{2+} e aos íons amarelos Fe^{3+} . (b) Depois de adicionar NaSCN à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a esquerda. (c) Depois de adicionar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a esquerda. (d) Depois de adicionar $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a direita. O amarelo se deve aos íons $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

Variações na concentração

O tiocianato de ferro(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ dissolve-se facilmente em água, dando origem a uma solução vermelha. A cor vermelha deve-se à presença do íon FeSCN^{2+} hidratado. O equilíbrio entre o íon não dissociado FeSCN^{2+} e os íons Fe^{3+} e SCN^- é dado por



O que acontece se adicionarmos tiocianato de sódio (NaSCN) a esta solução? Neste caso, a perturbação aplicada ao sistema em equilíbrio é um aumento na concentração de SCN^- (resultante da dissociação de NaSCN). Como resposta a esta perturbação, alguns íons Fe^{3+} reagem com os íons SCN^- adicionados e o equilíbrio desloca-se da direita para a esquerda:



Portanto, a cor vermelha da solução intensifica-se (Figura 14.7). Da mesma forma, se adicionássemos nitrato de Ferro(III) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ à solução original, a cor vermelha se intensificaria porque os íons Fe^{3+} [do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] deslocariam o equilíbrio da direita para a esquerda.

Suponhamos agora que adicionamos ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) à solução original. O ácido oxálico ioniza-se em solução aquosa dando origem ao íon oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, que se liga fortemente aos íons Fe^{3+} . A formação do íon amarelo estável $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ retira os íons livres Fe^{3+} da solução. Consequentemente, há a dissociação de mais unidades FeSCN^{2+} e o equilíbrio desloca-se da esquerda para a direita:

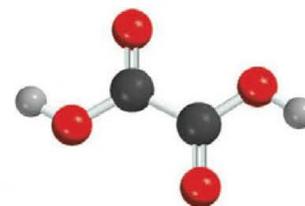


A solução vermelha torna-se amarela devido à formação de íons $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

Este experimento mostra que, no equilíbrio, todos os reagentes e produtos estão presentes no sistema reacional. Além disso, o aumento das concentrações dos produtos (Fe^{3+} ou SCN^-) desloca o equilíbrio para a esquerda, e a diminuição da concentração do produto Fe^{3+} desloca o equilíbrio para a direita. Estes resultados são precisamente os previstos pelo princípio de Le Châtelier.

O Exemplo 14.11 mostra o efeito da variação na concentração sobre a posição do equilíbrio.

Tanto Na^+ quanto NO_3^- são íons espectadores incolores.



O ácido oxálico é usado para retirar manchas de ferrugem, ou seja, Fe_2O_3 , das banheiras metálicas.

Como o princípio de Le Châtelier se limita a resumir o comportamento observado nos sistemas em equilíbrio, é incorreto dizer que uma determinada alteração do equilíbrio ocorre “como consequência” do princípio de Le Châtelier.

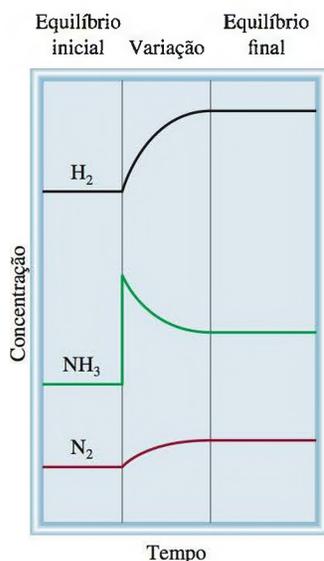
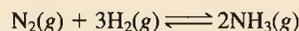


Figura 14.8 Variações na concentração de H_2 , N_2 e NH_3 depois da adição de NH_3 à mistura em equilíbrio. Quando o novo equilíbrio é estabelecido, todas as concentrações se alteram, mas K_c permanece igual porque a temperatura mantém-se constante.

Problema semelhante: 14.46.

Exemplo 14.11

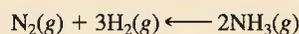
A constante de equilíbrio K_c para a reação



é $2,37 \times 10^{-3}$ a 720°C . Em um dado experimento, as concentrações de equilíbrio são $[N_2] = 0,683 \text{ M}$, $[H_2] = 8,80 \text{ M}$ e $[NH_3] = 1,05 \text{ M}$. Suponha que um pouco de NH_3 é adicionado à mistura, de modo que sua concentração aumenta para $3,65 \text{ M}$. (a) Recorra ao princípio de Le Châtelier para prever em que sentido se desloca a reação até atingir um novo equilíbrio. (b) Confirme a sua previsão calculando o quociente de reação Q_c e comparando o seu valor com o de K_c .

Estratégia (a) Qual é a perturbação aplicada ao sistema? Como o sistema se ajusta após a perturbação a que foi submetido? (b) No instante em que se adiciona um pouco de NH_3 , o sistema deixa de estar em equilíbrio. Como calcular Q_c para a reação nesse instante? Como a comparação de Q_c com K_c indica o sentido da reação até atingir o equilíbrio?

Resolução (a) A perturbação aplicada ao sistema é a adição de NH_3 . Para compensar esta perturbação, uma parte do NH_3 reage para produzir N_2 e H_2 até que se estabeleça um novo equilíbrio. A reação desloca-se, portanto, para a esquerda, isto é,



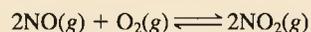
(b) No instante em que se adiciona NH_3 , o sistema deixa de estar em equilíbrio. O quociente de reação é dado por

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} \\ &= \frac{(3,65)^2}{(0,683)(8,80)^3} \\ &= 2,86 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Como este valor é maior do que $2,37 \times 10^{-3}$, a reação desloca-se da direita para a esquerda até Q_c igualar K_c .

A Figura 14.8 mostra de forma qualitativa a variação nas concentrações das espécies reagentes.

Exercício A constante de equilíbrio (K_p) para a reação



é $1,5 \times 10^5$ a 430°C . Em um dado experimento, as pressões iniciais de NO , O_2 e NO_2 são $2,1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $1,1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ e $0,14 \text{ atm}$, respectivamente. Calcule Q_p e preveja o sentido em que a reação evoluirá até atingir o equilíbrio.

Variações no volume e na pressão

Em geral, as variações na pressão não afetam as concentrações das espécies reacionais que se encontram nas fases condensadas (por exemplo, em uma solução aquosa) porque os líquidos e os sólidos são praticamente incompressíveis. Por outro lado, as concentrações dos gases são muito afetadas por variações de pressão. Vamos observar novamente a Equação (5.8):

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \left(\frac{n}{V}\right)RT \end{aligned}$$

Como se vê, P e V são inversamente proporcionais. Quanto maior for a pressão, menor é o volume e vice-versa. Repare também que o termo (n/V) é a concentração do gás em mol/L e que varia diretamente com a pressão.

Consideremos que o sistema



se encontra em equilíbrio em um cilindro onde se adaptou um êmbolo móvel. O que acontece se aumentarmos a pressão dos gases ao empurrar o êmbolo para baixo a uma temperatura constante? Como o volume diminui, a concentração (n/V) de NO_2 e de N_2O_4 aumenta. Como a concentração de NO_2 está elevada ao quadrado na expressão da constante de equilíbrio, o acréscimo de pressão implica que o numerador aumente mais do que o denominador. O sistema deixa de estar em equilíbrio e, por isso, escrevemos

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}$$

Assim, $Q_c > K_c$ e a reação global desloca-se para a esquerda até $Q_c = K_c$ (Figura 14.9). Inversamente, uma diminuição na pressão (aumento no volume) resultaria em $Q_c < K_c$ e a reação global se deslocaria para a direita até $Q_c = K_c$. (Esta conclusão também é prevista pelo princípio de Le Châtelier.)

Em geral, um aumento de pressão (diminuição no volume) favorece a reação em que ocorre uma diminuição do número total de mols de gases (a reação inversa, neste caso), e uma diminuição na pressão (aumento no volume) favorece a reação em que ocorre um aumento do número total de mols de gases (neste caso, a reação direta). Para reações em que não há variação do número de mols de gases, a variação de pressão (ou de volume) não tem efeito na posição de equilíbrio.

É possível variar a pressão de um sistema sem variar o seu volume. Suponhamos que o sistema NO_2 - N_2O_4 se encontra em um recipiente de aço inoxidável cujo volume é constante. Podemos aumentar a pressão total no recipiente ao adicionar ao sistema em equilíbrio um gás inerte (hélio, por exemplo). A adição de hélio à mistura em equilíbrio, mantendo o volume constante, aumenta a pressão total do gás e diminui as frações molares de NO_2 e N_2O_4 , mas a pressão parcial de cada gás, dada pelo produto da sua fração molar pela pressão total (ver Seção 5.6), não varia. Assim, neste caso, a presença de um gás inerte não afeta o equilíbrio.

O Exemplo 14.12 ilustra o efeito da variação na pressão sobre a posição de equilíbrio.

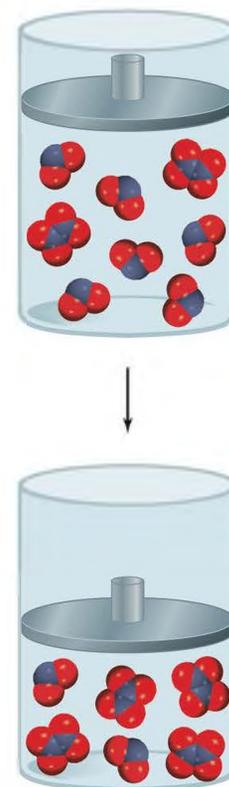


Figura 14.9 O efeito de um aumento na pressão sobre o equilíbrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$.

Exemplo 14.12

Considere os seguintes sistemas em equilíbrio:

- $2\text{PbS}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{PbO}(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$
- $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

Preveja o sentido da reação global em cada um dos casos como consequência de um aumento de pressão (diminuição de volume) no sistema à temperatura constante.

Estratégia Uma variação na pressão pode afetar o volume de um gás, mas não o de um sólido porque os sólidos (e os líquidos) são muito menos compressíveis. A perturbação aplicada é o aumento de pressão. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o sistema se ajustará de modo a compensar esta perturbação. Ou seja, o sistema se ajustará para diminuir a pressão. Isso pode ser feito pelo deslocamento do equilíbrio para o lado da equação onde existem poucos mols de gás. Recorde-se

(Continua)

(Continuação)

de que a pressão é diretamente proporcional ao número de mols do gás: $PV = nRT$, assim, $P \propto n$.

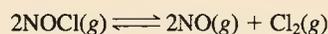
Resolução (a) Considere somente as moléculas no estado gasoso. Na equação balanceada, há 3 mols de reagentes no estado gasoso e 2 mols de produtos no estado gasoso. Portanto, a reação global se deslocará no sentido da formação dos produtos (para a direita) quando a pressão for aumentada.

(b) O número de mols de produtos é 2 e o de reagentes é 1, portanto, a reação global se deslocará para a esquerda, no sentido da formação dos reagentes.

(c) O número de mols de produtos é igual ao número de mols de reagentes, por isso, uma variação de pressão não tem efeito no equilíbrio.

Verificação A previsão em cada um dos casos está de acordo com o princípio de Le Châtelier.

Exercício Considere a reação que envolve o equilíbrio entre o cloreto de nitrosila, o óxido nítrico e o cloro molecular

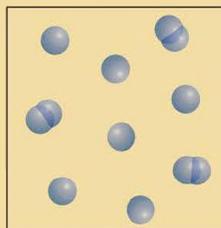


Preveja o sentido da reação global em consequência de uma diminuição de pressão (aumento de volume) no sistema à temperatura constante.

Problema semelhante: 14.56.

Revisão de conceitos

O diagrama seguinte mostra a reação gasosa $2A \rightleftharpoons A_2$ em equilíbrio. Se a pressão for diminuída pelo aumento do volume à temperatura constante, como se alterarão as concentrações de A e de A_2 quando for estabelecido um novo equilíbrio?

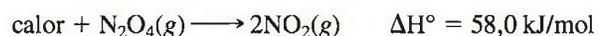


Variações na temperatura

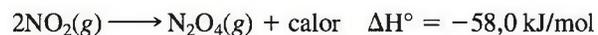
Uma variação na concentração, na pressão ou no volume pode alterar a posição de equilíbrio mas não o valor da constante de equilíbrio. Somente uma variação na temperatura altera a constante de equilíbrio. Para vermos como, vamos considerar a reação



A reação direta é um processo endotérmico (absorve calor, $\Delta H^\circ > 0$)



e, portanto, a reação inversa é um processo exotérmico (libera calor, $\Delta H^\circ < 0$):



No equilíbrio a uma dada temperatura, o efeito térmico resultante é zero porque globalmente não há reação. Se considerarmos o calor como um reagente,

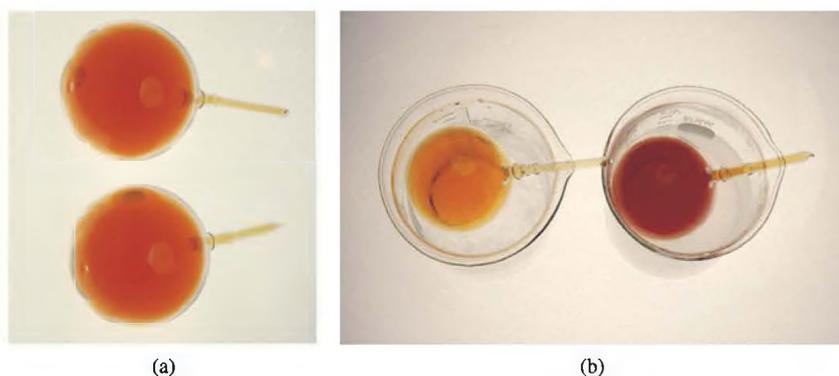


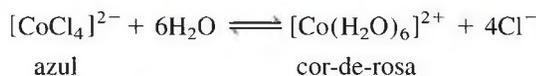
Figura 14.10 (a) Dois balões contendo uma mistura de NO_2 e N_2O_4 gasosos em equilíbrio. (b) Quando um dos balões é mergulhado em água gelada (esquerda), a sua cor torna-se mais clara, indicando a formação de N_2O_4 gasoso incolor. Quando o outro balão é mergulhado em água quente, a sua cor escurece, indicando um aumento no NO_2 .

então um aumento na temperatura “adiciona” calor ao sistema e uma diminuição “remove” calor do sistema. Tal como uma variação em qualquer outro parâmetro (concentração, pressão ou volume), o equilíbrio desloca-se de modo a reduzir o efeito da variação. Consequentemente, um aumento da temperatura favorece o sentido da reação endotérmica (da esquerda para a direita na equação de equilíbrio) que diminui $[\text{N}_2\text{O}_4]$ e aumenta $[\text{NO}_2]$. Uma diminuição da temperatura favorece o sentido da reação exotérmica (da direita para a esquerda na equação de equilíbrio), que diminui $[\text{NO}_2]$ e aumenta $[\text{N}_2\text{O}_4]$. Consequentemente, a constante de equilíbrio, dada por

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

aumenta quando o sistema é aquecido e diminui quando o sistema é resfriado (Figura 14.10).

Consideremos outro exemplo, o equilíbrio entre os seguintes íons:



A formação de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ é endotérmica. O aquecimento provoca o deslocamento do equilíbrio para a esquerda e a solução torna-se azul. O resfriamento favorece a reação exotérmica, a formação de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e a solução torna-se cor-de-rosa (Figura 14.11).

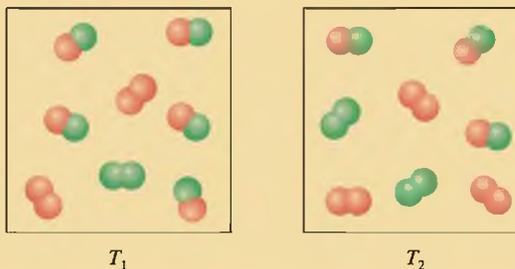
Em resumo, a partir destes resultados, pode-se dizer que *um aumento de temperatura favorece reações endotérmicas e uma diminuição de temperatura favorece reações exotérmicas*.



Figura 14.11 O aquecimento favorece a formação do íon azul $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (à esquerda). O resfriamento favorece a formação do íon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (à direita).

Revisão de conceitos

Os diagramas seguintes representam a reação $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons 2XY$ em equilíbrio a duas temperaturas ($T_2 > T_1$). A reação é endotérmica ou exotérmica?

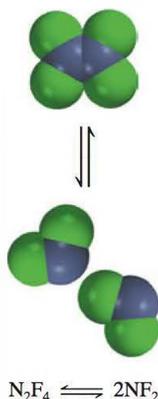
**Efeito de um catalisador**

Sabemos que um catalisador aumenta a velocidade de uma reação ao diminuir a sua energia de ativação (Seção 13.6). Contudo, como mostra a Figura 13.23, um catalisador baixa a energia de ativação da reação direta na mesma extensão com que baixa a energia de ativação da reação inversa. Portanto, concluímos que a presença de um catalisador não altera a constante de equilíbrio, nem desvia a posição de um sistema em equilíbrio. Se adicionarmos um catalisador a uma mistura reacional que não esteja no equilíbrio, as velocidades direta e inversa aumentarão de tal forma que se atinge mais rapidamente a mistura de equilíbrio. Poderíamos obter a mesma mistura de equilíbrio sem o catalisador, mas teríamos que esperar muito mais tempo até isso acontecer.

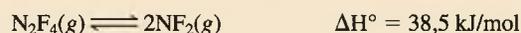
Resumo de fatores que podem afetar a posição do equilíbrio

Consideramos quatro fatores que afetam um sistema reacional em equilíbrio. É importante lembrar que, dos quatro, *só uma variação na temperatura altera o valor da constante de equilíbrio*. Variações na concentração, na pressão e no volume podem alterar as concentrações de equilíbrio da mistura reacional, mas não variam a constante de equilíbrio (desde que a temperatura não mude). Um catalisador acelerará o processo, mas não tem qualquer efeito na constante de equilíbrio, nem nas concentrações de equilíbrio das espécies reacionais. Nos textos *Química em Ação* nas páginas 653 e 654 são abordados os efeitos da variação das condições sobre os processos de equilíbrio.

Os efeitos resultantes de uma variação na temperatura, na concentração e na pressão, bem como a adição de um gás inerte a um sistema em equilíbrio, são tratados no Exemplo 14.13.

**Exemplo 14.13**

Considere o seguinte processo de equilíbrio entre o tetrafluoreto de dinitrogênio (N_2F_4) e o difluoreto de nitrogênio (NF_2):

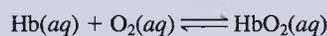


Preveja as alterações no equilíbrio se (a) a mistura reacional for aquecida a volume constante; (b) parte do gás N_2F_4 for removida da mistura reacional a volume e temperatura constantes; (c) a pressão da mistura reacional diminuir à temperatura constante e (d) um catalisador for adicionado à mistura reacional.

A vida a altitudes elevadas e a produção de hemoglobina

Para garantir o bem-estar fisiológico do corpo humano, devem ser mantidos inúmeros equilíbrios químicos. Se as condições ambientais se alterarem, o corpo tem de se adaptar para continuar em funcionamento. As consequências de uma mudança rápida de altitude são drásticas. Voar de São Francisco, que está ao nível do mar, para a Cidade do México, onde a altitude é de 2,3 km, ou escalar uma montanha de 3 km em dois dias, pode causar dores de cabeça, náuseas, fadiga extrema e outros incômodos. Estes são sintomas de hipoxia, uma deficiência na quantidade de oxigênio que chega aos tecidos do corpo. Em determinados casos, a vítima pode até mesmo entrar em coma e morrer se não for assistida rapidamente. No entanto, uma pessoa que viva a uma altitude elevada durante semanas ou meses se recupera gradualmente do enjoo da altitude e habitua-se ao baixo teor de oxigênio na atmosfera, podendo viver normalmente.

A combinação do oxigênio com a molécula de hemoglobina (Hb), que transporta o oxigênio pelo sangue, é uma reação complexa mas, neste contexto, pode ser representada por uma equação simplificada:



onde HbO_2 é a oxi-hemoglobina, o complexo de hemoglobina e oxigênio que é realmente o responsável pelo transporte do oxigênio para os tecidos. A constante de equilíbrio é

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

A uma altitude de 3 km, a pressão parcial do oxigênio é apenas cerca de 0,14 atm, em comparação com 0,2 atm ao nível do mar. De acordo com o princípio de Le Châtelier, uma diminuição na concentração de oxigênio deslocará o equilíbrio descrito na equação anterior da direita para a esquerda. Esta variação elimina o fornecimento de oxi-hemoglobina, causando hipoxia.

Com tempo suficiente, o corpo se defende desta situação ao produzir mais moléculas de hemoglobina. O equilíbrio desloca-se então gradualmente no sentido da produção de oxi-hemoglobina. São necessárias duas a três semanas para o aumento da produção de hemoglobina de modo a atender a demanda básica do organismo. A recuperação da plena capacidade pode levar diversos anos. Há estudos que mostram que pessoas residentes em locais de elevada altitude há muito tempo têm altos níveis de hemoglobina no sangue – algumas vezes, até 50% a mais do que os indivíduos que vivem ao nível do mar!



Os alpinistas precisam de semanas, ou mesmo meses, para se ambientar antes de escalar montanhas de elevada altitude, como o Monte Everest.

Estratégia (a) O que indica o sinal de ΔH° sobre a variação de calor (endotérmica ou exotérmica) para a reação direta? (b) A remoção de parte do N_2F_4 aumentaria ou diminuiria o valor de Q_c da reação? (c) Como o volume do sistema varia ao diminuir a pressão? (d) Qual é a função de um catalisador? Como ele afeta um sistema reacional que não se encontra em equilíbrio? E em equilíbrio?

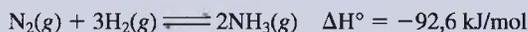
(Continua)



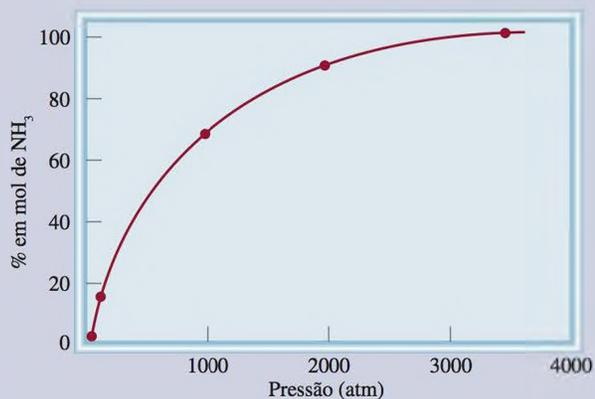
O processo de Haber

O conhecimento dos fatores que afetam o equilíbrio químico é de grande importância para aplicações industriais, como a síntese da amônia. O processo de Haber para a síntese da amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio moleculares usa um catalisador heterogêneo para aumentar a velocidade da reação (ver p. 603). Vamos analisar a reação de equilíbrio para a síntese da amônia a fim de determinar se existem fatores que possam ser manipulados de modo a aumentar o rendimento da sua produção.

Suponha que você, como um eminente químico do início do século XX, tenha de elaborar um processo eficiente para sintetizar amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio. O seu primeiro objetivo é obter um rendimento elevado do produto e simultaneamente manter os custos de produção baixos. O primeiro passo é olhar atentamente para a equação balanceada da produção de amônia:



Duas ideias surgem de imediato: *primeiro*, como 1 mol de N_2 reage com 3 mols de H_2 para produzir 2 mols de NH_3 , é possível obter um maior rendimento de NH_3 no equilíbrio se a reação se der a pressões elevadas. Realmente é assim que acontece, conforme mostra o gráfico da porcentagem molar de NH_3 em função da pressão total do sistema reacional. *Segundo*, a constante de equilíbrio da reação diminui com o aumento de temperatura pois a reação direta é exotérmica. Assim, a reação deveria ocorrer à temperatura mais baixa

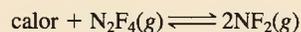


Porcentagem molar de NH_3 em função das pressões totais dos gases a 425°C .

possível a fim de obter um rendimento máximo de NH_3 . O gráfico na página 655 mostra que o rendimento em amônia aumenta quando a temperatura diminui. Trabalhar a baixas temperaturas (digamos, 220 K ou -53°C) também é desejável por outras razões. O ponto de ebulição de NH_3 é $-33,5^\circ\text{C}$ e, por isso, à medida que se formasse, NH_3 condensaria rapidamente, dando origem a um líquido que poderia ser facilmente removido da mistura reacional. (Tanto o H_2 quanto o N_2 ainda são gases a esta temperatura.) Consequentemente,

(Continuação)

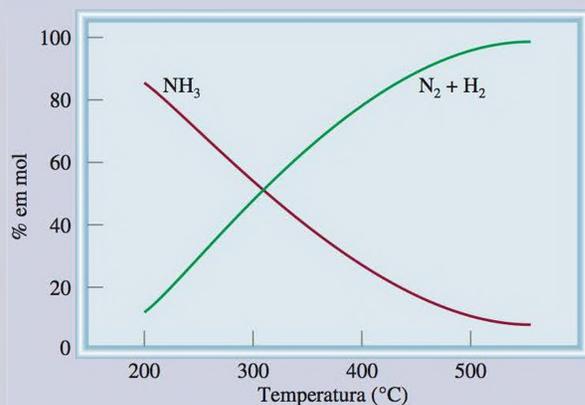
Resolução (a) A perturbação aplicada ao sistema é o calor adicionado. Repare que a reação $\text{N}_2\text{F}_4 \longrightarrow 2\text{NF}_2$ é um processo endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$), que absorve o calor do meio exterior. Consequentemente, podemos pensar no calor como um reagente



O sistema se ajustará para remover parte do calor adicionado por meio da reação de decomposição (da esquerda para a direita). A constante de equilíbrio

$$K_c = \frac{[\text{NF}_2]^2}{[\text{N}_2\text{F}_4]}$$

consequentemente aumentará com o aumento da temperatura porque a concentração de NF_2 aumentou e a de N_2F_4 diminuiu. Não esquecendo que a constante



A composição (porcentagem molar) de $H_2 + N_2$ e de NH_3 no equilíbrio (para uma dada mistura inicial) em função da temperatura.

a reação resultante se deslocaria da esquerda para a direita, conforme desejado.

Genericamente, estas são as suas conclusões. Compararemos agora estas recomendações com as condições reais utilizadas nas instalações industriais. Em geral, as pressões operacionais situam-se entre 500 e 1000 atm, por isso você está certo ao defender a realização do processo a pressões elevadas. Por outro lado, no processo industrial, o NH_3 nunca atinge a sua concentração de equilíbrio pois é removido constantemente da mistura reacional em um processo de operação contínua. Tal como você havia previsto, este projeto também

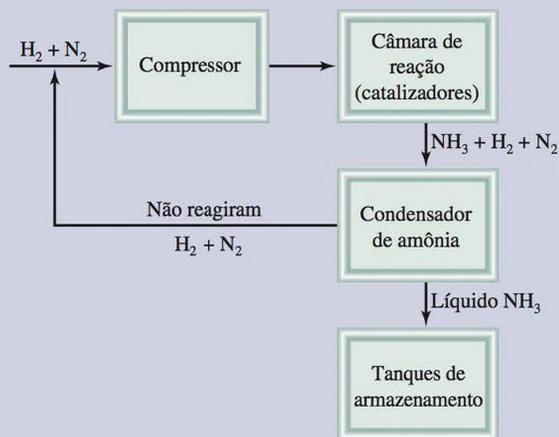


Diagrama esquemático do processo de Haber para a síntese da amônia. O calor liberado pela reação é usado para aquecer os gases que entram.

faz sentido. A única discrepância é que a operação ocorre em geral a 500°C. Esta operação realizada a uma temperatura elevada é dispendiosa e o rendimento de NH_3 é baixo. A justificativa para esta escolha é que a *velocidade* de produção de NH_3 aumenta com o aumento de temperatura. Comercialmente, é desejável uma produção mais rápida de NH_3 , mesmo que isso signifique um rendimento menor e um custo de produção mais elevado. Por esta razão, a combinação de condições de pressão e de temperatura elevadas com um catalisador apropriado é a maneira mais eficiente de produzir amônia em larga escala.

de equilíbrio é uma constante apenas para uma temperatura determinada. Se a temperatura mudar, então a constante de equilíbrio também mudará.

- (b) Neste caso, a perturbação é a remoção do gás N_2F_4 . O sistema se ajustará de modo a repor parte do N_2F_4 removido. Logo, no sistema, a reação favorável será da direita para a esquerda até que o equilíbrio seja restabelecido. Em consequência, parte de NF_2 , por combinação, origina N_2F_4 .

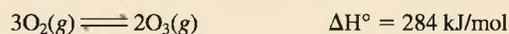
Comentário Como neste caso a temperatura é mantida constante, a constante de equilíbrio permanece inalterada. Pode parecer que K_c deveria mudar porque NF_2 por combinação origina N_2F_4 . Recorde, no entanto, que parte de N_2F_4 foi inicialmente removida. O sistema ajusta-se apenas para repor essa parte de N_2F_4 que foi removida, de modo que a quantidade global de N_2F_4 diminuiu. De fato, quando o equilíbrio é restabelecido, as quantidades de NF_2 e de N_2F_4 diminuem. Observando a expressão da constante de equilíbrio, vemos que dividindo um numerador menor por um denominador menor dá o mesmo valor de K_c .

(Continua)

(Continuação)

- (c) A perturbação aplicada é a diminuição da pressão (que é acompanhada pelo aumento do volume do gás). O sistema se ajustará de modo a eliminar a perturbação ao aumentar a pressão. Recorde-se de que a pressão é diretamente proporcional ao número de mols do gás. Na equação balanceada, vemos que a formação de NF_2 a partir de N_2F_4 aumenta o número total de mols dos gases e, portanto, a pressão. Consequentemente, no sistema será favorecida a reação da esquerda para a direita para o restabelecimento do equilíbrio. A constante de equilíbrio permanecerá inalterada porque a temperatura se mantém constante.
- (d) A função de um catalisador é aumentar a velocidade de uma reação. Se for adicionado um catalisador a um sistema reacional que não está em equilíbrio, o sistema atingirá o equilíbrio mais rapidamente do que se não for perturbado. Se um sistema já está em equilíbrio, como neste caso, um catalisador não afetará as concentrações de NF_2 e de N_2F_4 ou a constante de equilíbrio.

Problemas semelhantes: 14.57, 14.58.

Exercício Considere o equilíbrio entre o oxigênio e o ozônio moleculares

Qual seria o efeito resultante de (a) aumentar a pressão do sistema ao diminuir o volume, (b) adicionar O_2 ao sistema a volume constante, (c) diminuir a temperatura e (d) adicionar um catalisador?

Equações-chave

$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \quad (14.2) \quad \text{Lei da ação das massas. Expressão geral da constante de equilíbrio.}$$

$$K_p = K_c(0,0821T)^{\Delta n} \quad (14.5) \quad \text{Relação entre } K_p \text{ e } K_c.$$

$$K_c = K'_c K''_c \quad (14.9) \quad \text{A constante de equilíbrio para a reação total é dada pelo produto das constantes de equilíbrio para as reações individuais.}$$

Resumo de fatos e conceitos

- Os equilíbrios dinâmicos entre fases são chamados de equilíbrios físicos. O equilíbrio químico é um processo reversível em que as velocidades das reações direta e inversa são iguais e as concentrações dos reagentes e produtos não variam com o tempo.
- Em uma reação química do tipo

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$
 as concentrações dos produtos e reagentes no equilíbrio (em mols por litro) estão relacionadas pela expressão da constante de equilíbrio [Equação (14.2)].
- A constante de equilíbrio dos gases, K_p , exprime a relação entre as pressões parciais de equilíbrio (em atm) dos reagentes e produtos.
- Um equilíbrio químico em que todos os reagentes e produtos estão na mesma fase é um equilíbrio homogêneo. Se os reagentes e produtos não estiverem na mesma fase, diz-se que o equilíbrio é heterogêneo. As concentrações de sólidos puros, líquidos puros e solventes são constantes e não figuram na expressão da constante de equilíbrio de uma reação.
- Se uma reação puder ser expressa como a soma de duas ou mais reações, a constante de equilíbrio da reação global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reações individuais.
- O valor de K depende da forma como a equação química é balanceada, e a constante de equilíbrio da reação inversa de uma dada reação é o inverso da constante de equilíbrio dessa reação.
- A constante de equilíbrio é a razão entre as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.
- O quociente de reação Q tem a mesma forma que a expressão da constante de equilíbrio, mas aplica-se a uma reação que pode não estar no equilíbrio. Se $Q > K$, a reação evoluirá da direita para a esquerda até atingir o equilíbrio. Se $Q < K$, a reação evoluirá da esquerda para a direita até atingir o equilíbrio.

9. O princípio de Le Châtelier diz que se uma perturbação externa for aplicada a um sistema em equilíbrio químico, o sistema se ajustará para compensar parcialmente essa perturbação.
10. Somente uma variação na temperatura altera o valor da constante de equilíbrio de uma dada reação. Variações na

concentração, na pressão ou no volume podem alterar as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio. A adição de um catalisador aumenta a velocidade com que se atinge o equilíbrio, mas não afeta as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio.

Palavras-chave

Constante de equilíbrio (K), p. 626
Equilíbrio físico, p. 624

Equilíbrio heterogêneo, p. 632
Equilíbrio homogêneo, p. 627
Equilíbrio químico, p. 624

Lei da ação das massas, p. 626
Princípio de Le Châtelier, p. 646

Quociente de reação (Q_c), p. 641

Questões e problemas

Conceito de equilíbrio e de constante de equilíbrio

Questões de revisão

- 14.1 Defina equilíbrio. Dê dois exemplos de um equilíbrio dinâmico.
- 14.2 Explique a diferença entre equilíbrio físico e equilíbrio químico. Dê dois exemplos de cada um deles.
- 14.3 O que é a lei da ação das massas?
- 14.4 Descreva brevemente a importância do equilíbrio no estudo de reações químicas.

Expressões para a constante de equilíbrio

Questões de revisão

- 14.5 Defina equilíbrio homogêneo e equilíbrio heterogêneo. Dê dois exemplos de cada um deles.
- 14.6 O que representam os símbolos K_c e K_p ?
- 14.7 Escreva as expressões das constantes de equilíbrio K_p das seguintes reações de decomposição térmica:
(a) $2\text{NaHCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
(b) $2\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{CaO}(s) + 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$
- 14.8 Escreva as expressões das constantes de equilíbrio K_c , e K_p quando aplicável, para os processos a seguir:
(a) $2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$
(b) $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$
(c) $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$
(d) $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$
(e) $\text{HCOOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{HCOO}^-(aq)$
(f) $2\text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
- 14.9 Escreva as expressões das constantes de equilíbrio K_c , e K_p quando aplicável, para as reações a seguir.
(a) $2\text{NO}_2(g) + 7\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
(b) $2\text{ZnS}(s) + 3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ZnO}(s) + 2\text{SO}_2(g)$
(c) $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
(d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq) + \text{H}^+(aq)$

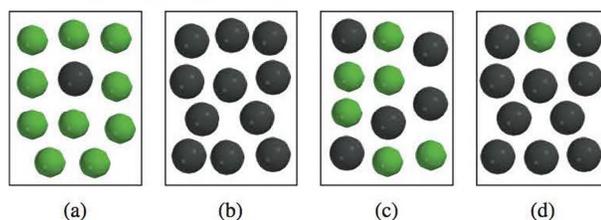
- 14.10 Escreva a equação que relaciona K_c com K_p e defina todos os termos.

- 14.11 Que regra é usada para escrever constantes de equilíbrio de reações globais envolvendo duas ou mais reações?

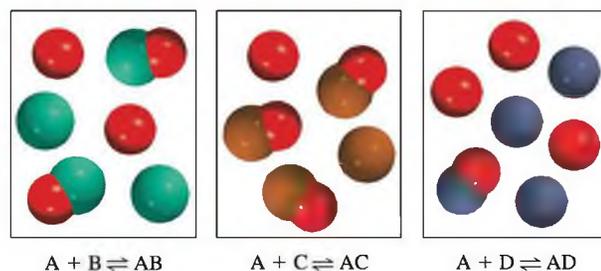
- 14.12 Dê um exemplo de uma reação de equilíbrios múltiplos.

Problemas

- 14.13 A constante de equilíbrio para a reação $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ é $K_c = 10$ a uma determinada temperatura. (1) Começando apenas com um reagente A, qual dos diagramas mostrado a seguir representa melhor um sistema em equilíbrio? (2) Qual dos diagramas representa melhor o sistema em equilíbrio se $K_c = 0,10$? Explique por que é possível calcular o K_c em cada um destes casos sem saber o volume do recipiente. As esferas mais escuras representam as moléculas de A, e as esferas mais claras, as moléculas de B.

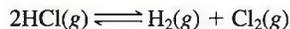


- 14.14 Os seguintes diagramas representam o estado de equilíbrio para três reações diferentes do tipo $\text{A} + \text{X} \rightleftharpoons \text{AX}$ ($\text{X} = \text{B}, \text{C}$ ou D):

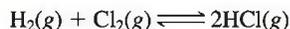


- (a) Qual reação tem a maior constante de equilíbrio?
(b) Qual reação tem a menor constante de equilíbrio?

- 14.15** A constante de equilíbrio da reação (K_c)

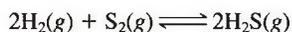


é $4,17 \times 10^{-34}$ a 25°C . Qual é a constante de equilíbrio da reação



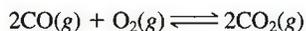
à mesma temperatura?

- 14.16** Considere o seguinte sistema em equilíbrio a 700°C .



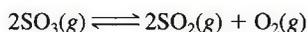
A análise da mistura de equilíbrio mostra que, em um recipiente de 12,0 L de capacidade, há 2,50 mols de H_2 , $1,35 \times 10^{-5}$ mol de S_2 e 8,70 mols de H_2S . Calcule a constante de equilíbrio K_c para a reação.

- 14.17** Qual é o valor de K_p para a seguinte reação a 1273°C



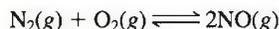
se K_c for $2,24 \times 10^{22}$ à mesma temperatura?

- 14.18** A constante de equilíbrio K_p para a reação



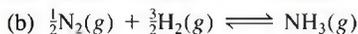
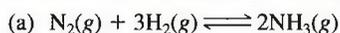
é $1,8 \times 10^{-5}$ a 350°C . Qual é o valor de K_c para esta reação?

- 14.19** Considere a seguinte reação:



Se as pressões parciais de N_2 , O_2 e NO no equilíbrio forem 0,15 atm, 0,33 atm e 0,050 atm, respectivamente, a 2200°C , qual é o valor de K_p ?

- 14.20** Um recipiente reacional contém NH_3 , N_2 e H_2 em equilíbrio a uma dada temperatura. As concentrações de equilíbrio são $[\text{NH}_3] = 0,25 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 0,11 \text{ M}$ e $[\text{H}_2] = 1,91 \text{ M}$. Calcule a constante de equilíbrio K_c para a síntese da amônia se a reação for representada por



- 14.21** A constante de equilíbrio K_c da reação

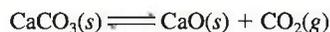


é $3,8 \times 10^{-5}$ a 727°C . Calcule K_c e K_p para o equilíbrio



à mesma temperatura.

- 14.22** A pressão da mistura reacional em equilíbrio



é 0,105 atm a 350°C . Calcule as constantes de equilíbrio K_p e K_c da reação.

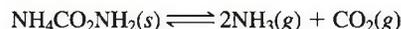
- 14.23** A constante de equilíbrio K_p para a reação



é 1,05 a 250°C . A reação começa com uma mistura de PCl_5 , PCl_3 e Cl_2 às pressões de 0,117 atm, 0,223 atm e

0,111 atm, respectivamente, a 250°C . Quando a mistura atinge o equilíbrio a essa temperatura, que pressões terão diminuído e que pressões terão aumentado? Por quê?

- 14.24** A decomposição de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, carbamato de amônio, pode ser expressa da seguinte forma:



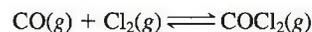
Começando somente com o sólido, verifica-se que a 40°C a pressão total do gás (NH_3 e CO_2) é 0,363 atm. Calcule a constante de equilíbrio K_p .

- 14.25** Considere a seguinte reação a 1600°C .

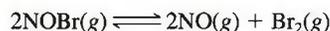


Ao colocar 1,05 mol de Br_2 em um recipiente de 0,980 L, dissocia-se 1,20% de Br_2 . Calcule a constante de equilíbrio K_c da reação.

- 14.26** Em um recipiente de 1,50 L, colocaram-se $3,00 \times 10^{-2}$ mols de gás fosgênio puro (COCl_2). Aqueceu-se a 800 K e verificou-se que, no equilíbrio, a pressão de CO era 0,497 atm. Calcule a constante de equilíbrio K_p da reação

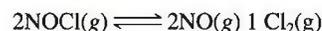


- 14.27** Considere o equilíbrio



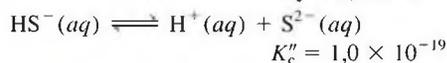
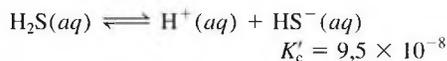
Se 34% do brometo de nitrosila, NOBr , estiverem dissociados a 25°C e a pressão total for 0,25 atm, calcule K_p e K_c da reação de dissociação a esta temperatura.

- 14.28** Um reator com a capacidade de 1,50 L contém inicialmente 2,50 mols de NOCl a 400°C . Depois de estabelecido o equilíbrio, verificou-se que 28,0% de NOCl tinham se dissociado.



Calcule a constante de equilíbrio K_c para a reação.

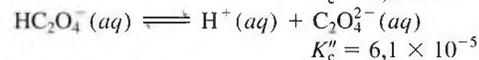
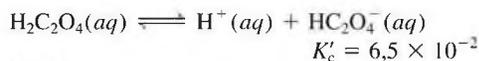
- 14.29** Determinaram-se as seguintes constantes de equilíbrio para o ácido sulfídrico a 25°C .



Calcule a constante de equilíbrio da reação a seguir à mesma temperatura.



- 14.30** Determinaram-se as seguintes constantes de equilíbrio para o ácido oxálico a 25°C :



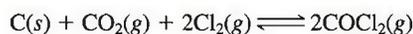
Calcule a constante de equilíbrio da reação a seguir à mesma temperatura:



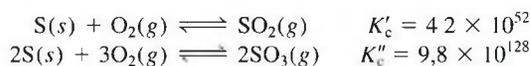
- 14.31** As constantes de equilíbrio seguintes foram determinadas a 1123 K.



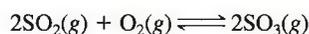
Escreva a expressão da constante de equilíbrio K_p e calcule a constante de equilíbrio a 1123 K da reação:



- 14.32** A uma dada temperatura, as seguintes reações possuem as constantes de equilíbrio apresentadas:



Calcule a constante de equilíbrio K_c da reação a seguir a essa temperatura:



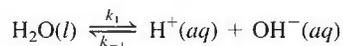
Relação entre cinética química e equilíbrio químico

Questões de revisão

- 14.33** Explique, com base no conceito de constante de velocidade, por que a constante de equilíbrio depende da temperatura.
- 14.34** Explique por que as reações com grandes constantes de equilíbrio, como a formação de ferrugem (Fe_2O_3), podem ter velocidades muito lentas.

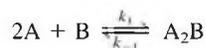
Problemas

- 14.35** A água é um eletrólito fraco que sofre a seguinte ionização (chamada de autoionização):



(a) Se $k_1 = 2,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $k_{-1} = 1,3 \times 10^{11} / \text{M} \cdot \text{s}$, calcule a constante de equilíbrio K definida por $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$. (b) Calcule o produto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

- 14.36** Considere a reação seguinte, que ocorre em uma única etapa elementar:



Se a constante de equilíbrio K_c é 12,6 a uma certa temperatura e se $K_1 = 5,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, calcule o valor de k_d .

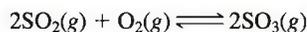
Que informações a constante de equilíbrio fornece?

Questões de revisão

- 14.37** Defina quociente de reação. Qual é a diferença entre este quociente e a constante de equilíbrio?
- 14.38** Descreva as etapas para o cálculo das concentrações das espécies reacionais em uma reação em equilíbrio.

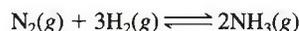
Problemas

- 14.39** A constante de equilíbrio K_p da reação



é $5,60 \times 10^4$ a 350°C . As pressões iniciais de SO_2 e O_2 em uma mistura são 0,350 atm e 0,762 atm, respectivamente, à temperatura de 350°C . Quando o equilíbrio for atingido, a pressão total da mistura será menor ou maior do que a soma das pressões iniciais (1,112 atm)?

- 14.40** Na síntese da amônia



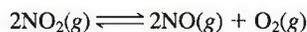
a constante de equilíbrio K_c a 375°C é 1,2. Começando com $[\text{H}_2]_0 = 0,76 \text{ M}$, $[\text{N}_2]_0 = 0,60 \text{ M}$ e $[\text{NH}_3]_0 = 0,48 \text{ M}$, diga como as concentrações dos gases evoluem até atingir o equilíbrio.

- 14.41** Para a reação



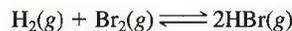
a 700°C , $K_c = 0,534$. Calcule o número de mols de H_2 presentes no equilíbrio se uma mistura de 0,300 mol de CO e 0,300 mol de H_2O for aquecida a 700°C em um recipiente de 10,0 L.

- 14.42** Uma amostra de NO_2 puro no estado gasoso aquecida a 1000 K decompõe-se:



A constante de equilíbrio K_p é 158. Verifica-se que, no equilíbrio, a pressão parcial de O_2 é 0,25 atm. Calcule a pressão de NO e NO_2 na mistura.

- 14.43** A constante de equilíbrio K_c da reação



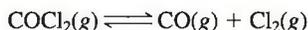
é $2,18 \times 10^6$ a 730°C . Começando com 3,20 mols de HBr em um recipiente reacional de 12,0 L, calcule as concentrações de H_2 , Br_2 e HBr no equilíbrio.

- 14.44** A dissociação de iodo molecular em átomos de iodo é representada por



A 1000 K, a constante de equilíbrio K_c da reação é $3,80 \times 10^{-5}$. Admita que você comece com 0,0456 mol de I_2 em um frasco de 2,30 L a 1000 K. Quais são as concentrações dos gases em equilíbrio?

- 14.45** A constante de equilíbrio K_c da decomposição do fosgênio, COCl_2 , é $4,63 \times 10^{-3}$ a 527°C :



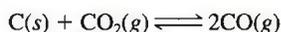
Calcule as pressões parciais de todos os componentes em equilíbrio, começando com fosgênio puro a $0,760$ atm.

- 14.46** Considere o seguinte sistema em equilíbrio a 686°C .



As concentrações das espécies reacionais em equilíbrio são $[\text{CO}] = 0,050 M$, $[\text{H}_2] = 0,045 M$, $[\text{CO}_2] = 0,086 M$ e $[\text{H}_2\text{O}] = 0,040 M$. (a) Calcule K_c para a reação a 686°C . (b) Se se aumentar a concentração de CO_2 para $0,50$ mol/L pela adição de CO_2 , quais seriam as concentrações de todos os gases quando se restabelecesse o equilíbrio?

- 14.47** Considere o processo de equilíbrio heterogêneo.



Verificou-se que a pressão total do sistema a 700°C é $4,50$ atm. Se a constante de equilíbrio K_p for $1,52$, calcule as pressões parciais de CO_2 e CO no equilíbrio.

- 14.48** A constante de equilíbrio K_c para a reação



é $4,2$ a 1650°C . Inicialmente, $0,80$ mol de H_2 e $0,80$ mol de CO_2 foram injetados em um recipiente de $5,0$ L. Calcule a concentração de cada espécie em equilíbrio.

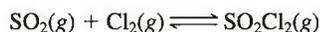
Fatores que afetam o equilíbrio químico

Questões de revisão

- 14.49** Explique o princípio de Le Châtelier. Como este princípio ajuda a maximizar os rendimentos das reações?
- 14.50** Use o princípio de Le Châtelier para explicar o fato de a pressão de vapor de um líquido no equilíbrio aumentar com o aumento da temperatura.
- 14.51** Indique quatro fatores que podem deslocar a posição de um equilíbrio. Só um destes fatores pode alterar o valor da constante de equilíbrio. Qual?
- 14.52** A adição de um catalisador tem algum efeito na posição de um equilíbrio?

Problemas

- 14.53** Considere o seguinte sistema que envolve SO_2 , Cl_2 e SO_2Cl_2 (dicloreto de sulfúrico):



Preveja como a posição de equilíbrio variaria se (a) Cl_2 no estado gasoso fosse adicionado ao sistema; (b) SO_2Cl_2 fosse removido do sistema; (c) SO_2 fosse removido do sistema. A temperatura permanece constante.

- 14.54** Ao aquecer bicarbonato de sódio sólido em um recipiente fechado, estabelece-se o seguinte equilíbrio:



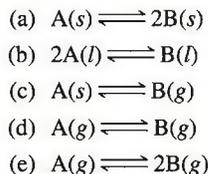
O que aconteceria à posição de equilíbrio se (a) uma parte de CO_2 fosse removida do sistema; (b) Na_2CO_3 sólido fosse adicionado ao sistema; (c) NaHCO_3 sólido fosse removido do sistema? A temperatura permanece constante.

- 14.55** Considere os seguintes sistemas em equilíbrio:



Preveja a variação que ocorreria na constante de equilíbrio K_c em cada caso se a temperatura do sistema reacional fosse aumentada.

- 14.56** Qual é o efeito de um aumento de pressão em cada um dos seguintes sistemas em equilíbrio? A temperatura mantém-se constante. Os reagentes estão contidos em um cilindro munido de um êmbolo móvel.

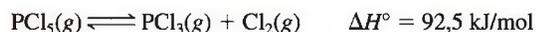


- 14.57** Considere o equilíbrio



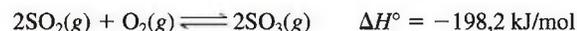
Que efeito teria na posição de equilíbrio (a) aumentar a pressão total do sistema ao diminuir seu volume; (b) adicionar I_2 gasoso à mistura reacional e (c) diminuir a temperatura a um volume constante?

- 14.58** Considere o seguinte sistema em equilíbrio:



Preveja em que sentido evolui o equilíbrio (a) ao aumentar a temperatura; (b) ao adicionar mais cloro gasoso à mistura reacional; (c) ao remover uma parte de PCl_3 da mistura; (d) ao aumentar a pressão dos gases; (e) ao adicionar um catalisador à mistura reacional.

- 14.59** Considere a reação



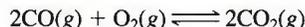
Comente as variações nas concentrações de SO_2 , O_2 e SO_3 no equilíbrio devido (a) a um aumento de temperatura; (b) a um aumento de pressão; (c) a um aumento de SO_2 ; (d) à adição de um catalisador; (e) à adição de hélio a um volume constante.

- 14.60** Na reação não catalisada a 100°C



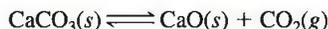
as pressões dos gases em equilíbrio são $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,377$ atm e $P_{\text{NO}_2} = 1,56$ atm. Que influência teria a presença de um catalisador nestas pressões?

- 14.61** Considere a seguinte reação em fase gasosa



Preveja o efeito que teria, na posição de equilíbrio, a adição de hélio gasoso à mistura em equilíbrio (a) à pressão constante e (b) a volume constante.

- 14.62** Considere a seguinte reação em equilíbrio em um recipiente fechado.

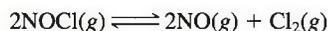


O que aconteceria se (a) o volume aumentasse; (b) CaO fosse adicionado à mistura; (c) um pouco de CaCO₃ fosse removido; (d) CO₂ fosse adicionado à mistura; (e) algumas gotas de solução de NaOH fossem adicionadas à mistura; (f) algumas gotas de solução de HCl fossem adicionadas à mistura (ignore a reação entre o CO₂ e a água); (g) a temperatura aumentasse?

Problemas adicionais

- 14.63** Considere a afirmação “A constante de equilíbrio de uma mistura reacional de NH₄Cl sólido e NH₃ e HCl gasosos é 0,316.” Indique as três informações importantes que estão faltando nesta afirmação.

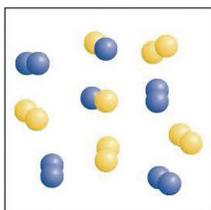
- 14.64** Inicialmente aqueceu-se cloreto de nitrosila (NOCl) puro no estado gasoso a 240°C em um recipiente de 1,00 L. No equilíbrio verificou-se que a pressão total era 1,00 atm e a pressão de NOCl era 0,64 atm.



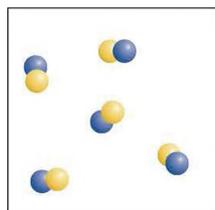
(a) Calcule as pressões parciais de NO e Cl₂ no sistema.
(b) Calcule a constante de equilíbrio K_p.

- 14.65** Determine a concentração inicial e de equilíbrio de HI se a concentração inicial de H₂ e I₂ forem ambas 0,16 M e as suas concentrações de equilíbrio forem ambas 0,072 M a 430°C. A constante de equilíbrio (K_c) para a reação H₂(g) + I₂(g) ⇌ 2HI(g) é 54,2 a 430°C.

- 14.66** O diagrama (a) apresenta a reação A₂(g) + B₂(g) ⇌ 2AB(g) em equilíbrio a uma certa temperatura, onde as esferas azuis representam A, e as esferas amarelas, B. Se cada esfera representar 0,020 mol e o volume do recipiente é 1,0 L, calcule a concentração de cada espécie quando a reação em (b) atinge o equilíbrio.

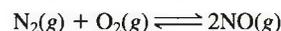


(a)



(b)

- 14.67** A constante de equilíbrio (K_p) da formação de óxido nítrico (NO) no ar poluente de um motor de automóvel, a 530°C, é 2,9 × 10⁻¹¹:



(a) Calcule a pressão parcial de NO nestas condições se as pressões parciais do nitrogênio e do oxigênio forem 3,0 atm e 0,012 atm, respectivamente. (b) Repita o cálculo para as condições atmosféricas, onde as pressões parciais do nitrogênio e do oxigênio são 0,78 atm e 0,21 atm e a temperatura é 25°C. (O K_p para a reação é 4,0 × 10⁻³¹ a esta temperatura). (c) A formação de NO é endotérmica ou exotérmica? (d) Que fenômeno natural promove a formação de NO? Por quê?

- 14.68** O composto bicarbonato de sódio sofre uma decomposição térmica de acordo com a equação.



Se adicionássemos mais bicarbonato de sódio à mistura reacional, em que situação obteríamos mais CO₂ e H₂O: (a) com um recipiente fechado ou (b) com um recipiente aberto?

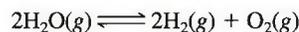
- 14.69** Considere a seguinte reação em equilíbrio.



A partir dos dados apresentados aqui, calcule as constantes de equilíbrio (K_p e K_c) a cada temperatura. A reação é endotérmica ou exotérmica?

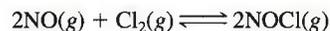
Temperatura (°C)	[A] (M)	[B] (M)
200	0,0125	0,843
300	0,171	0,764
400	0,250	0,724

- 14.70** A constante de equilíbrio K_p da reação



é 2 × 10⁻⁴² a 25°C. (a) Qual é a constante de equilíbrio K_c da reação à mesma temperatura? (b) O valor de K_p (e de K_c) baixo indica que, globalmente, a reação favorece a formação de moléculas de água. Apesar deste fato, explique como é possível manter uma mistura de hidrogênio e oxigênio no estado gasoso à temperatura ambiente sem variações.

- 14.71** Considere o seguinte sistema reacional



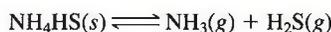
Que combinação de temperatura e pressão (altas ou baixas) maximizaria o rendimento do cloreto de nitrosila (NOCl)? [Sugestão: ΔH_f^o(NOCl) = 51,7 kJ/mol. Você terá de consultar o Apêndice 3.]

- 14.72** A uma dada temperatura e a uma pressão total de 1,2 atm, as pressões parciais de uma mistura em equilíbrio



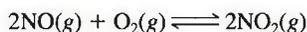
são $P_A = 0,60$ atm e $P_B = 0,60$ atm. (a) Calcule K_P para a reação a esta temperatura. (b) Se a pressão total aumentasse para 1,5 atm, quais seriam as pressões parciais de A e B no equilíbrio?

- 14.73** A decomposição de hidrogenossulfeto de amônio



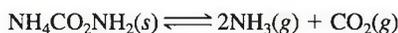
é um processo endotérmico. Colocam-se em um recipiente de 4,000 L, onde previamente se fez vácuo, 6,1589 g de uma amostra do sólido a exatamente 24°C. Depois de estabelecido o equilíbrio, a pressão total no interior é 0,709 atm. Uma parte de NH_4HS sólido permanece no recipiente. (a) Qual é o valor de K_P para a reação? (b) Que porcentagem de sólido se decompôs? (c) Se o volume do recipiente duplicasse à temperatura constante, o que aconteceria à quantidade de sólido no recipiente?

- 14.74** Considere a reação



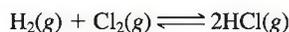
A 430°C, 0,020 mol de O_2 , 0,040 mol de NO e 0,96 mol de NO_2 constituem uma mistura em equilíbrio. Calcule K_P para a reação sabendo que a pressão total é 0,20 atm.

- 14.75** Quando aquecido, o carbamato de amônio decompõe-se de acordo com a seguinte equação.



A uma certa temperatura, a pressão do sistema em equilíbrio é 0,318 atm. Calcule K_P para a reação.

- 14.76** Uma mistura de 0,47 mol de H_2 e 3,59 mols de HCl é aquecida a 2800°C. Calcule as pressões parciais de H_2 , Cl_2 e HCl no equilíbrio se a pressão total for 2,00 atm. O valor de K_P da reação



é 193 a 2800°C.

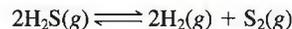
- 14.77** Quando se aquece vapor de iodo a altas temperaturas, ele dissocia-se da seguinte forma:



Em um experimento, um químico descobriu que, ao colocar 0,054 mol de I_2 em um recipiente com o volume de 0,48 L a 587 K, o grau de dissociação (isto é, a fração de I_2 dissociado) foi 0,0252. Calcule K_c e K_P para a reação a esta temperatura.

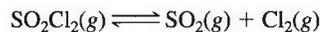
- 14.78** São colocados em um frasco a 375°C 1 mol de N_2 e 3 mols de H_2 . Calcule a pressão total do sistema em equilíbrio se a fração molar de NH_3 for 0,21. O valor de K_P da reação é $4,31 \times 10^{-4}$.

- 14.79** A 1130°C, a constante de equilíbrio (K_c) da reação

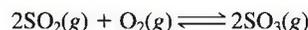


é $2,25 \times 10^{-4}$. Se $[H_2S] = 4,84 \times 10^{-3} M$ e $[H_2] = 1,50 \times 10^{-3} M$, calcule $[S_2]$.

- 14.80** Colocou-se em um recipiente de 2,00 L, 6,75 g de SO_2Cl_2 . A 648 K, há 0,0345 mol de SO_2 . Calcule K_c para a reação



- 14.81** A formação de SO_3 a partir de SO_2 e O_2 é uma etapa intermediária na fabricação de ácido sulfúrico, sendo responsável também pelo fenômeno da chuva ácida. A constante de equilíbrio K_P da reação



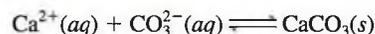
é 0,13 a 830°C. Em um experimento, foram colocados inicialmente em um frasco 2,00 mols de SO_2 e 2,00 mols de O_2 . Qual deverá ser a pressão total no equilíbrio de forma a obter um rendimento de 80,0% em SO_3 ?

- 14.82** Considere a dissociação do iodo:



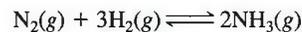
Uma amostra de 1,00 g de I_2 é aquecida a 1200°C em um recipiente de 500 mL. No equilíbrio, a pressão total é 1,51 atm. Calcule K_P para a reação. [Sugestão: use o resultado de 14.117 (a). O grau de dissociação α pode ser obtido da razão entre a pressão observada e a pressão calculada, admitindo que não há dissociação.]

- 14.83** As cascas dos ovos são compostas principalmente por carbonato de cálcio ($CaCO_3$) formado de acordo com a reação



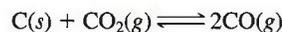
Os íons carbonato são fornecidos pelo dióxido de carbono produzido no metabolismo. Explique por que as cascas dos ovos são mais finas no verão quando aumenta o ritmo de respiração das galinhas. Sugira uma solução para este problema.

- 14.84** A constante de equilíbrio K_P para a reação seguinte é $4,31 \times 10^{-4}$ a 375°C:



Em um certo experimento, um estudante começa com 0,862 atm de N_2 e 0,373 atm de H_2 em um recipiente a volume constante e a 375°C. Calcule as pressões parciais de todas as espécies quando o equilíbrio for atingido.

- 14.85** Em um recipiente fechado, 0,20 mol de dióxido de carbono foi aquecido com um excesso de grafite, a uma dada temperatura, até atingir o seguinte equilíbrio:



Nestas condições, verificou-se que a massa molar média dos gases era 35 g/mol. (a) Calcule as frações molares de CO e CO₂. (b) Qual é o valor de K_p no equilíbrio se a pressão total for 11 atm? (*Sugestão:* a massa molar média é a soma dos produtos das frações molares de cada gás pela respectiva massa molar.)

- 14.86** Quando dissolvidos em água, a glicose (açúcar de milho) e a frutose (açúcar de fruta) existem em equilíbrio de acordo com:



Um químico preparou uma solução de frutose 0,244 M a 25°C. Verificou-se que, no equilíbrio, a sua concentração diminuiu para 0,113 M. (a) Calcule a constante de equilíbrio da reação. (b) No equilíbrio, que porcentagem de frutose se converteu em glicose?

- 14.87** À temperatura ambiente, o iodo sólido está em equilíbrio com o seu vapor por meio de sublimação e de deposição (ver p. 504). Explique como você usaria iodo radioativo, na forma de sólido ou de vapor, para mostrar que há um equilíbrio dinâmico entre as duas fases.

- 14.88** A 1024°C, a pressão de oxigênio gasoso resultante da decomposição de óxido de cobre(II) (CuO) é 0,49 atm:



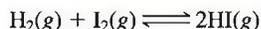
(a) Qual é o valor de K_p da reação? (b) Calcule a fração de CuO que se decompõe ao colocar 0,16 mol em um recipiente de 2,0 L a 1024°C. (c) Se se usasse 1,0 mol de CuO, que fração se decomporia? (d) Qual é a quantidade mínima de CuO (em mols) que permitiria o estabelecimento do equilíbrio?

- 14.89** Uma mistura contendo 3,9 mols de NO e 0,88 mol de CO₂ reage em um recipiente a uma certa temperatura de acordo com a equação



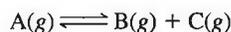
No equilíbrio, há 0,11 mol de CO₂. Calcule a constante de equilíbrio K_c desta reação.

- 14.90** A constante de equilíbrio K_c da reação



é 54,3 a 430°C. No início da reação, há 0,714 mol de H₂, 0,984 mol de I₂ e 0,886 mol de HI em um recipiente reacional de 2,40 L. Calcule as concentrações dos gases em equilíbrio.

- 14.91** Ao ser aquecido, um composto gasoso A dissocia-se da seguinte forma:



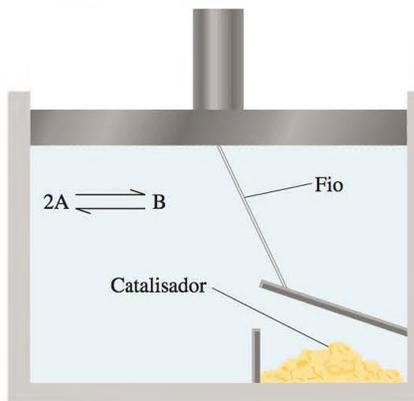
Em um experimento, A foi aquecido a uma certa temperatura até que, no equilíbrio, a sua pressão atingiu o valor de 0,14P, onde P é a pressão total. Calcule a constante de equilíbrio K_p desta reação.

- 14.92** Verificou-se que, quando um certo gás era aquecido nas condições atmosféricas, a sua cor se intensificava. Aquecendo acima de 150°C, a cor diminuía de intensidade, e a 550°C, a cor mal era detectada. Contudo, a 550°C foi possível restaurar parcialmente a cor do sistema ao aumentar a pressão. Qual das seguintes hipóteses combina melhor com a descrição feita? Justifique a sua escolha. (a) Uma mistura de hidrogênio e bromo. (b) Bromo puro. (c) Uma mistura de dióxido de nitrogênio e tetróxido de dinitrogênio. (*Sugestão:* o bromo tem uma cor avermelhada e o dióxido de nitrogênio é um gás castanho. Os outros gases são incolores.)

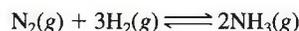
- 14.93** Neste capítulo, aprendemos que um catalisador não tem efeito na posição de equilíbrio porque aumenta a velocidade das reações direta e inversa na mesma extensão. Para testar esta afirmação, considere a situação em que se estabelece um equilíbrio do tipo



dentro de um cilindro munido de um êmbolo sem peso. O êmbolo está ligado à tampa de uma caixa que contém um catalisador por meio de um fio. Quando o êmbolo se move para cima (expandindo-se contra a pressão atmosférica), a tampa levanta-se e o catalisador é exposto aos gases. Quando o êmbolo se move para baixo, a caixa fecha-se. Admita que o catalisador aumenta a velocidade da reação direta ($2\text{A} \rightarrow \text{B}$), mas não afeta o processo inverso ($\text{B} \rightarrow 2\text{A}$). Suponha que o catalisador é exposto ao sistema em equilíbrio conforme mostrado a seguir. Descreva o que aconteceria posteriormente. Como esta experiência fictícia o convence de que tal catalisador não existe?



- 14.94** A constante de equilíbrio K_c da reação seguinte é 1,2 a 375°C.



- (a) Qual é o valor de K_p desta reação?
 (b) Qual é o valor da constante de equilíbrio K_c para $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$?

(c) Qual é o valor de K_c para $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$?

(d) Quais são os valores de K_p das reações descritas em (b) e (c)?

14.95 Um bulbo de vidro selado contém uma mistura dos gases NO_2 e N_2O_4 . Descreva o que acontece às seguintes propriedades dos gases quando o bulbo for aquecido de 20 para 40°C: (a) cor, (b) pressão, (c) massa molar média, (d) grau de dissociação (de N_2O_4 a NO_2), (e) densidade. Suponha que o volume permanece constante. (Sugestão: NO_2 é um gás castanho e N_2O_4 é incolor.)

14.96 A 20°C, a pressão de vapor da água é 0,0231 atm. Calcule K_p e K_c para o processo



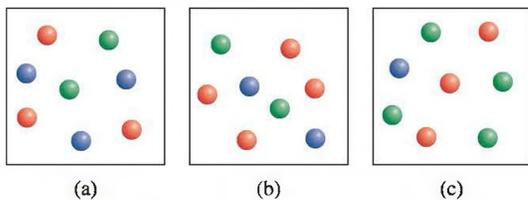
14.97 Industrialmente, o sódio metálico é obtido por eletrólise do cloreto de sódio fundido. A reação no cátodo é $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$. Seria de se esperar que o potássio metálico fosse preparado por eletrólise do cloreto de potássio fundido. Porém, o potássio metálico é solúvel em cloreto de potássio fundido e é, portanto, difícil de recuperar. Além disso, o potássio vaporiza rapidamente à temperatura utilizada, criando condições perigosas. Em vez disso, o potássio pode ser preparado pela destilação do cloreto de potássio fundido na presença de vapor de sódio a 892°C:



Com base no fato de o potássio ser um agente redutor mais forte que o sódio, explique por que esta aproximação funciona. (Os pontos de fusão do sódio e do potássio são 892°C e 770°C, respectivamente.)

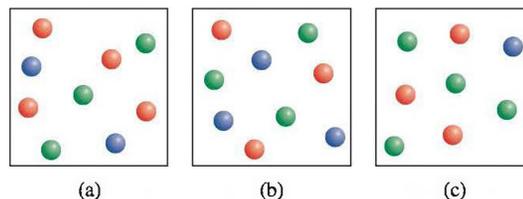
14.98 Na fase gasosa, o “dióxido de nitrogênio” é na realidade uma mistura de dióxido de nitrogênio (NO_2) e tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4). Se a densidade da mistura for 2,3 g/L a 74°C e 1,3 atm, calcule as pressões parciais dos gases e K_p para a dissociação de N_2O_4 .

14.99 A constante de equilíbrio da reação $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$ é 0,25 a uma determinada temperatura. Qual dos seguintes diagramas corresponde ao do sistema em equilíbrio? Se o sistema não estiver em equilíbrio, preveja a direção predominante da reação para alcançar o equilíbrio. Cada molécula representa 0,40 mol e o volume do recipiente é de 2,0 L. Os códigos de cores são A = verde, B = vermelho e C = azul.

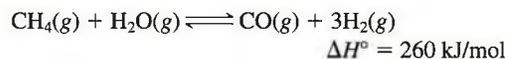


14.100 A constante de equilíbrio da reação $4\text{X} + \text{Y} \rightleftharpoons 3\text{Z}$ é 33,3 a uma dada temperatura. Qual dos seguintes dia-

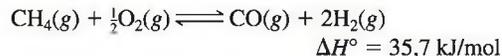
gramas corresponde ao do sistema em equilíbrio? Se o sistema não estiver em equilíbrio, preveja a direção predominante da reação para alcançar o equilíbrio. Cada molécula representa 0,20 mol e o volume do recipiente é de 1,0 L. Os códigos de cores são X = azul, Y = verde e Z = vermelho.



14.101 Cerca de 75% do hidrogênio utilizado na indústria são produzidos pelo processo de *vapor reciclado*. Este processo é realizado em duas etapas, chamadas de reciclagem primária e secundária. Na primeira etapa, é aquecida uma mistura de vapor de água e metano a 800°C sobre um catalisador de níquel, à pressão de 30 atm, formando-se monóxido de carbono e hidrogênio.

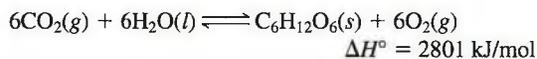


A segunda etapa é realizada a aproximadamente 1000°C, na presença de ar, para converter o restante do metano em hidrogênio:



(a) Quais são as condições de temperatura e pressão que favoreceriam a formação de produtos nas duas etapas? (b) A constante de equilíbrio K_c para a etapa primária é 18 a 800°C. (i) Calcule K_p para a reação. (ii) Se as pressões parciais do metano e do vapor de água forem ambas 15 atm no início, qual é a pressão de todos os gases no equilíbrio?

14.102 A fotossíntese pode ser representada por



Explique como o equilíbrio seria afetado pelas seguintes alterações: (a) Aumenta-se a pressão parcial do CO_2 , (b) Remove-se O_2 da mistura, (c) Remove-se $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glicose) da mistura, (d) Adiciona-se mais água, (e) Adiciona-se um catalisador, (f) Diminui-se a temperatura.

14.103 Considere a decomposição do cloreto de amônio a uma determinada temperatura:

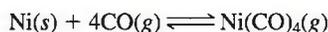


Calcule a constante de equilíbrio K_p se a pressão total for 2,2 atm a essa temperatura.

14.104 A 25°C, a pressão parcial de equilíbrio de NO_2 e N_2O_4 é 0,15 atm e 0,20 atm, respectivamente. Se o volume

duplicar à temperatura constante, calcule as pressões parciais dos gases quando se atinge um novo estado de equilíbrio.

- 14.105** Em 1899, o químico alemão Ludwig Mond desenvolveu um processo para purificar o níquel, convertendo-o em tetracarbonil níquel $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (p.e. = $42,2^\circ\text{C}$):



(a) Descreva como é possível separar o níquel das suas impurezas sólidas. (b) Como você recuperaria o níquel? $[\Delta H_f^\circ$ para $\text{Ni}(\text{CO})_4$ é $-602,9$ kJ/mol.]

- 14.106** Considere o equilíbrio da reação descrita no Problema 14.23. São colocados 2,50 g de PCl_5 em um balão de 0,500 L de capacidade e aquecidos a 250°C . (a) Calcule a pressão de PCl_5 , admitindo que não há dissociação. (b) Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio. (c) Qual é a pressão total no equilíbrio? (d) Qual é o grau de dissociação de PCl_5 ? (O grau de dissociação é dado pela fração de PCl_5 que se dissociou.)

- 14.107** Considere o sistema em equilíbrio $3A \rightleftharpoons B$. Esquematize a variação das concentrações de A e B em função do tempo nas seguintes situações: (a) inicialmente só está presente A; (b) inicialmente só está presente B; (c) inicialmente, tanto A quanto B estão presentes (sendo a concentração de A superior). Em cada caso, admita que a concentração de B é maior do que a de A no equilíbrio.

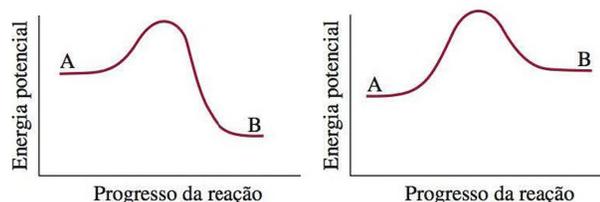
- 14.108** A pressão de vapor do mercúrio é 0,0020 mmHg a 26°C . (a) Calcule os valores de K_c e K_p para o processo $\text{Hg}(l) \rightleftharpoons \text{Hg}(g)$. (b) Um químico quebra um termômetro e derrama o mercúrio no chão do laboratório que mede 6,1 m de comprimento, 5,3 m de largura e 3,1 m de altura. Calcule a massa de mercúrio (em gramas) vaporizada no equilíbrio e a concentração do vapor de mercúrio em mg/m^3 . Esta concentração excede o limite de segurança de $0,05$ mg/m^3 ? (Ignore o volume do mobiliário e dos outros objetos no laboratório.)

- 14.109** Considere uma mistura dos gases NO_2 e N_2O_4 em equilíbrio a 25°C em um cilindro munido de um êmbolo móvel. As concentrações são $[\text{NO}_2] = 0,0475$ M e $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,487$ M. O volume da mistura gasosa é reduzido pela metade, empurrando o pistão à temperatura constante. Calcule as concentrações dos gases quando o equilíbrio é restabelecido. Após a alteração do volume, a cor se tornar mais escura ou mais clara? [Sugestão: K_c para a dissociação de N_2O_4 para NO_2 é $4,63 \times 10^{-3}$. $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ é incolor e $\text{NO}_2(g)$ tem cor castanha.]

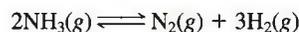
- 14.110** Um estudante colocou alguns cubos de gelo em um copo de vidro com água. Poucos minutos depois, observou que alguns dos cubos de gelo estavam unidos. Explique o que aconteceu.

- 14.111** Considere os diagramas de energia potencial para os dois tipos de reação $A \rightleftharpoons B$. Em cada caso, responda às seguintes perguntas para o sistema em equilíbrio.

- (a) Como um catalisador afetaria a velocidade das reações direta e inversa?
 (b) Como um catalisador afetaria as energias do reagente e do produto?
 (c) De que modo o aumento da temperatura afetaria a constante de equilíbrio?
 (d) Se o único efeito de um catalisador for o de diminuir as energias de ativação para as reações direta e inversa, mostre que a constante de equilíbrio permanece inalterada se um catalisador for adicionado à mistura reacional.



- 14.112** A constante de equilíbrio K_c para a reação



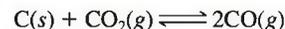
é 0,83 a 375°C . Uma amostra de 14,6 g de amônia é colocada em um balão de 4,00 L e aquecida a 375°C . Calcule as concentrações de todos os gases quando o equilíbrio for atingido.

- 14.113** Introduziu-se 1,0 mol de N_2O_4 em um recipiente onde se criou o vácuo e permitiu-se que se alcançasse o equilíbrio a uma certa temperatura



A massa molar média da mistura reagente foi de 70,6 g/mol. (a) Calcule a fração molar dos gases. (b) Calcule K_p da reação se a pressão total foi de 1,2 atm. (c) Qual seria a fração molar se houvesse um aumento na pressão para 4,0 atm pela redução do volume à mesma temperatura?

- 14.114** A constante de equilíbrio (K_p) da reação



é 1,9 a 727°C . Qual é a pressão total que deve ser aplicada ao sistema reagente para obter 0,012 mol de CO_2 e 0,025 mol de CO ?

- 14.115** As constantes de velocidade direta e inversa da reação $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ são $3,6 \times 10^{-3}/\text{M} \cdot \text{s}$ e $8,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, a 323 K. Calcule as pressões de equilíbrio para todas as espécies começando a $P_A = 1,6$ atm e $P_B = 0,44$ atm.

- 14.116** A constante de equilíbrio (K_p) da reação $\text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(g)$ é 2,93 a 127°C . Inicialmente havia 2,00 mols de PCl_3 e 1,00 mol de Cl_2 . Calcule as pressões parciais dos gases em equilíbrio se a pressão total for 2,00 atm.

- 14.117** Considere a reação entre NO_2 e N_2O_4 em um recipiente fechado:

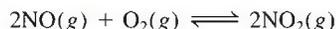


Inicialmente há 1 mol de N_2O_4 . Em equilíbrio, dissociou-se α mol de N_2O_4 para formar NO_2 . (a) Derive uma expressão para K_p em termos de α e P , a pressão total. (b) Como a expressão em (a) poderá ajudá-lo a prever a alteração do equilíbrio devido a um aumento em P ? A sua previsão está em conformidade com o princípio de Le Châtelier?

- 14.118** A dependência da constante de equilíbrio de uma reação em relação à temperatura é dada pela equação de van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

onde C representa uma constante. O seguinte quadro apresenta a constante de equilíbrio (K_p) da reação a várias temperaturas



K_p	138	5,12	0,436	0,0626	0,0130
$T(\text{K})$	600	700	800	900	1000

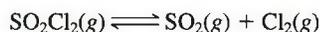
Determine graficamente ΔH° da reação.

- 14.119** (a) Utilize a equação de van't Hoff do Problema 14.118 para derivar a seguinte expressão, que relaciona as constantes de equilíbrio a duas temperaturas diferentes

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

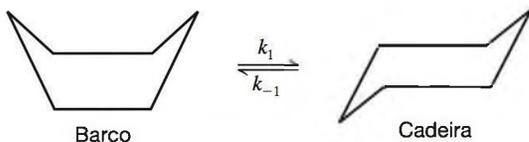
Como esta equação justifica a previsão baseada no princípio de Le Châtelier acerca do deslocamento no equilíbrio com a temperatura? (b) As pressões de vapor da água são 31,82 mmHg a 30°C e 92,51 mmHg a 50°C. Calcule o calor molar de vaporização da água.

- 14.120** O K_p para a reação



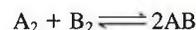
é 2,05 a 648 K. Uma amostra de SO_2Cl_2 foi colocada em um recipiente e aquecida até 648 K enquanto se manteve constante a pressão total a 9,00 atm. Calcule as pressões parciais dos gases em equilíbrio.

- 14.121** A forma em “barco” e em “cadeira” do cicloexano (C_6H_{12}) interconverte-se conforme mostrado a seguir:



Nesta representação omitiram-se os átomos de H e pressupõe-se que há um átomo de C em cada uma das interseções de duas linhas (ligações). A conversão é de primeira ordem em cada direção. A energia de ativação para a conversão cadeira \rightarrow barco é 41 kJ/mol. Se o fator de frequência for $1,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, qual será o valor de k_1 a 298 K? A constante de equilíbrio K_c da reação é $9,83 \times 10^3$ a 298 K.

- 14.122** Considere a seguinte reação a uma certa temperatura



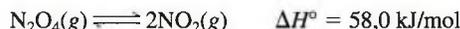
A mistura de 1 mol de A_2 com 3 mols de B_2 produz x mol de AB em equilíbrio. A adição de mais 2 mols de A_2 produz outro x mol de AB . Qual é a constante de equilíbrio da reação?

- 14.123** O iodo é moderadamente solúvel em água, mas muito mais em tetracloreto de carbono (CCl_4). A constante de equilíbrio, também chamada de coeficiente de partição, para a distribuição de I_2 entre estas duas fases



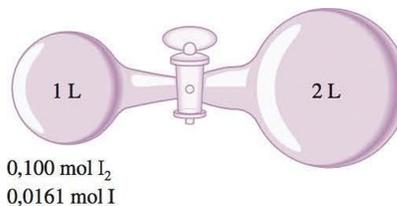
é 83 a 20°C. (a) Um estudante adiciona 0,030 L de CCl_4 a 0,200 L de uma solução aquosa contendo 0,032 g de I_2 . A mistura é agitada e deixa-se então as duas fases separarem-se. Calcule a fração de I_2 restante na fase aquosa. (b) Agora o estudante repete a extração de I_2 com outros 0,030 L de CCl_4 . Calcule a fração de I_2 da solução original que resta na fase aquosa. (c) Compare o resultado em (b) com uma única extração que utiliza 0,060 L de CCl_4 . Comente a diferença.

- 14.124** Considere o seguinte sistema em equilíbrio:



(a) Se o volume do sistema reacional for alterado à temperatura constante, descreva o aspecto da representação gráfica de P em função de $1/V$ deste sistema. (*Sugestão:* ver Figura 5.7.) (b) Se as temperaturas do sistema reacional forem alteradas à pressão constante, descreva o aspecto da representação gráfica de V em função de T deste sistema. (*Sugestão:* ver Figura 5.9.)

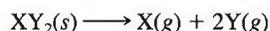
- 14.125** A 1200°C, a constante de equilíbrio (K_c) da reação $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ é $2,59 \times 10^{-3}$. Calcule as concentrações de I_2 e de I depois de a válvula ter sido aberta e o sistema restabelecer o equilíbrio à mesma temperatura.



Interpretação, modelagem & estimativa

14.126 Estime a pressão de vapor da água a 60°C (ver Problema 14.119).

14.127 O composto $XY_2(s)$ decompõe-se para formar $X(g)$ e $Y(g)$ de acordo com a seguinte equação química:



Uma amostra com 0,01 mol de $XY_2(s)$ foi colocada em um recipiente de 1 L, que foi vedado, e aquecida a 500°C. Permitiu-se que a reação atingisse o equilíbrio; neste ponto, sobrou uma parte de $XY_2(s)$ no recipiente. Repetiu-se a experiência, mas desta vez utilizou-se um recipiente de 2 L; novamente sobrou um pouco de $XY_2(s)$ no recipiente depois de ter sido estabelecido o equilíbrio. Repetiu-se o processo, duplicando sempre o volume do recipiente, até que se utilizou um recipiente de 16 L; neste ponto, o aquecimento do recipiente e do

seu conteúdo a 500°C resultou na decomposição total do 0,01 mol de $XY_2(s)$ de acordo com a reação descrita anteriormente. Estime K_c e K_p da reação a 500°C.

14.128 Utilizando o equilíbrio químico simplificado mencionado no texto *Química em Ação* na página 653, qual deverá ser o aumento da concentração de hemoglobina, Hb, no sangue de uma pessoa, se ela for morar a uma altitude de 2 km acima do nível do mar, para que ela continue a ter a mesma concentração de HbO_2 que tinha quando vivia ao nível do mar?

14.129 A constante de equilíbrio (K_p) da reação



é $1,8 \times 10^{-4}$ a 872 K e 0,048 a 1173 K. A partir destes dados, estime a entalpia de ligação de I_2 . (*Sugestão*: ver a equação de van't Hoff's no Problema 14.119.)

Respostas dos exercícios

14.1 $K_c = \frac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}$; $K_p = \frac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$ **14.2** $2,2 \times 10^2$.

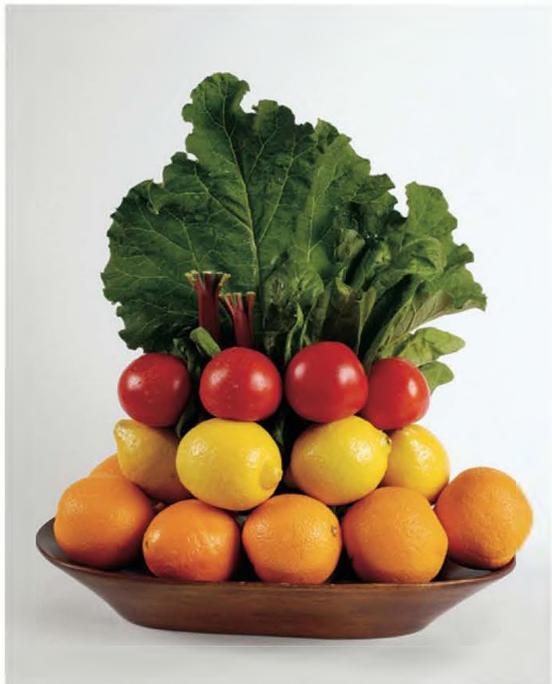
14.3 347 atm. **14.4** 1,2.

14.5 $K_c = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$; $K_p = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}$

14.6 $K_p = 0,0702$; $K_c = 6,68 \times 10^{-5}$. **14.7** (a) $K_a = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$,

(b) $K_b = \frac{[O_3]^3}{[O_2]}$; $K_a = K_b^3$

14.8 Da direita para a esquerda. **14.9** $[HI] = 0,031 M$, $[H_2] = 4,3 \times 10^{-3} M$, $[I_2] = 4,3 \times 10^{-3} M$. **14.10** $[Br_2] = 0,065 M$, $[Br] = 8,4 \times 10^{-3} M$. **14.11** $Q_p = 4 \times 10^5$: a reação global se deslocará predominantemente da direita para a esquerda. **14.12** Da esquerda para a direita. **14.13** O equilíbrio se deslocará: (a) da esquerda para a direita; (b) da esquerda para a direita; e (c) da direita para a esquerda; (d) Um catalisador não terá efeito no equilíbrio.



Muitos dos ácidos orgânicos são originários do reino vegetal. O limão, a laranja e o tomate contêm ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C ($C_6H_8O_6$), e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$); o ruibarbo e o espinafre contêm ácido oxálico ($H_2C_2O_4$).

- 15.1 Ácidos e bases de Brønsted
- 15.2 Propriedades ácido-base da água
- 15.3 pH – uma medida de acidez
- 15.4 Força de ácidos e de bases
- 15.5 Ácidos fracos e constantes de ionização ácida
- 15.6 Bases fracas e constantes de ionização básica
- 15.7 Relação entre as constantes de ionização de ácidos e as suas bases conjugadas
- 15.8 Ácidos dipróticos e polipróticos
- 15.9 Estrutura molecular e força dos ácidos
- 15.10 Propriedades ácido-base dos sais
- 15.11 Propriedades ácido-base dos óxidos e hidróxidos
- 15.12 Ácidos e bases de Lewis

Neste capítulo

- Começamos revendo e ampliando as definições de Brønsted de ácidos e de bases (no Capítulo 4) em termos de pares ácido-base conjugados. (15.1)
- Em seguida vamos examinar as propriedades ácido-base da água e definir a constante do produto iônico para a autoionização da água produzir íons H^+ e OH^- . (15.2)
- Definimos pH como uma medida de acidez e apresentamos a escala pOH. Vemos que a acidez de uma solução depende das concentrações relativas dos íons H^+ e OH^- . (15.3)
- Os ácidos e as bases podem ser classificados como fortes ou fracos, dependendo do seu grau de ionização na solução. (15.4)
- Vamos aprender a calcular o pH de uma solução de um ácido fraco a partir da sua concentração e da constante de ionização e a fazer cálculos semelhantes para bases fracas. (15.5 e 15.6)
- Vamos derivar uma relação importante entre o ácido e as constantes de ionização básicas de um par conjugado. (15.7)
- Depois vamos estudar os ácidos dipróticos e polipróticos. (15.8)
- Continuamos analisando a relação entre a força do ácido e a estrutura molecular. (15.9)
- As reações entre os sais e a água podem ser estudadas em termos da ionização dos ácidos e das bases dos cátions e dos ânions que compõem o sal. (15.10)
- Os óxidos e os hidróxidos podem ser classificados como ácidos, básicos e anfóteros. (15.11)
- Concluímos o capítulo com a análise dos ácidos e das bases de Lewis. Um ácido de Lewis é um receptor de elétrons e uma base de Lewis é uma doadora de elétrons. (15.12)

Alguns dos processos mais importantes nos sistemas químicos e biológicos são as reações ácido-base em soluções aquosas. Neste primeiro de dois capítulos sobre as propriedades de ácidos e bases, estudaremos as definições de ácidos e bases, a escala de pH, a ionização de ácidos fracos e bases fracas e a relação entre a força de um ácido e a sua estrutura molecular. Também vamos analisar óxidos que podem atuar como ácidos e bases.

15.1 Ácidos e bases de Brønsted

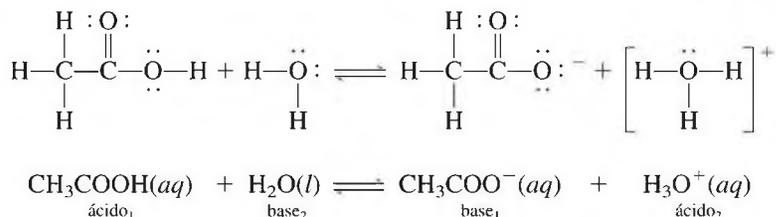
No Capítulo 4 definimos um ácido de Brønsted como uma substância capaz de ceder um próton, e uma base de Brønsted como uma substância capaz de aceitar um próton. Estas definições são geralmente apropriadas para uma discussão das propriedades e reações de ácidos e bases.

O conceito de *par ácido-base conjugado*, isto é, um ácido e a sua base conjugada ou uma base e o seu ácido conjugado, é uma extensão da definição de ácidos e bases de Brønsted.

Cada ácido de Brønsted tem uma base conjugada e cada base de Brønsted tem um ácido conjugado. Por exemplo, o íon cloreto (Cl^-) é a base conjugada formada a partir do ácido HCl, e H_2O é a base conjugada do ácido H_3O^+ (íon hidrônio).

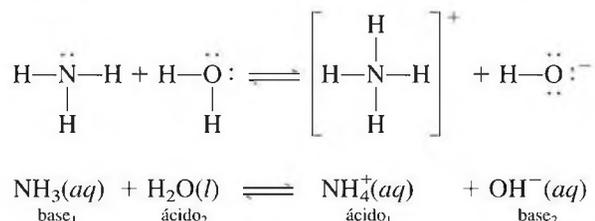


Da mesma forma, a ionização do ácido acético pode ser representada por:



Os índices 1 e 2 designam os dois pares ácido-base conjugados. Assim, o íon acetato (CH_3COO^-) é a base conjugada de CH_3COOH . Tanto a ionização do HCl (ver Seção 4.3) quanto a ionização de CH_3COOH são exemplos de reações ácido-base de Brønsted.

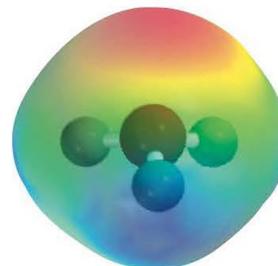
A definição de Brønsted também permite classificar a amônia como uma base devido à sua capacidade de aceitar um próton:



Neste caso, NH_4^+ é o ácido conjugado da base NH_3 e o íon hidróxido OH^- é a base conjugada do ácido H_2O . Note que o átomo da base de Brønsted que aceita o próton deve ter um par de elétrons isolado.

No Exemplo 15.1 identificamos os pares conjugados em uma reação ácido-base.

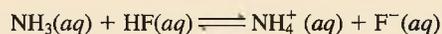
Conjugado significa "juntos".



Mapa de potencial eletrostático do íon hidrônio. O próton está sempre associado a moléculas de água em solução aquosa. O íon H_3O^+ é a fórmula mais simples de um próton hidratado.

Exemplo 15.1

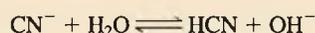
Identifique os pares ácido-base conjugados na reação entre a amônia e o ácido fluorídrico em solução aquosa



Estratégia Lembre-se de que uma base conjugada tem sempre um átomo de H a menos e uma carga negativa a mais (ou uma carga positiva a menos) do que a fórmula do ácido correspondente.

Resolução NH_3 tem um átomo de H a menos e uma carga positiva a menos que NH_4^+ . F^- tem um átomo de H a menos e uma carga negativa a mais do que HF . Portanto, os pares ácido-base conjugados são (1) NH_4^+ e NH_3 e (2) HF e F^- .

Exercício Identifique os pares ácido-base conjugados da reação:



Problema semelhante: 15.5.

Revisão de conceitos

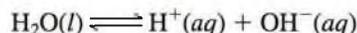
Qual dos seguintes pares não é um par ácido-base conjugado?

(a) $\text{HNO}_2 - \text{NO}_2^-$, (b) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3^{2-}$, (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ - \text{CH}_3\text{NH}_2$.

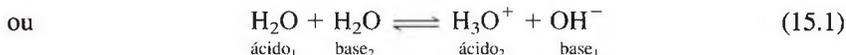
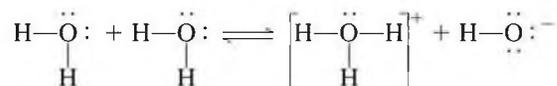
É aceitável representar o próton em solução aquosa tanto por H^+ quanto por H_3O^+ . A fórmula H^+ é mais simples em cálculos que envolvem concentrações do íon hidrogênio e constantes de equilíbrio, enquanto H_3O^+ é mais útil ao discutir as propriedades ácido-base de Brønsted.

15.2 Propriedades ácido-base da água

A água, como sabemos, é um solvente único. Uma das suas propriedades especiais é a sua capacidade de atuar quer como ácido, quer como base. A água atua como base em reações com ácidos, como HCl e CH_3COOH , e atua como ácido em reações com bases, como NH_3 . A água é um eletrólito muito fraco e, portanto, um fraco condutor de eletricidade, mas sofre ionização embora em menor grau:



Esta reação algumas vezes é chamada de *autoionização* da água. Para descrever as propriedades de autoionização da água na estrutura de Brønsted, exprimimos a sua autoionização como segue (também representada na Figura 15.1):



Os pares ácido-base conjugados são (1) H_2O (ácido) e OH^- (base) e (2) H_3O^+ (ácido) e H_2O (base).

Produto iônico da água

No estudo das reações ácido-base, a concentração do íon hidrogênio é fundamental; o seu valor indica a acidez ou basicidade de uma solução. Uma vez que

A água da torneira e a água de fontes subterrâneas conduzem eletricidade porque contêm muitos íons dissolvidos.

Lembre-se de que, em água pura, $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$ (ver p. 585).

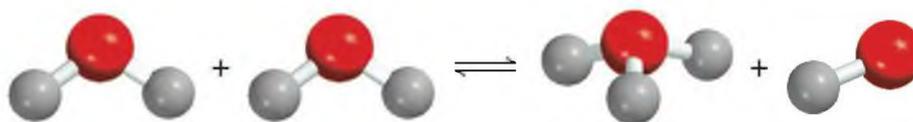


Figura 15.1 Reação entre duas moléculas de água para formar íons hidrônio e hidróxido.

apenas uma pequena fração das moléculas de água está ionizada, a concentração da água, $[H_2O]$, permanece praticamente inalterada. Portanto, a constante de equilíbrio para a autoionização da água, de acordo com a Equação (15.1), é:

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Uma vez que usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ indistintamente para representar o próton hidratado, a constante de equilíbrio também pode ser expressa como

$$K_c = [H^+][OH^-]$$

Para indicar que a constante de equilíbrio se refere à autoionização da água, substituímos K_c por K_w

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \quad (15.2)$$

onde K_w é a **constante do produto iônico**, que é o produto das concentrações molares dos íons H^+ e OH^- a uma dada temperatura.

Em água pura a $25^\circ C$, as concentrações de H^+ e OH^- são iguais e têm os valores $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$ e $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$. Assim, da Equação (15.2), a $25^\circ C$

$$K_w = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

Quer se trate de água pura ou de uma solução aquosa de uma espécie dissolvida, observa-se *sempre* a seguinte relação, a $25^\circ C$:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (15.3)$$

Sempre que $[H^+] = [OH^-]$, diz-se que a solução aquosa é neutra. Em uma solução ácida, há excesso de íons H^+ e $[H^+] > [OH^-]$. Em uma solução básica, há excesso de íons hidróxido, portanto, $[H^+] < [OH^-]$. Na prática, podemos mudar a concentração tanto dos íons H^+ como de OH^- em solução, mas não podemos mudar ambos independentemente. Se ajustarmos a solução de modo que $[H^+] = 1,0 \times 10^{-6} M$, a concentração de OH^- *tem de* mudar para

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-6}} = 1,0 \times 10^{-8} M$$

No Exemplo 15.2 há uma aplicação da Equação (15.3).

Exemplo 15.2

A concentração de íons OH^- em uma certa solução de amônia de limpeza doméstica é $0,0025 M$. Calcule a concentração de íons H^+ .

Estratégia É dada a concentração de íons OH^- e pede-se para calcular $[H^+]$. A relação entre $[H^+]$ e $[OH^-]$ na água ou em uma solução aquosa é dada pelo produto iônico da água, K_w [Equação (15.3)].

(Continua)

Se você pudesse separar e examinar ao acaso 10 partículas (H_2O , H^+ ou OH^-) por segundo de um litro de água, em média você levaria dois anos, trabalhando sem parar, para encontrar um íon H^+ !

(Continuação)

Resolução Rearranjando a Equação (15.3), escrevemos

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0025} = 4,0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Verificação Uma vez que $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, a solução é básica, conforme esperado a partir da discussão anterior sobre a reação da amônia com água.

Exercício Calcule a concentração de íons OH^- em uma solução de HCl cuja concentração do íon hidrogênio é 1,3 M.

Problemas semelhantes 15.15, 15.16.

15.3 pH – uma medida de acidez

Uma vez que as concentrações de H^+ e OH^- em soluções aquosas são frequentemente números muito pequenos e, portanto, inconvenientes de lidar, Soren Sorensen,¹ em 1909, propôs uma medida mais prática, chamada de pH. O **pH** de uma solução é definido como o logaritmo da concentração do íon hidrogênio (em mol/L), com sinal negativo:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (15.4)$$

Não se esqueça de que a Equação (15.4) é apenas uma definição concebida a fim de fornecer números convenientes para trabalhar. O logaritmo com sinal negativo dá um número positivo para o pH que, de outro modo, seria negativo devido ao baixo valor de $[\text{H}^+]$. Além disso, o termo $[\text{H}^+]$ na Equação (15.4) diz respeito apenas à *parte numérica* da expressão para a concentração do íon hidrogênio, visto que não se pode aplicar logaritmos a unidades. Assim, tal como a constante de equilíbrio, o pH de uma solução é uma quantidade adimensional.

Uma vez que o pH é simplesmente um modo de exprimir a concentração hidrogeniônica, as soluções ácidas e básicas a 25°C podem ser distinguidas pelos seus valores de pH como segue:

Soluções ácidas: $[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, pH < 7,00

Soluções básicas: $[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, pH > 7,00

Soluções neutras: $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, pH = 7,00

Note que o pH aumenta quando $[\text{H}^+]$ diminui.

Por vezes podem dar o valor do pH de uma solução e pedirem para calcular a concentração de íons H^+ . Neste caso, precisamos aplicar o antilogaritmo da Equação (15.4) da seguinte maneira:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{ou} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (15.5)$$

Note que a definição de pH recém-apresentada e todos os cálculos que envolvem concentrações de soluções (expressos como molaridades ou molalidades) discutidos nos capítulos anteriores estão sujeitos a erro porque pressupomos comportamento ideal. Na realidade, a formação de pares de íons e outros tipos de interações intermoleculares podem afetar as concentrações reais das espécies em

¹ Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Bioquímico dinamarquês. Sorensen escreveu o símbolo originalmente como p_H e designou p como o “expoente do íon hidrogênio” (*Wasserstoffionexponent*); é a letra inicial de *Potenz* (alemão), *puissance* (francês), *power* (inglês) e *potência* (português). Hoje escreve-se o símbolo como pH.

O pH de soluções ácidas concentradas pode ser negativo. Por exemplo, o pH de uma solução de HCl 2,0 M é -0,30.



Figura 15.2 Em laboratório, é muito comum usar um aparelho medidor de pH (pHmetro) para avaliar o pH de uma solução. Embora muitos aparelhos medidores de pH tenham escalas com valores de 1 a 14, o valor do pH na verdade pode ser menor que 1 e maior que 14.

solução. A situação é análoga à da relação entre o comportamento dos gases ideais e dos gases reais discutida no Capítulo 5. Dependendo da temperatura, do volume e da quantidade e do tipo de gás presente, a pressão medida do gás pode diferir da calculada usando a equação dos gases ideais. Da mesma forma, a concentração real ou “efetiva” de um soluto pode não ser a que pensávamos que deveria ser, tendo em conta a quantidade de substância originalmente dissolvida em solução. Assim como temos a equação de van der Waals e outras equações para ajustar as discrepâncias entre a equação de um gás ideal e o comportamento dos gases não ideais, também podemos dar conta do comportamento não ideal em solução.

Uma das formas é substituir o termo concentração por *atividade*, que é a concentração efetiva. Estritamente, então o pH da solução deve ser definido como

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (15.6)$$

onde a_{H^+} é a atividade do íon H^+ . Conforme mencionado no Capítulo 14 (ver p. 629), em uma solução ideal, a atividade é numericamente igual à concentração. Nas soluções reais, a atividade difere em geral da concentração e, por vezes, consideravelmente. Sabendo a concentração do soluto, há formas confiáveis baseadas na termodinâmica para estimar a sua atividade, mas seus detalhes estão além do âmbito desta obra. Não se esqueça, portanto, de que, com a exceção das soluções diluídas, a medição do pH em geral não coincide com os resultados dos cálculos da Equação (15.4) porque a concentração do íon H^+ em molaridade não é numericamente igual ao valor da sua atividade. Apesar de continuarmos a utilizar a concentração, é importante saber que este enfoque dá apenas uma aproximação dos processos químicos que realmente ocorrem em solução.

Em laboratório, o pH de uma solução é medido com um aparelho medidor de pH ou pHmetro (Figura 15.2). Na Tabela 15.1 estão indicados os valores de pH de alguns fluidos comuns. Conforme se pode observar, o pH dos fluidos do corpo varia muito, dependendo da localização e função. O valor baixo do pH (elevada acidez) do suco gástrico facilita a digestão, enquanto é necessário um valor mais elevado no sangue para o transporte de oxigênio. Estas ações dependentes do pH serão ilustradas nos textos *Química em Ação* neste capítulo e no Capítulo 16.

Uma escala de pOH análoga à de pH é feita ao usar o logaritmo da concentração de uma solução de íon hidróxido com o sinal negativo. Portanto, definimos pOH como

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (15.7)$$

Se o valor pOH de uma solução for dado e pede-se o cálculo da concentração de íons OH^- , aplicamos o antilogaritmo da Equação (15.7) da seguinte forma

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (15.8)$$

Tabela 15.1 Valores de pH de alguns fluidos comuns

Amostra	Valor do pH
Suco gástrico no estômago	1,0-2,0
Suco de limão	2,4
Vinagre	3,0
Suco de toranja	3,2
Suco de laranja	3,5
Urina	4,8-7,5
Água exposta ao ar*	5,5
Saliva	6,4-6,9
Leite	6,5
Água pura	7,0
Sangue	7,35-7,45
Lágrimas	7,4
Leite de magnésia	10,6
Amônia de limpeza doméstica	11,5

* Água exposta ao ar durante um longo período de tempo absorve CO_2 atmosférico formando ácido carbônico, H_2CO_3 .

Consideremos outra vez a constante do produto iônico da água, a 25°C:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

Aplicando logaritmos e multiplicando por -1 ambos os lados, obtemos

$$\begin{aligned} -(\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-]) &= -\log (1,0 \times 10^{-14}) \\ -\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] &= 14,00 \end{aligned}$$

Das definições de pH e pOH, obtemos

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \quad (15.9)$$

A Equação (15.9) proporciona outra maneira de exprimir a relação entre a concentração do íon H^+ e a concentração do íon OH^- .

Os Exemplos 15.3, 15.4 e 15.5 ilustram cálculos que envolvem pH.

Exemplo 15.3

A concentração de íons H^+ em uma garrafa de vinho de mesa era $3,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ logo depois de remover a rolha. Somente metade do vinho foi consumida. A outra metade, depois de ter sido guardada em contato com o ar durante um mês, tinha uma concentração de íon hidrogênio igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Calcule o pH do vinho nestas duas ocasiões.

Estratégia É dada a concentração do íon H^+ e pede-se para calcular o pH da solução. Qual é a definição de pH?

Resolução De acordo com a Equação (15.4), $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Quando a garrafa foi aberta, $[\text{H}^+] = 3,2 \times 10^{-4}$, que substituímos na Equação (15.4)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ &= -\log (3,2 \times 10^{-4}) = 3,49 \end{aligned}$$

Na segunda ocasião, $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, de modo que

$$\text{pH} = -\log (1,0 \times 10^{-3}) = 3,00$$

Comentário O aumento da concentração hidrogeniônica (ou diminuição do pH) é principalmente resultado da conversão de parte do álcool (etanol) em ácido acético, reação que ocorre na presença de oxigênio.

Exercício O ácido nítrico (HNO_3) é usado na produção de fertilizantes, corantes, fármacos e explosivos. Calcule o pH de uma solução de HNO_3 que tem uma concentração de íon hidrogênio $0,76 \text{ M}$.

Em cada caso, o pH só tem dois algarismos significativos. Os dois dígitos à direita da casa decimal em 3,49 indicam que há dois algarismos significativos no número original (ver Apêndice 4).

Problemas semelhantes: 15.17, 15.18.

Exemplo 15.4

O pH da água da chuva recolhida em uma certa região do Nordeste dos Estados Unidos em um dado dia era 4,82. Calcule a concentração do íon H^+ da água da chuva.

Estratégia Aqui é dado o pH de uma solução e pede-se para calcular $[\text{H}^+]$. Uma vez que o pH é definido como $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, obtemos $[\text{H}^+]$ pelo antilogaritmo do pH; isto é, $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, conforme mostrado na Equação (15.5).

Resolução Da Equação (15.4)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4,82$$

Então,

$$\log [\text{H}^+] = -4,82$$

Para calcular $[\text{H}^+]$, temos que aplicar o antilogaritmo a $-4,82$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,82} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Verificação Como o pH está entre 4 e 5, podemos esperar que $[\text{H}^+]$ esteja entre $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Portanto, a resposta é razoável.

Exercício O pH de um suco de laranja é 3,33. Calcule a concentração do íon H^+ .

As calculadoras científicas têm uma função “antilog” que algumas vezes é indicada por INV log ou 10^x .

Problema semelhante: 15.19.

Exemplo 15.5

Em uma solução de NaOH, $[\text{OH}^-]$ é $2,9 \times 10^{-4} \text{ M}$. Calcule o pH da solução.

Estratégia A resolução deste problema tem duas etapas. Primeiro calculamos o pOH usando a Equação (15.7). Depois, usamos a Equação (15.9) para calcular o pH da solução.

Resolução Usamos a Equação (15.7):

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\ &= -\log (2,9 \times 10^{-4}) \\ &= 3,54 \end{aligned}$$

Agora usamos a Equação (15.9):

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14,00 \\ \text{pH} &= 14,00 - \text{pOH} \\ &= 14,00 - 3,54 = 10,46 \end{aligned}$$

Alternativamente, podemos usar a constante do produto iônico da água, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ para calcular $[\text{H}^+]$. Tente fazê-lo.

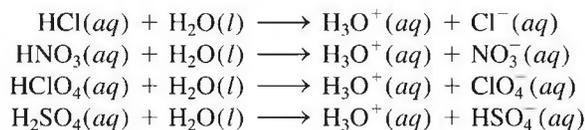
Verificação A resposta mostra que a solução é básica ($\text{pH} > 7$), o que está de acordo com uma solução de NaOH.

Exercício A concentração de OH^- de uma amostra de sangue é $2,5 \times 10^{-7} \text{ M}$. Qual é o pH do sangue?

Problema semelhante: 15.18.

15.4 Força de ácidos e de bases

Ácidos fortes são eletrólitos fortes que, para efeitos práticos, se consideram completamente ionizados em água (Figura 15.3). A maioria dos ácidos fortes são ácidos inorgânicos: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico (HClO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4):



Na realidade, não são conhecidos ácidos que se ionizam completamente em água.

 **Animação**
A dissociação de ácidos fortes e fracos

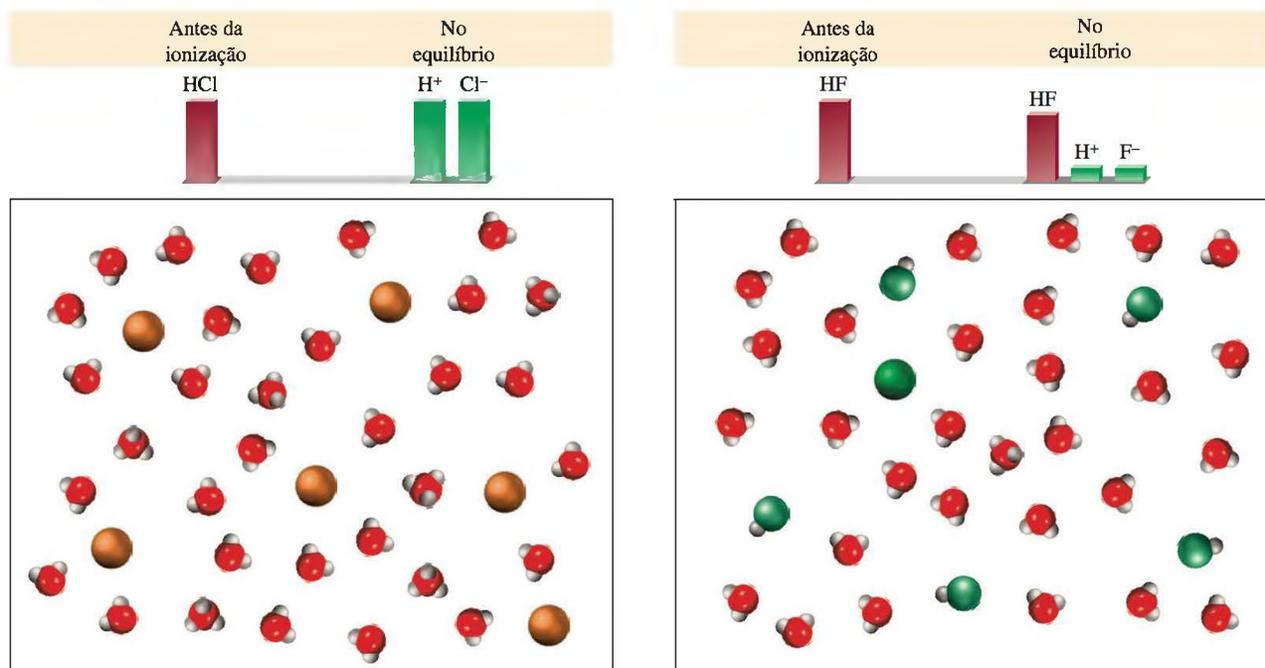


Figura 15.3 Extensão da ionização de um ácido forte, como o HCl (esquerda), e de um ácido fraco, como o HF (direita). Inicialmente estavam presentes 6 moléculas de HCl e 6 de HF. Supõe-se que o ácido forte está completamente ionizado em solução. O próton existe em solução na forma de íon hidrônio (H₃O⁺).

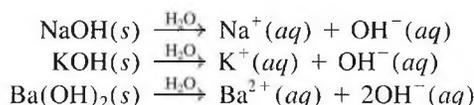


À mesma concentração, o zinco reage mais vigorosamente com um ácido forte, como HCl (esquerda), do que com um ácido fraco, como CH₃COOH (direita), porque há mais íons H⁺ na primeira solução.

Note que H₂SO₄ é um ácido diprótico; mostramos aqui apenas o primeiro passo da ionização. No equilíbrio, soluções de ácidos fortes não contêm moléculas de ácido não ionizadas.

A maior parte dos ácidos são **ácidos fracos** que, *em solução aquosa, estão parcialmente ionizados*. No equilíbrio, as soluções aquosas de ácidos fracos contêm uma mistura de moléculas do ácido não ionizadas, H₃O⁺ e a base conjugada. O ácido fluorídrico (HF), o ácido acético (CH₃COOH) e o íon amônio (NH₄⁺) são exemplos de ácidos fracos. A ionização limitada dos ácidos fracos está relacionada com a constante de equilíbrio de ionização que será abordada na próxima seção.

Tal como os ácidos fortes, as **bases fortes são eletrólitos fortes que se ionizam completamente em água**. Hidróxidos de metais alcalinos e de certos metais alcalino-terrosos são bases fortes. [Todos os hidróxidos de metais alcalinos são solúveis. Dos hidróxidos de metais alcalino-terrosos, Be(OH)₂ e Mg(OH)₂ são insolúveis; Ca(OH)₂ e Sr(OH)₂ são ligeiramente solúveis; e Ba(OH)₂ é solúvel.] Alguns exemplos de bases fortes são:



Estritamente, os hidróxidos destes metais não são bases de Brønsted porque não podem aceitar um próton. Contudo, o íon hidróxido (OH⁻) formado quando eles se ionizam é uma base de Brønsted porque pode aceitar um próton:

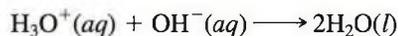
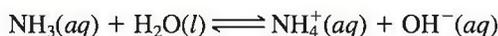


Tabela 15.2 Forças relativas de pares ácido-base conjugados

	Ácido	Base conjugada		
↑ Força do ácido aumenta	Ácidos fortes	HClO ₄ (ácido perclórico)	ClO ₄ ⁻ (íon perclorato)	↓ Força da base aumenta
		HI (ácido iodídrico)	I ⁻ (íon iodeto)	
		HBr (ácido bromídrico)	Br ⁻ (íon brometo)	
		HCl (ácido clorídrico)	Cl ⁻ (íon cloreto)	
		H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	HSO ₄ ⁻ (íon hidrogenossulfato)	
		HNO ₃ (ácido nítrico)	NO ₃ ⁻ (íon nitrato)	
		H ₃ O ⁺ (íon hidrônio)	H ₂ O (água)	
		HSO ₄ ⁻ (íon hidrogenossulfato)	SO ₄ ²⁻ (íon sulfato)	
		HF (ácido fluorídrico)	F ⁻ (íon fluoreto)	
		HNO ₂ (ácido nitroso)	NO ₂ ⁻ (íon nitrito)	
Ácidos fracos	HCOOH (ácido fórmico)	HCOO ⁻ (íon formiato)		
	CH ₃ COOH (ácido acético)	CH ₃ COO ⁻ (íon acetato)		
	NH ₄ ⁺ (íon amônio)	NH ₃ (amônia)		
	HCN (ácido cianídrico)	CN ⁻ (íon cianeto)		
	H ₂ O (água)	OH ⁻ (íon hidróxido)		
	NH ₃ (amônia)	NH ₂ ⁻ (íon amida)		

Assim, quando dizemos que NaOH ou qualquer outro hidróxido é uma base, estamos realmente nos referindo à espécie OH⁻ derivada do hidróxido.

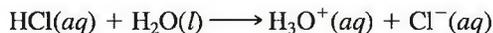
As **bases fracas**, como os ácidos fracos, são **eletrólitos fracos**. A amônia é uma base fraca que ioniza-se muito pouco em água:



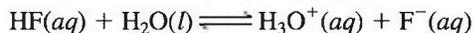
Repare que, ao contrário dos ácidos, NH₃ não doa um próton à água. Em vez disso, NH₃ comporta-se como uma base ao aceitar o próton da água para formar íons NH₄⁺ e OH⁻.

A Tabela 15.2 apresenta uma lista de alguns pares ácido-base conjugados importantes por ordem das suas forças relativas. Os pares ácido-base conjugados têm as seguintes propriedades:

1. Se um ácido é forte, a sua base conjugada não tem força mensurável. Assim, o íon Cl⁻, que é a base conjugada do ácido forte HCl, é uma base extremamente fraca.
2. H₃O⁺ é o ácido mais forte que pode existir em solução aquosa. Ácidos mais fortes que H₃O⁺ reagem com a água para formar H₃O⁺ e as suas bases conjugadas. Assim, HCl, que é um ácido mais forte que H₃O⁺, reage completamente com a água para produzir H₃O⁺ e Cl⁻:

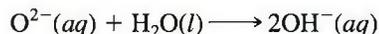


Ácidos mais fracos que H₃O⁺ reagem muito menos com a água, produzindo H₃O⁺ e as suas bases conjugadas. Por exemplo, o seguinte equilíbrio está essencialmente deslocado para a esquerda:



3. O íon OH⁻ é a base mais forte que existe em solução aquosa. Bases mais fortes que OH⁻ reagem com a água para produzir OH⁻ e os seus ácidos

conjugados. Por exemplo, o íon óxido (O^{2-}) é uma base mais forte que OH^- , por isso reage com a água completamente como segue:



Por esta razão, o íon óxido não existe em soluções aquosas.

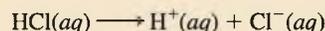
O Exemplo 15.6 apresenta cálculos do pH de uma solução que contém um ácido forte e de uma solução que contém uma base forte.

Exemplo 15.6

Calcule o pH de (a) uma solução de HCl $1,0 \times 10^{-3} M$ e (b) uma solução de $Ba(OH)_2$ $0,020 M$.

Estratégia Lembre-se de que HCl é um ácido forte e $Ba(OH)_2$ é uma base forte. Assim, estas espécies estão completamente ionizadas e nem HCl nem $Ba(OH)_2$ ficam em solução.

Resolução (a) A ionização de HCl é



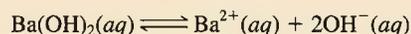
As concentrações de todas as espécies (HCl, H^+ e Cl^-) antes e depois da ionização podem ser representadas por:

	HCl(aq)	\longrightarrow	$H^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
Início (M):	$1,0 \times 10^{-3}$		0,0		0,0
Variação (M):	$-1,0 \times 10^{-3}$		$+1,0 \times 10^{-3}$		$+1,0 \times 10^{-3}$
Final (M):	0,0		$1,0 \times 10^{-3}$		$1,0 \times 10^{-3}$

Uma variação positiva (+) representa um aumento e uma variação negativa (-) indica uma diminuição de concentração. Assim

$$\begin{aligned} [H^+] &= 1,0 \times 10^{-3} M \\ \text{pH} &= -\log(1,0 \times 10^{-3}) \\ &= 3,00 \end{aligned}$$

(b) $Ba(OH)_2$ é uma base forte; cada unidade $Ba(OH)_2$ produz dois íons OH^- :



As variações das concentrações de todas as espécies podem ser representadas como segue:

	$Ba(OH)_2(aq)$	\longrightarrow	$Ba^{2+}(aq)$	+	$2OH^-(aq)$
Início (M):	0,020		0,00		0,00
Variação (M):	-0,020		+0,020		+2(0,020)
Final (M):	0,00		0,020		0,040

Assim,

$$\begin{aligned} [OH^-] &= 0,040 M \\ \text{pOH} &= -\log 0,040 = 1,40 \end{aligned}$$

Portanto, da Equação (15.8),

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14,00 - \text{pOH} \\ &= 14,00 - 1,40 \\ &= 12,60 \end{aligned}$$

Lembre-se de que $H^+(aq)$ é o mesmo que $H_3O^+(aq)$.

Usamos o método de ICE para resolver concentrações de equilíbrio, conforme mostrado na Seção 14.4 (p. 643).

Verificação Note que tanto em (a) quanto em (b) desprezamos a contribuição da autoionização da água para $[H^+]$ e $[OH^-]$ porque $1,0 \times 10^{-7}$ é muito pequeno comparado com $1,0 \times 10^{-3}$ e $0,040 M$.

Exercício Calcule o pH de uma solução de $Ba(OH)_2$ $1,8 \times 10^{-2} M$.

Problema semelhante: 15.18.

Se soubermos a força relativa de dois ácidos, podemos prever a posição do equilíbrio entre um dos ácidos e a base conjugada do outro, conforme mostra o Exemplo 15.7.

Exemplo 15.7

Indique a direção da seguinte reação em solução aquosa:



Estratégia Trata-se de determinar se, no equilíbrio, a reação estará deslocada para a direita, favorecendo HCN e NO_2^- , ou para a esquerda, favorecendo HNO_2 e CN^- . Qual dos dois é o ácido mais forte e, portanto, o doador de prótons mais forte: HNO_2 ou HCN ? Qual é a base mais forte e, portanto, um receptor de prótons mais forte: CN^- ou NO_2^- ? Lembre-se de que quanto mais forte for o ácido, mais fraca é a sua base conjugada.

Resolução Na Tabela 15.2, vemos que HNO_2 é um ácido mais forte que HCN . Portanto, CN^- é uma base mais forte que NO_2^- . A reação resultante ocorrerá da esquerda para a direita, como está escrita, porque HNO_2 é um melhor doador de prótons que HCN (e CN^- é um melhor receptor de prótons que NO_2^-).

Exercício Indique se a constante de equilíbrio para a seguinte reação é maior ou menor que 1:



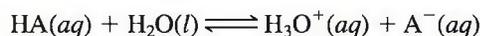
Problema semelhante: 15.37.

Revisão de conceitos

- Coloque em ordem decrescente de concentração todas as espécies iônicas e moleculares das seguintes soluções ácidas: (i) HNO_3 e (ii) HF .
- Coloque em ordem decrescente de concentração todas as espécies iônicas e moleculares das seguintes soluções básicas: (i) NH_3 e (ii) KOH .

15.5 Ácidos fracos e constantes de ionização ácida

Como vimos, há relativamente poucos ácidos fortes. A grande maioria dos ácidos é fraca. Considere um ácido fraco monoprotônico, HA . A sua ionização em água é representada por:



ou simplesmente



A expressão de equilíbrio para esta ionização é

Todas as concentrações nesta equação são concentrações no equilíbrio.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (15.10)$$

 Animação
Ionização ácida

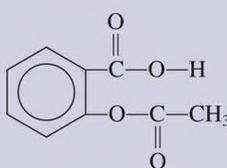
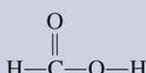
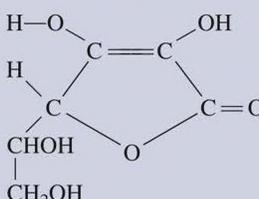
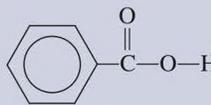
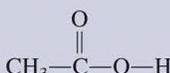
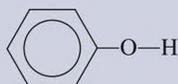
onde K_a , a **constante de ionização ácida**, é a **constante de equilíbrio para a ionização de um ácido**. A uma dada temperatura, a força do ácido HA é medida quantitativamente pelo valor de K_a . Quanto maior for o valor de K_a , mais forte é o ácido – isto é, maior a concentração dos íons H^+ no equilíbrio devido à sua ionização. Lembre-se, contudo, de que só aos ácidos fracos se associam valores de K_a .

Nas últimas páginas deste livro há o índice de todos os quadros e valores úteis.

A Tabela 15.3 apresenta uma lista de ácidos fracos e valores de K_a correspondentes a 25°C em ordem decrescente de força ácida. Embora todos estes ácidos sejam fracos, há uma grande variação de força ácida dentro do grupo. Por exemplo, o K_a do HF ($7,1 \times 10^{-4}$) é cerca de 1,5 milhão de vezes superior ao do HCN ($4,9 \times 10^{-10}$).

Geralmente, podemos calcular a concentração do íon hidrogênio ou o pH de uma solução ácida em equilíbrio pela concentração inicial do ácido e pelo seu valor de K_a .

Tabela 15.3 Constantes de ionização de alguns ácidos fracos e das suas bases conjugadas a 25°C

Nome do ácido	Fórmula	Estrutura	K_a	Base conjugada	K_b^{**}
Ácido fluorídrico	HF	H—F	$7,1 \times 10^{-4}$	F^-	$1,4 \times 10^{-11}$
Ácido nitroso	HNO_2	$\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$	$4,5 \times 10^{-4}$	NO_2^-	$2,2 \times 10^{-11}$
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$		$3,0 \times 10^{-4}$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$	$3,3 \times 10^{-11}$
Ácido fórmico	HCOOH		$1,7 \times 10^{-4}$	HCOO^-	$5,9 \times 10^{-11}$
Ácido ascórbico*	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$		$8,0 \times 10^{-5}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		$6,5 \times 10^{-5}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$1,5 \times 10^{-10}$
Ácido acético	CH_3COOH		$1,8 \times 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5,6 \times 10^{-10}$
Ácido cianídrico	HCN	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	$4,9 \times 10^{-10}$	CN^-	$2,0 \times 10^{-5}$
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		$1,3 \times 10^{-10}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$7,7 \times 10^{-5}$

* No ácido ascórbico é o grupo hidroxila superior esquerdo que está associado a esta constante de ionização.

** A constante de ionização básica K_b é analisada na Seção 15.6.

Alternativamente, se soubermos o valor do pH de uma solução de um ácido fraco e a sua concentração inicial, conseguimos determinar o seu K_a . A abordagem básica para resolver estes problemas, que tratam de concentrações de equilíbrio, é a mesma que foi usada no Capítulo 14. Contudo, uma vez que a ionização ácida representa uma das principais formas de equilíbrio químico em solução aquosa, vamos desenvolver um processo sistemático para resolver este tipo de problema que também nos ajudará a entender a química envolvida.

Suponha que você tenha de calcular o pH de uma solução de HF 0,50 M a 25°C. A ionização de HF é dada por:



A partir da Tabela 15.3, escrevemos:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7,1 \times 10^{-4}$$

O primeiro passo consiste em identificar todas as espécies presentes em solução que podem afetar o seu pH. Uma vez que os ácidos fracos se ionizam pouco, as espécies presentes em equilíbrio em maior quantidade são HF não ionizado e alguns íons H^+ e F^- . Outra espécie predominante é H_2O , mas o valor muito baixo de K_w ($1,0 \times 10^{-14}$) significa que a água não contribui significativamente para a concentração do íon H^+ . Portanto, a não ser que seja explicitamente dito, ignoraremos sempre os íons H^+ produzidos pela autoionização da água. Note que não precisamos nos preocupar com os íons OH^- que também estão presentes em solução. A concentração de OH^- pode ser determinada pela Equação (15.3) depois de calcularmos $[\text{H}^+]$.

Resumimos as variações nas concentrações de HF, H^+ e F^- de acordo com as etapas apresentadas na página 643 como segue:

	$\text{HF}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$
Início (M):	0,50 0,00 0,00
Varição (M):	$-x$ $+x$ $+x$
Equilíbrio (M):	$0,50 - x$ x x

As concentrações de HF, H^+ e F^- no equilíbrio, expressas em termos da incógnita x , são substituídas na expressão da constante de ionização para dar

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0,50 - x} = 7,1 \times 10^{-4}$$

Rearranjando esta expressão, escrevemos

$$x^2 + 7,1 \times 10^{-4}x - 3,6 \times 10^{-4} = 0$$

Trata-se de uma equação de segundo grau que pode ser resolvida usando a fórmula quadrática (ver Apêndice 4). Ou podemos usar um atalho para obter x . Uma vez que HF é um ácido fraco e os ácidos fracos se ionizam muito pouco, prevemos que x deve ser pequeno comparado com 0,50. Portanto, fazemos a aproximação

$$0,50 - x \approx 0,50$$

Agora, a expressão da constante de ionização fica

$$\frac{x^2}{0,50 - x} \approx \frac{x^2}{0,50} = 7,1 \times 10^{-4}$$

O sinal \approx significa “aproximadamente igual a”. Uma analogia da aproximação é um caminhão carregado de carvão. Perder alguns pedaços de carvão durante a viagem não variará apreciavelmente a massa global do carregamento.

Rearranjando, obtemos

$$x^2 = (0,50)(7,1 \times 10^{-4}) = 3,55 \times 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{3,55 \times 10^{-4}} = 0,019 M$$

Assim, obtivemos x sem ter usado a equação de segundo grau. No equilíbrio, temos:

$$[\text{HF}] = (0,50 - 0,019) M = 0,48 M$$

$$[\text{H}^+] = 0,019 M$$

$$[\text{F}^-] = 0,019 M$$

e o pH da solução é

$$\text{pH} = -\log(0,019) = 1,72$$

Até que ponto é válida esta aproximação? Uma vez que os valores de K_a para ácidos fracos são geralmente conhecidos com um rigor de $\pm 5\%$, é razoável considerar que x seja menos que 5% de 0,50, o número ao qual é subtraído. Em outras palavras, a aproximação é válida se a seguinte expressão for igual ou menor que 5%:

$$\frac{0,019 M}{0,50 M} \times 100\% = 3,8\%$$

Portanto, a aproximação que fizemos é aceitável.

Consideremos agora uma situação diferente. Se a concentração inicial de HF for 0,050 M e usarmos o processo anterior para resolver x , obteríamos $6,0 \times 10^{-3} M$. Entretanto, o seguinte teste mostra que esta resposta não é uma aproximação válida porque é maior do que 5% de 0,050 M:

$$\frac{6,0 \times 10^{-3} M}{0,050 M} \times 100\% = 12\%$$

Neste caso, podemos obter um valor acurado para x resolvendo a equação de segundo grau.

Equação de segundo grau

Começamos escrevendo a expressão da ionização em termos da incógnita x :

$$\frac{x^2}{0,050 - x} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 7,1 \times 10^{-4}x - 3,6 \times 10^{-5} = 0$$

Esta expressão é uma equação quadrática $ax^2 + bx + c = 0$. Usando a fórmula para essa equação, escrevemos

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$= \frac{-7,1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7,1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3,6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= \frac{-7,1 \times 10^{-4} \pm 0,012}{2}$$

$$= 5,6 \times 10^{-3} M \quad \text{ou} \quad -6,4 \times 10^{-3} M$$

A segunda solução ($x = -6,4 \times 10^{-3} M$) é fisicamente impossível porque a concentração de íons produzidos por ionização não pode ser negativa. Escolhendo $x = 5,6 \times 10^{-3} M$, podemos resolver $[HF]$, $[H^+]$ e $[F^-]$:

$$[HF] = (0,050 - 5,6 \times 10^{-3}) M = 0,044 M$$

$$[H^+] = 5,6 \times 10^{-3} M$$

$$[F^-] = 5,6 \times 10^{-3} M$$

O pH da solução, então, é

$$\text{pH} = -\log(5,6 \times 10^{-3}) = 2,25$$

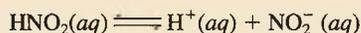
Em resumo, as principais etapas para resolver problemas de ionização de ácidos fracos são:

1. Identificar as espécies em maior quantidade que podem afetar o pH da solução. Na maioria dos casos podemos ignorar a ionização da água. Omitimos o íon hidróxido porque a sua concentração é determinada pela do íon H^+ .
2. Representar as concentrações de equilíbrio destas espécies em termos da concentração inicial do ácido e de uma só incógnita x , que indica a variação de concentração.
3. Escrever a constante de ionização ácida (K_a) em termos das concentrações de equilíbrio de H^+ , da base conjugada, e do ácido associado. Resolver primeiro x pelo método aproximado. Se a aproximação não for válida, usar a equação de segundo grau ou o método das aproximações sucessivas para resolver x .
4. Tendo obtido x , calcular as concentrações de equilíbrio de todas as espécies e/ou o pH da solução.

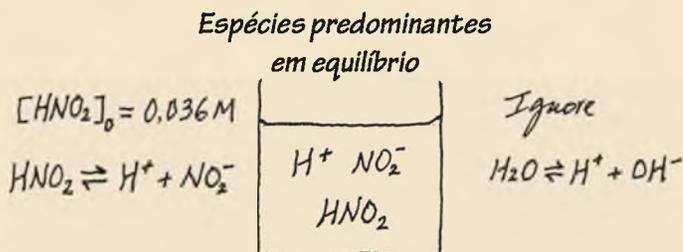
O Exemplo 15.8 ilustra este procedimento.

Exemplo 15.8

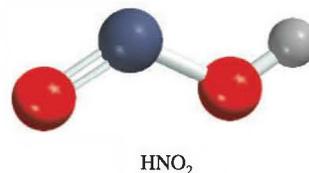
Calcule o pH de uma solução de ácido nitroso (HNO_2) 0,036 M.



Estratégia Recorde-se de que um ácido fraco se ioniza parcialmente em água. É dada a concentração inicial de um ácido fraco e pede-se para calcular o pH da solução em equilíbrio. Fazemos um esquema para ver o que acontece com as espécies em questão.



(Continua)



(Continuação)

Tal como no Exemplo 15.6, ignoramos a ionização de H_2O , assim, a principal fonte de íons H^+ é o ácido. A concentração de íons OH^- é muito pequena, como seria de se esperar para uma solução ácida, portanto, está presente como espécie minoritária.

Resolução Seguimos o procedimento já apresentado.

Etapa 1: As espécies que podem afetar o pH da solução são HNO_2 , H^+ e a base conjugada NO_2^- . Ignoramos a contribuição da água para a concentração $[\text{H}^+]$.

Etapa 2: Considerando x a concentração de equilíbrio dos íons H^+ e NO_2^- em mol/L, resumimos:

	$\text{HNO}_2(aq)$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(aq)$	$+$	$\text{NO}_2^-(aq)$
Início (M):	0,036		0,00		0,00
Varição (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilíbrio (M):	$0,036 - x$		x		x

Etapa 3. Da Tabela 15.3, escrevemos

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x}$$

Aplicando a aproximação $0,036 - x \approx 0,036$, obtemos

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x} \approx \frac{x^2}{0,036}$$

$$x^2 = 1,62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4,0 \times 10^{-3} M$$

Para testar a aproximação,

$$\frac{4,0 \times 10^{-3} M}{0,036 M} \times 100\% = 11\%$$

Dado que o resultado é maior que 5%, a nossa aproximação não é válida e devemos resolver a equação de segundo grau como segue:

$$x^2 + 4,5 \times 10^{-4}x - 1,62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4,5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4,5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1,62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3,8 \times 10^{-3} M \quad \text{ou} \quad -4,3 \times 10^{-3} M$$

A segunda solução é fisicamente impossível, porque a concentração de íons produzidos por ionização não pode ser negativa. Portanto, a solução é dada pela raiz positiva, $x = 3,8 \times 10^{-3} M$.

Etapa 4: No equilíbrio

$$[\text{H}^+] = 3,8 \times 10^{-3} M$$

$$\text{pH} = -\log(3,8 \times 10^{-3})$$

$$= 2,42$$

Verificação Note que o pH calculado indica que a solução é ácida, o que seria de se esperar para uma solução de um ácido fraco. Compare o pH calculado com o de uma solução ácida forte 0,036 M, como o HCl, para se convencer das diferenças entre um ácido forte e um ácido fraco.

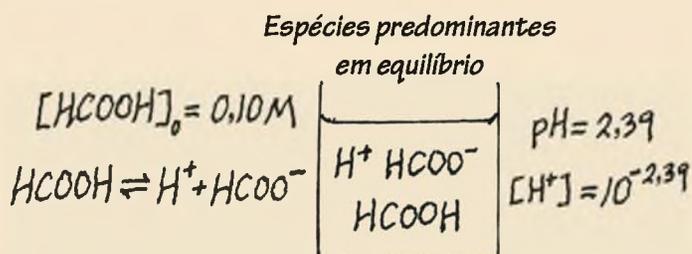
Exercício Qual é o pH de um ácido monoprótico 0,122 M cujo K_a é $5,7 \times 10^{-4}$?

Uma maneira de determinar o K_a de um ácido é medir o pH de uma solução do ácido de concentração conhecida no equilíbrio. O Exemplo 15.9 mostra esta abordagem.

Exemplo 15.9

O pH de uma solução de ácido fórmico (HCOOH) 0,10 M é 2,39. Qual é o K_a do ácido?

Estratégia O ácido fórmico é um ácido fraco e ioniza-se parcialmente em água. Note que a concentração de ácido fórmico se refere à concentração inicial, antes de a ionização ter começado. O pH da solução, por outro lado, refere-se ao estado de equilíbrio. Para calcular K_a , devemos conhecer as concentrações das três espécies: $[H^+]$, $[HCOO^-]$ e $[HCOOH]$ no equilíbrio. Como sempre, ignoramos a ionização da água. O seguinte esboço resume a situação.



Resolução Continuamos do seguinte modo.

Etapa 1: As espécies dominantes em solução são HCOOH, H^+ e a base conjugada $HCOO^-$.

Etapa 2: Primeiro calculamos a concentração do íon hidrogênio a partir do valor do pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H^+] \\ 2,39 &= -\log [H^+] \end{aligned}$$

Aplicando o antilogaritmo a ambos os lados, obtemos

$$[H^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3} M$$

Em seguida, resumimos as variações:

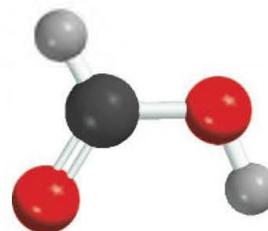
	HCOOH(aq)	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$HCOO^-(aq)$
Início (M):	0,10		0,00		0,00
Varição (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Equilíbrio (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$		$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

Note que, como conhecemos o pH e, portanto, a concentração do íon H^+ , também conhecemos as concentrações de HCOOH e $HCOO^-$ no equilíbrio.

Etapa 3: A constante de ionização do ácido fórmico é dada por

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} \\ &= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})} \\ &= 1,8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(Continua)



HCOOH

Problema semelhante: 15.45.

Podemos comparar a força dos ácidos em termos da porcentagem de ionização apenas se as concentrações dos ácidos forem as mesmas.

(Continuação)

Verificação O valor de K_a difere muito pouco do apresentado na Tabela 15.3 devido ao arredondamento que fizemos no cálculo.

Exercício O pH de um ácido monoprótico fraco $0,060 M$ é $3,44$. Calcule o K_a do ácido.

Porcentagem de ionização

Vimos que o valor de K_a indica a força de um ácido. Outra medida da força de um ácido é a **porcentagem de ionização**, definida como

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{\text{concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{concentração inicial do ácido}} \times 100\% \quad (15.11)$$

Quanto mais forte o ácido, maior a porcentagem de ionização. Para um ácido monoprótico HA, a concentração do ácido que sofre ionização é igual à concentração de íons H^+ ou à concentração de íons A^- no equilíbrio. Portanto, escrevemos a porcentagem de ionização como

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100\%$$

onde $[H^+]$ é a concentração no equilíbrio e $[HA]_0$ é a concentração inicial.

No Exemplo 15.8, vemos que a porcentagem de ionização de uma solução de HNO_2 $0,036 M$ é

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{3,8 \times 10^{-3} M}{0,036 M} \times 100\% = 11\%$$

Portanto, apenas uma em cada nove moléculas de HNO_2 se ionizou. Isto é coerente com o fato de HNO_2 ser um ácido fraco.

Até que ponto um ácido ioniza depende da concentração inicial do ácido. Quanto mais diluída for a solução, maior será a porcentagem de ionização (Figura 15.4). Em termos qualitativos, quando um ácido é diluído, a concentração de “partículas” na solução é reduzida. De acordo com o princípio de Le Châtelier (ver Seção 14.5), para contrariar esta “perturbação” (isto é, a diluição), o equilíbrio desloca-se do lado do ácido não ionizado (uma partícula) para o lado que contém os íons H^+ e a base conjugada (duas partículas): $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Logo, a concentração de “partículas” aumenta na solução.

A dependência da porcentagem de ionização em relação à concentração inicial pode ser exemplificada pelo caso HF discutido na página 682:

$$HF = 0,50 M$$

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{0,019 M}{0,50 M} \times 100\% = 3,8\%$$

$$HF = 0,050 M$$

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{5,6 \times 10^{-3} M}{0,050 M} \times 100\% = 11\%$$

Vemos que, como esperávamos, uma solução de HF mais diluída tem maior porcentagem de ionização do ácido.

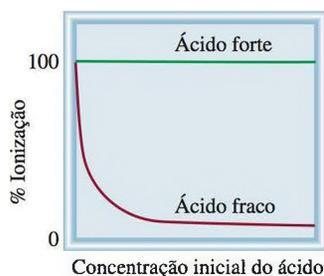


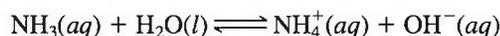
Figura 15.4 Dependência da porcentagem de ionização em relação à concentração inicial do ácido. Note que, a concentrações muito baixas, todos os ácidos (fracos e fortes) estão quase completamente ionizados.

Revisão de conceitos

A “concentração” da água é 55,5 M. Calcule a sua porcentagem de ionização.

15.6 Bases fracas e constantes de ionização básica

A ionização de bases fracas é tratada da mesma maneira que a ionização de ácidos fracos. Quando se dissolve amônia em água, ocorre a reação



A constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Comparando com a concentração total de água, vemos que poucas moléculas de água são consumidas nesta reação, portanto, podemos considerar $[\text{H}_2\text{O}]$ uma constante. Assim, escrevemos a **constante de ionização básica** (K_b), que é a **constante de equilíbrio para a reação de ionização**, como

$$\begin{aligned} K_b = K[\text{H}_2\text{O}] &= \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \\ &= 1,8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

A Tabela 15.4 apresenta algumas bases fracas comuns e as suas constantes de ionização. Note que a basicidade de todos estes compostos é atribuída ao par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio. A capacidade deste par isolado de aceitar o íon H^+ torna estas substâncias bases de Brønsted.

Para resolver problemas que envolvem bases fracas, seguimos o mesmo processo que usamos para ácidos fracos. A principal diferença é que calculamos primeiro $[\text{OH}^-]$, em vez de $[\text{H}^+]$. O Exemplo 15.10 mostra esta abordagem.

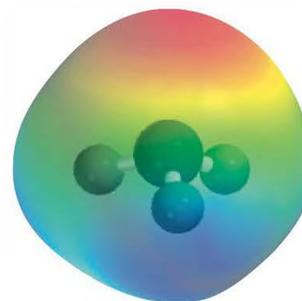
Exemplo 15.10

Qual é o pH de uma solução de amônia 0,40 M?

Estratégia O processo aqui é semelhante ao utilizado para um ácido fraco (ver Exemplo 15.8). A partir da ionização da amônia, vemos que as espécies predominantes em solução no equilíbrio são NH_3 , NH_4^+ e OH^- . A concentração do íon hidrogênio é muito pequena, como seria de se esperar para uma solução básica, por isso está presente como espécie minoritária. Ignoramos a ionização da água, como anteriormente. Fazemos um desenho para acompanhar a espécie em questão como segue:



(Continua)



O par isolado (cor vermelha) do átomo de nitrogênio é responsável pela basicidade da amônia.

Animação:
Ionização básica

Tabela 15.4 Constantes de ionização de algumas bases fracas e dos seus ácidos conjugados a 25°C

Nome da base	Fórmula	Estrutura	K_b^*	Ácido conjugado	K_a
Etilamina	$C_2H_5NH_2$		$5,6 \times 10^{-4}$	$C_2H_5NH_3^+$	$1,8 \times 10^{-11}$
Metilamina	CH_3NH_2		$4,4 \times 10^{-4}$	$CH_3NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-11}$
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$		$5,3 \times 10^{-14}$	$C_8H_{11}N_4O_2^+$	0,19
Amônia	NH_3		$1,8 \times 10^{-5}$	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$
Piridina	C_5H_5N		$1,7 \times 10^{-9}$	$C_5H_5NH^+$	$5,9 \times 10^{-6}$
Anilina	$C_6H_5NH_2$		$3,8 \times 10^{-10}$	$C_6H_5NH_3^+$	$2,6 \times 10^{-5}$
Ureia	$(NH_2)_2CO$		$1,5 \times 10^{-14}$	$H_2NCONH_3^+$	0,67

* O átomo de nitrogênio contribui para a basicidade de cada composto com o seu par isolado. No caso da ureia, K_b pode ser associado a qualquer um dos seus átomos de nitrogênio.

(Continuação)

Resolução Continuamos de acordo com as seguintes etapas.

Etapa 1: As espécies predominantes em uma solução de amônia são NH_3 , NH_4^+ e OH^- . Ignoramos a pequena contribuição da água para a concentração de OH^- .

Etapa 2: Sendo x a concentração dos íons NH_4^+ e OH^- em mol/L no equilíbrio, temos:

	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$		
Início (M):	0,40	0,00	0,00
Varição (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilíbrio (M):	$0,40 - x$	x	x

Etapa 3: A Tabela 15.4 fornece K_b :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,40 - x}$$

Considerando a aproximação $0,40 - x \approx 0,40$, obtemos

$$\begin{aligned} 1,8 \times 10^{-5} &= \frac{x^2}{0,40 - x} \approx \frac{x^2}{0,40} \\ x^2 &= 7,2 \times 10^{-6} \\ x &= 2,7 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

Para testar a aproximação, escrevemos

$$\frac{2,7 \times 10^{-3} M}{0,40 M} \times 100\% = 0,68\%$$

Portanto, a aproximação é válida.

Etapa 4: No equilíbrio, $[\text{OH}^-] = 2,7 \times 10^{-3} M$. Assim

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log(2,7 \times 10^{-3}) \\ &= 2,57 \\ \text{pH} &= 14,00 - 2,57 \\ &= 11,43 \end{aligned}$$

Verificação Note que o pH calculado é básico, conforme esperado para uma solução de uma base fraca. Compare o pH calculado com o de uma solução de uma base forte $0,40 M$, como KOH, para você se convencer da diferença entre uma base forte e uma base fraca.

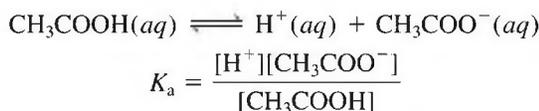
Exercício Calcule o pH de uma solução de metilamina $0,26 M$ (ver Tabela 15.4).

A regra dos 5% (p. 682) também se aplica a bases.

Problema semelhante: 15.55.

15.7 Relação entre as constantes de ionização de ácidos e as suas bases conjugadas

Uma relação importante entre a constante de ionização ácida e a constante de ionização da sua base conjugada é deduzida a seguir, usando o ácido acético como exemplo:



A base conjugada, CH_3COO^- , fornecida por uma solução de acetato de sódio (CH_3COONa), reage com a água de acordo com a equação



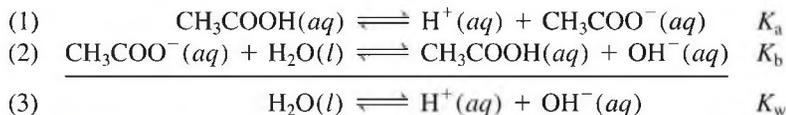
e podemos escrever a constante de ionização básica como

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

O produto destas constantes de ionização é dado por

$$\begin{aligned} K_a K_b &= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= K_w \end{aligned}$$

Este resultado inicialmente parece estranho, mas se adicionarmos as duas equações, vemos que a sua soma é a autoionização da água.



Este exemplo ilustra uma das regras do equilíbrio químico: quando se adicionam duas reações para dar uma terceira, a constante de equilíbrio da terceira reação é o produto das constantes de equilíbrio das duas reações adicionadas (ver Seção 14.2). Assim, para qualquer par ácido-base conjugado, verifica-se sempre

$$K_a K_b = K_w \quad (15.12)$$

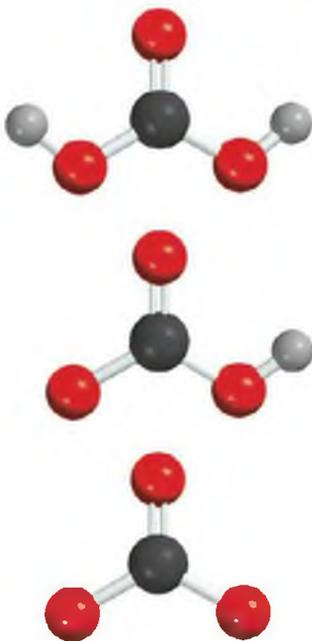
Representar a Equação (15.12) como

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

gera uma conclusão importante: quanto mais forte for o ácido (maior o K_a), mais fraca é a base conjugada (mais baixo o K_b) e vice-versa (ver Tabelas 15.3 e 15.4).

Usamos a Equação (15.12) para calcular o K_b da base conjugada (CH_3COO^-) de CH_3COOH como segue. Encontramos o valor de K_a para CH_3COOH na Tabela 15.3 e escrevemos

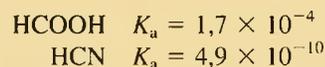
$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\ &= \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \\ &= 5,6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$



De cima para baixo: H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} .

Revisão de conceitos

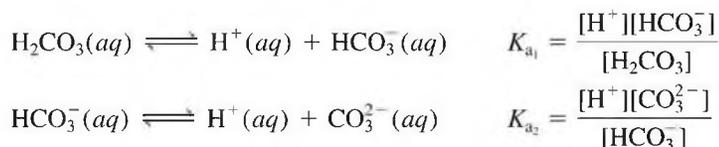
Considere os dois ácidos a seguir e as suas constantes de ionização:



Qual é a base conjugada (HCOO^- ou CN^-) mais forte?

15.8 Ácidos dipróticos e polipróticos

O tratamento dos ácidos dipróticos e polipróticos é mais complicado do que o dos ácidos monopróticos porque estas substâncias podem ceder mais de um íon hidrogênio por molécula. Estes ácidos ionizam-se por etapas; isto é, perdem um próton de cada vez. Pode-se escrever uma expressão da constante de ionização para cada etapa da ionização. Consequentemente, muitas vezes é preciso usar duas ou mais expressões da constante de equilíbrio para calcular a concentração das espécies na solução ácida. Por exemplo, para o ácido carbônico, H_2CO_3 , escrevemos



Note que a base conjugada da primeira etapa da ionização é o ácido da segunda etapa da ionização.

A Tabela 15.5 na página 692 apresenta as constantes de ionização de vários ácidos dipróticos e de um ácido poliprótico. Para um dado ácido, a primeira constante de ionização é muito maior que a segunda constante de ionização e assim por diante. Esta tendência é razoável porque é muito mais fácil remover um íon H^+ de uma molécula neutra do que de um íon de carga negativa resultante da molécula.

No Exemplo 15.11 calculamos as concentrações de equilíbrio de todas as espécies de um ácido diprótico em solução aquosa.

Exemplo 15.11

O ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) é uma substância venenosa usada principalmente como agente de branqueamento e de limpeza (por exemplo, para remover manchas das banheiras). Calcule as concentrações de todas as espécies presentes no equilíbrio de uma solução $0,10 M$.

Estratégia Determinar as concentrações de equilíbrio das espécies de um ácido diprótico em solução aquosa é mais complicado do que para um ácido monoprótico. Seguimos o mesmo processo que usamos para um ácido monoprótico, para cada etapa, como no Exemplo 15.8. Note que a base conjugada da primeira etapa da ionização é o ácido da segunda etapa da ionização.

Resolução Procedemos de acordo com as etapas a seguir.

Etapa 1: As espécies predominantes em solução nesta etapa são o ácido não ionizado, os íons H^+ e a base conjugada $HC_2O_4^-$.

Etapa 2: Sendo x a concentração dos íons H^+ e $HC_2O_4^-$ em mol/L no equilíbrio, temos:

	$H_2C_2O_4(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	$+$	$HC_2O_4^-(aq)$
Início (M):	0,10		0,00		0,00
Varição (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilíbrio (M):	$0,10 - x$		x		x

Etapa 3: A Tabela 15.5 fornece:

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Considerando a aproximação $0,10 - x \approx 0,10$, obtemos

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2} M$$

Para testar a aproximação, escrevemos

$$\frac{8,1 \times 10^{-2} M}{0,10 M} \times 100\% = 81\%$$

(Continua)

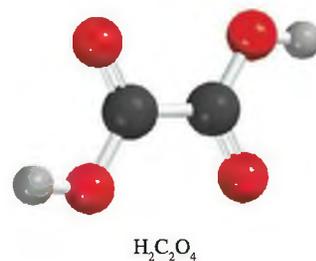


Tabela 15.5 Constantes de ionização de alguns ácidos dipróticos, de um ácido poliprótico e das suas bases conjugadas a 25°C

Nome do ácido	Fórmula	Estrutura	K_a	Base conjugada	K_b
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \\ \\ O \end{array}$	muito grande	HSO_4^-	muito pequeno
Íon Hidrogenossulfato	HSO_4^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \\ \\ O \end{array}$	$1,3 \times 10^{-2}$	SO_4^{2-}	$7,7 \times 10^{-13}$
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	$6,5 \times 10^{-2}$	$HC_2O_4^-$	$1,5 \times 10^{-13}$
Íon hidrogenoxalato	$HC_2O_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$C_2O_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-10}$
Ácido sulfuroso*	H_2SO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \end{array}$	$1,3 \times 10^{-2}$	HSO_3^-	$7,7 \times 10^{-13}$
Íon hidrogenossulfito	HSO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \end{array}$	$6,3 \times 10^{-8}$	SO_3^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$
Ácido carbônico	H_2CO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O-H \end{array}$	$4,2 \times 10^{-7}$	HCO_3^-	$2,4 \times 10^{-8}$
Íon hidrogenocarbonato	HCO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O^- \end{array}$	$4,8 \times 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$2,1 \times 10^{-4}$
Ácido sulfídrico	H_2S	$H-S-H$	$9,5 \times 10^{-8}$	HS^-	$1,1 \times 10^{-7}$
Íon hidrogenossulfeto**	HS^-	$H-S^-$	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^5
Ácido fosfórico	H_2PO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O-H \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$H_2PO_4^-$	$1,3 \times 10^{-12}$
Íon di-hidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	$6,2 \times 10^{-8}$	HPO_4^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$
Íon hidrogenofosfato	HPO_4^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O^- \end{array}$	$4,8 \times 10^{-13}$	PO_4^{3-}	$2,1 \times 10^{-2}$

* Nunca se isolou H_2SO_3 , e ele só existe em quantidades ínfimas em solução aquosa de SO_2 . O valor de K_a refere-se ao processo $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$.

** A constante de ionização de HS^- é muito baixa e difícil de medir. O valor aqui apresentado é apenas uma estimativa.

(Continuação)

Certamente a aproximação não é válida. Portanto, temos de resolver a equação de segundo grau

$$x^2 + 6,5 \times 10^{-2}x - 6,5 \times 10^{-3} = 0$$

O resultado é $x = 0,054 M$.

Etapa 4: Quando se atingiu o equilíbrio da primeira etapa da ionização, as concentrações são

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 0,054 M \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= 0,054 M \\ [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= (0,10 - 0,054) M = 0,046 M \end{aligned}$$

A seguir consideramos a segunda etapa da ionização.

Etapa 1: Nesta etapa, as espécies predominantes são HC_2O_4^- que atua como ácido na segunda etapa da ionização, H^+ e a base conjugada $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Etapa 2: Sendo y a concentração dos íons H^+ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em mol/L no equilíbrio, temos

	$\text{HC}_2\text{O}_4^-(aq)$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(aq)$	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(aq)$
Início (M):	0,054		0,054		0,00
Varição (M):	$-y$		$+y$		$+y$
Equilíbrio (M):	$0,054 - y$		$0,054 + y$		y

Etapa 3: A Tabela 15.5 fornece

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \\ 6,1 \times 10^{-5} &= \frac{(0,054 + y)(y)}{(0,054 - y)} \end{aligned}$$

Aplicando a aproximação $0,054 + y \approx 0,054$ e $0,054 - y \approx 0,054$, obtemos

$$\frac{(0,054)(y)}{(0,054)} = y = 6,1 \times 10^{-5} M$$

E testamos a aproximação,

$$\frac{6,1 \times 10^{-5} M}{0,054 M} \times 100\% = 0,11\%$$

A aproximação é válida.

Etapa 4: No equilíbrio,

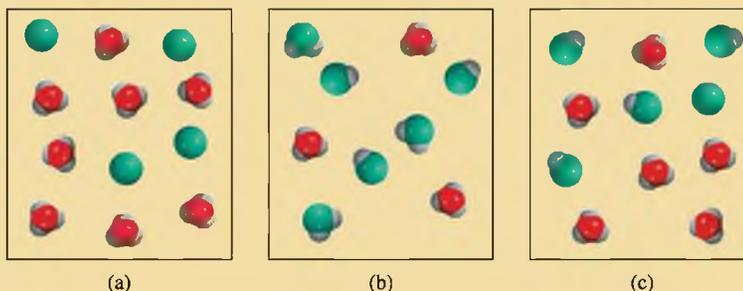
$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= 0,046 M \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= (0,054 - 6,1 \times 10^{-5}) M = 0,054 M \\ [\text{H}^+] &= (0,054 + 6,1 \times 10^{-5}) M = 0,054 M \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= 6,1 \times 10^{-5} M \\ [\text{OH}^-] &= 1,0 \times 10^{-14} / 0,054 = 1,9 \times 10^{-13} M \end{aligned}$$

Problema semelhante: 15.66.

Exercício Calcule as concentrações de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e íons H^+ em uma solução de ácido oxálico 0,20 M.

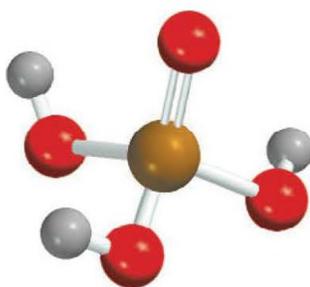
Revisão de conceitos

Qual dos seguintes diagramas representa uma solução de ácido sulfúrico? Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.

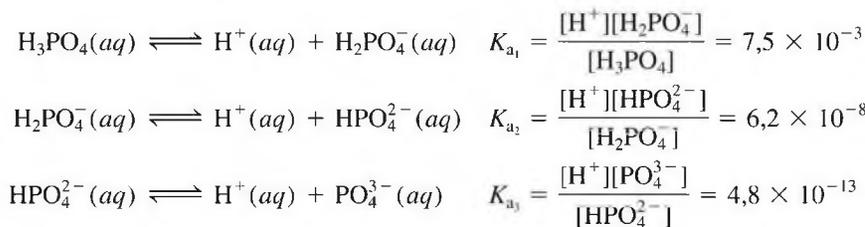


O Exemplo 15.11 mostra que, para ácidos dipróticos, se $K_{a1} \gg K_{a2}$, podemos supor que a concentração de íons H^+ resulta apenas da primeira etapa de ionização. Além disso, a concentração da base conjugada da segunda etapa da ionização é *numericamente* igual a K_{a2} .

O ácido fosfórico (H_3PO_4) é um ácido poliprótico com três átomos de hidrogênio ionizáveis:



H_3PO_4



Vemos que o ácido fosfórico é um ácido poliprótico fraco e que as suas constantes de ionização diminuem marcadamente na segunda e na terceira etapas. Assim, prevemos que, em uma solução que contenha ácido fosfórico, a concentração mais elevada seja a do ácido não ionizado e que as outras espécies presentes em concentrações significativas sejam apenas os íons H^+ e $H_2PO_4^-$.

15.9 Estrutura molecular e força dos ácidos

A força de um ácido depende de vários fatores, como as propriedades do solvente, a temperatura e, principalmente, a estrutura molecular do ácido. Quando comparamos as forças de dois ácidos, podemos eliminar algumas variáveis considerando as suas propriedades no mesmo solvente e à mesma temperatura e concentração. Vamos abordar agora a estrutura dos ácidos.

Consideremos um certo ácido HX . A força do ácido é medida por sua tendência em ionizar:

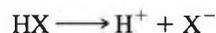


Tabela 15.6 Energias de ligação de haletos de hidrogênio e forças ácidas de ácidos halogenídricos

Ligação	Energia da ligação (kJ/mol)	Força do ácido
H—F	568,2	Fraca
H—Cl	431,9	Forte
H—Br	366,1	Forte
H—I	298,3	Forte

Dois fatores influenciam a ionização: um é a força da ligação H—X – quanto mais forte a ligação, mais difícil é quebrá-la na molécula HX e, portanto, *mais fraco* é o ácido. O outro fator é a polaridade da ligação H—X. A diferença de eletronegatividades entre H e X resulta em uma ligação polar



Se a ligação for altamente polarizada, isto é, se houver um grande acúmulo de cargas positivas e negativas nos átomos H e X, HX terá tendência em se quebrar em íons H^+ e X^- . Portanto, um elevado grau de polaridade caracteriza um ácido *muito forte*. A seguir vamos considerar alguns exemplos em que a força da ligação ou a polaridade da ligação desempenham um papel fundamental na determinação da força do ácido.

Ácidos halogenídricos

Os halogênios formam uma série de ácidos binários chamados de ácidos halogenídricos (HF, HCl, HBr e HI). Qual dos fatores (força ou polaridade da ligação) determina a força dos ácidos binários desta série? Considere primeiro a força da ligação H—X em cada um destes ácidos. A Tabela 15.6 mostra que o HF tem a energia de ligação mais elevada dos quatro haletos de hidrogênio e HI tem a energia de ligação mais baixa. São necessários 568,2 kJ/mol para quebrar a ligação H—F e apenas 298,3 kJ/mol para quebrar a ligação H—I. Com base na energia de ligação, HI deveria ser o ácido mais forte porque seria mais fácil quebrar a ligação e formar os íons H^+ e I^- . Em segundo lugar, considere a polaridade da ligação H—X. Nesta série de ácidos, a polaridade da ligação diminui do HF para o HI porque F é o mais eletronegativo dos halogênios (ver Figura 9.5). Então, com base na polaridade da ligação, HF deveria ser o ácido mais forte devido ao maior acúmulo de carga positiva e negativa nos átomos de H e de F. Assim, há dois fatores competindo para a força de ácidos binários. O fato de HI ser um ácido forte e HF um ácido fraco indica que a energia da ligação é o fator predominante na determinação da força ácida de ácidos binários. Nesta série de ácidos binários, quanto mais fraca for a ligação, mais forte é o ácido, de modo que a força dos ácidos aumenta assim:



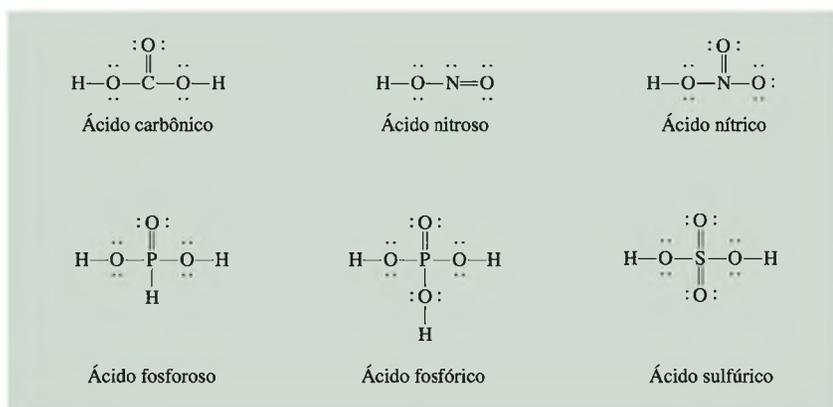
Oxiácidos

Consideremos agora os oxiácidos. Os oxiácidos, como aprendemos no Capítulo 2, contêm hidrogênio, oxigênio e outro elemento Z, que ocupa uma posição central. A Figura 15.5 mostra as estruturas de Lewis de vários oxiácidos comuns.

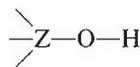
A força dos ácidos halogenídricos aumenta de HF para HI.

Para rever a nomenclatura de ácidos inorgânicos, ver Seção 2.8 (p. 62).

Figura 15.5 Estruturas de Lewis de alguns oxiácidos comuns. As cargas formais foram omitidas para simplificar.

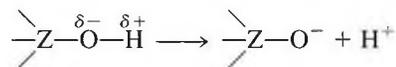


Como se pode ver, estes ácidos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações O—H. O átomo central Z também pode ter outros grupos ligados a ele:



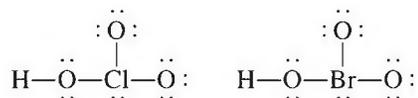
À medida que o número de oxidação de um átomo aumenta, a sua capacidade de atrair elétrons de uma ligação também aumenta.

Se Z for um elemento eletronegativo, ou estiver em um estado de oxidação elevado, atrairá elétrons, tornando a ligação Z—O mais covalente e a ligação O—H mais polar. Consequentemente, a tendência para o hidrogênio ser doado como íon H^+ aumenta:

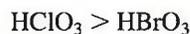


Para comparar as suas forças, é conveniente dividir os oxiácidos em dois grupos.

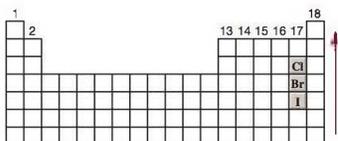
1. *Oxiácidos com átomos centrais diferentes que são do mesmo grupo da Tabela Periódica e que têm o mesmo número de oxidação.* Dentro deste grupo, a força do ácido aumenta com a eletronegatividade do átomo central, conforme exemplificam HClO_3 e HBrO_3 :



Cl e Br têm o mesmo número de oxidação, +5. Contudo, como Cl é mais eletronegativo que Br, ele atrai mais o par de elétrons que compartilha com o oxigênio (no grupo Cl—O—H) do que o Br. Consequentemente, a ligação O—H é mais polar no ácido clórico do que no ácido brômico e ioniza-se mais facilmente. Assim, as forças ácidas relativas são



2. *Oxiácidos que têm o mesmo átomo central, mas números diferentes de grupos ligados.* Neste grupo, a força do ácido aumenta à medida que o número de oxidação do átomo central aumenta. Considere os oxiácidos de cloro representados na Figura 15.6. Nesta série, a capacidade do átomo de cloro atrair elétrons a partir do grupo OH (tornando a ligação O—H mais polar) aumenta com o número de átomos de oxigênio eletronegativos ligados ao cloro. Assim, HClO_4 é o ácido mais forte porque



A força de oxiácidos contendo halogênios que têm o mesmo número de átomos de O aumenta de baixo para cima.

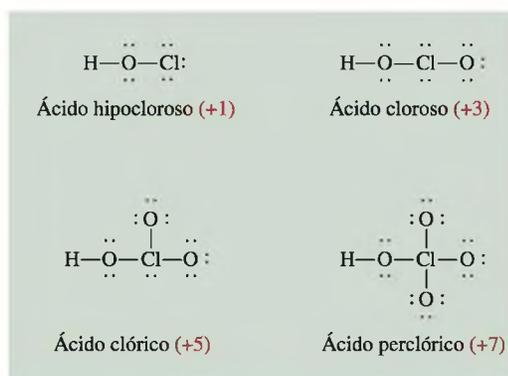
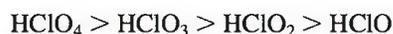


Figura 15.6 Estruturas de Lewis de oxiácidos de cloro. O número de oxidação do átomo de Cl é apresentado entre parênteses. As cargas formais foram omitidas para simplificar. Repare que apesar de se escrever o ácido hipocloroso como HClO, o átomo de H está ligado ao átomo de O.

tem o maior número de átomos de oxigênio ligados ao cloro e a força do ácido diminui como segue:



O Exemplo 15.12 compara as forças de ácidos com base nas suas estruturas moleculares.

Exemplo 15.12

Preveja as forças relativas dos oxiácidos em cada um dos seguintes grupos: (a) HClO, HBrO e HIO; (b) HNO₃ e HNO₂.

Estratégia Analise a estrutura molecular. Em (a), os dois ácidos têm estrutura semelhante, mas diferem apenas no átomo central (Cl, Br e I). Qual dos átomos centrais é o mais eletronegativo? Em (b), os ácidos têm o mesmo átomo central (N), mas diferem no número de átomos de O. Qual é o número de oxidação de N em cada um destes dois ácidos?

Resolução (a) Estes ácidos têm a mesma estrutura e os halogênios têm todos o mesmo número de oxidação (+1). Como a eletronegatividade diminui de Cl para I, o átomo de Cl atrai o par de elétrons que partilha com o átomo de O. Consequentemente, a ligação O—H é a mais polar em HClO e a menos polar em HIO. Portanto, a força do ácido diminui como segue:



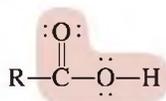
(b) As estruturas de HNO₃ e HNO₂ estão representadas na Figura 15.5. Como o número de oxidação do N é +5 em HNO₃ e +3 em HNO₂, HNO₃ é um ácido mais forte que HNO₂.

Exercício Qual dos seguintes ácidos é o mais fraco: HClO₂ ou HClO₃?

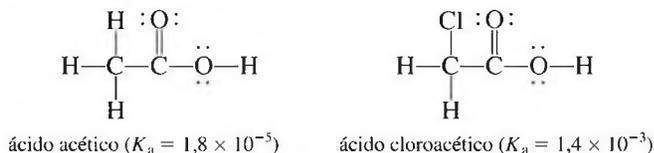
Problema semelhante: 15.70.

Ácidos carboxílicos

Até agora a discussão centrou-se em ácidos inorgânicos. Um grupo de ácidos orgânicos que também merece atenção é o dos ácidos carboxílicos, cujas estruturas de Lewis podem ser representadas por



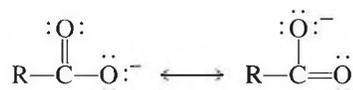
onde R faz parte da molécula do ácido e a área sombreada representa o grupo *carboxila*, —COOH. A força dos ácidos carboxílicos depende da natureza do grupo R. Considere, por exemplo, o ácido acético e o ácido cloroacético:



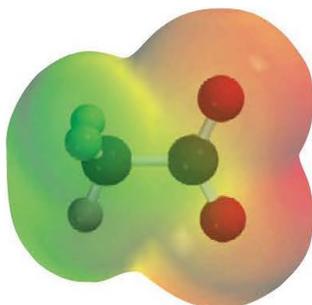
A presença do átomo de cloro eletronegativo no ácido cloroacético desvia a densidade eletrônica para o grupo R, tornando a ligação O—H mais polar. Consequentemente, há uma maior tendência para o ácido ionizar:



A base conjugada do ácido carboxílico, chamada de ânion carboxilato (RCOO^-), pode apresentar ressonância:



Na linguagem da teoria dos orbitais moleculares, atribuímos a estabilidade do ânion à sua capacidade de espalhar ou deslocalizar a densidade eletrônica por vários átomos. Quanto maior a extensão da deslocalização eletrônica, mais estável é o ânion e maior é a tendência para o ácido se ionizar. Assim, o ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$) é um ácido mais forte do que o ácido acético porque o anel de benzeno facilita a deslocalização eletrônica, de modo que o ânion benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) é mais estável do que o ânion acetato (CH_3COO^-).



Mapa de potencial eletrostático do íon acetato. A densidade eletrônica está homogêneamente distribuída entre os dois átomos de O.

A palavra "hidrólise" deriva das palavras gregas *hydro*, que significa "água", e *lysis*, que significa "separar".

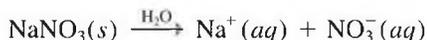
Na realidade, todos os íons positivos dão soluções ácidas em água.

15.10 Propriedades ácido-base dos sais

Um sal é um composto iônico formado pela reação entre um ácido e uma base, conforme definido na Seção 4.3. Os sais são eletrólitos fortes que se dissociam completamente em íons na água. O termo *hidrólise salina* descreve a *reação de um ânion ou de um cátion de um sal, ou ambos, com a água*. A hidrólise salina geralmente afeta o pH de uma solução.

Sais que originam soluções neutras

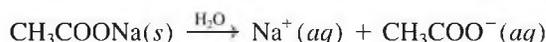
Geralmente, os sais que contêm um íon de um metal alcalino ou um íon de um metal alcalino-terroso (exceto o Be^{2+}) e a base conjugada de um ácido forte (por exemplo Cl^- , Br^- e NO_3^-) não sofrem hidrólise a um ponto considerável e supõe-se que as suas soluções sejam neutras. Por exemplo, quando NaNO_3 , um sal formado pela reação de NaOH com HNO_3 , se dissolve em água, ele dissocia-se completamente como segue:



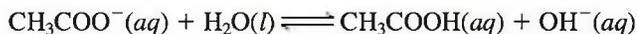
O íon Na^+ hidratado não doa nem aceita íons H^+ . O íon NO_3^- é a base conjugada do ácido forte HNO_3 e não tem afinidade com os íons H^+ . Assim, uma solução que contenha íons Na^+ e NO_3^- é neutra e tem pH de aproximadamente 7.

Sais que originam soluções básicas

A solução de um sal que resulta de uma base forte e de um ácido fraco é básica. Por exemplo, a dissociação do acetato de sódio (CH_3COONa) em água é dada por



O íon Na^+ hidratado não tem propriedades ácidas nem básicas apreciáveis. O íon acetato CH_3COO^- , contudo, é a base conjugada de um ácido fraco, CH_3COOH , e, portanto, tem afinidade com os íons H^+ . A reação de hidrólise é dada por



Como esta reação produz íons OH^- , a solução de acetato de sódio será básica. A constante de equilíbrio para esta reação de hidrólise é a mesma que a da expressão da constante de ionização básica para o CH_3COO^- e, portanto, escrevemos (ver p. 689)

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Visto que cada íon CH_3COO^- que se hidrolisa produz um íon OH^- , a concentração de OH^- no equilíbrio é a mesma que a de CH_3COO^- que hidrolisa. Definimos a *porcentagem de hidrólise* como

$$\begin{aligned} \% \text{ de hidrólise} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{hidrolizado}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{inicial}}} \times 100\% \\ &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{equilíbrio}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{inicial}}} \times 100\% \end{aligned}$$

O Exemplo 15.13 ilustra um cálculo baseado na hidrólise do CH_3COONa . Na resolução de problemas de hidrólise salina, seguimos o mesmo procedimento que utilizamos para ácidos fracos e bases fracas.

Exemplo 15.13

Calcule o pH de uma solução de acetato de sódio (CH_3COONa) 0,15 M. Qual é a porcentagem de hidrólise?

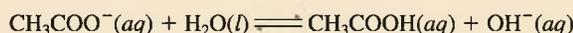
Estratégia O que é um sal? Em solução, CH_3COONa dissocia-se completamente em íons Na^+ e CH_3COO^- . O íon Na^+ , como vimos anteriormente, não reage com a água e não tem efeito no pH da solução. O íon CH_3COO^- é a base conjugada do ácido fraco CH_3COOH . Portanto, é de se esperar que ele reaja com a água até certo ponto para formar CH_3COOH e OH^- , e a solução será básica.

Resolução

Etapa 1: Como começamos com uma solução de acetato de sódio 0,15 M, as concentrações dos íons também são 0,15 M depois da dissociação:

	$\text{CH}_3\text{COONa}(aq)$	\longrightarrow	$\text{Na}^+(aq)$	$+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$
Início (M):	0,15		0		0
Varição (M):	-0,15		+0,15		+0,15
Equilíbrio (M):	0		0,15		0,15

Destes íons, apenas o íon acetato reagirá com a água



No equilíbrio, as espécies predominantes em solução são CH_3COOH , CH_3COO^- e OH^- . A concentração dos íons H^+ é muito pequena, conforme esperado para uma solução básica e, por isso, é tratada como uma espécie minoritária. Ignoramos a ionização da água.

(Continua)

O mecanismo pelo qual íons metálicos produzem soluções ácidas é discutido na página 701.

(Continuação)

Etapa 2: Seja x a concentração de equilíbrio de CH_3COOH e dos íons OH^- em mol/L, resumimos:

	$\text{CH}_3\text{COO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{OH}^-(aq)$		
Início (M):	0,15	0,00	0,00
Varição (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilíbrio (M):	$0,15 - x$	x	x

Etapa 3: Da discussão anterior e da Tabela 15.3, escrevemos a constante de equilíbrio de hidrólise, ou a constante de ionização básica, como

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x}$$

Como K_b é muito pequeno e a concentração inicial da base é grande, podemos aplicar a aproximação $0,15 - x \approx 0,15$:

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

$$x = 9,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Etapa 4: No equilíbrio:

$$[\text{OH}^-] = 9,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(9,2 \times 10^{-6})$$

$$= 5,04$$

$$\text{pH} = 14,00 - 5,04$$

$$= 8,96$$

Portanto, a solução é básica, conforme esperado. A porcentagem de hidrólise é dada por

$$\% \text{ de hidrólise} = \frac{9,2 \times 10^{-6} \text{ M}}{0,15 \text{ M}} \times 100\%$$

$$= 0,0061\%$$

Verificação O resultado mostra que apenas uma pequena parte do ânion sofre hidrólise. Note que o cálculo da porcentagem de hidrólise tem a mesma forma que o teste de aproximação, que é válido neste caso.

Exercício Calcule o pH de uma solução de formiato de sódio (HCOONa) 0,24 M.

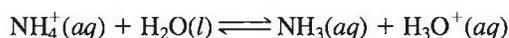
Problema semelhante: 15.81.

Sais que originam soluções ácidas

Quando um sal derivado de um ácido forte, como HCl, e de uma base fraca, como NH_3 , se dissolve em água, a solução torna-se ácida. Por exemplo, considere o processo



Como Cl^- é a base conjugada de um ácido forte, não tem afinidade para H^+ nem tendência para hidrolisar. O íon NH_4^+ é o ácido conjugado fraco da base fraca NH_3 que se ioniza como segue:



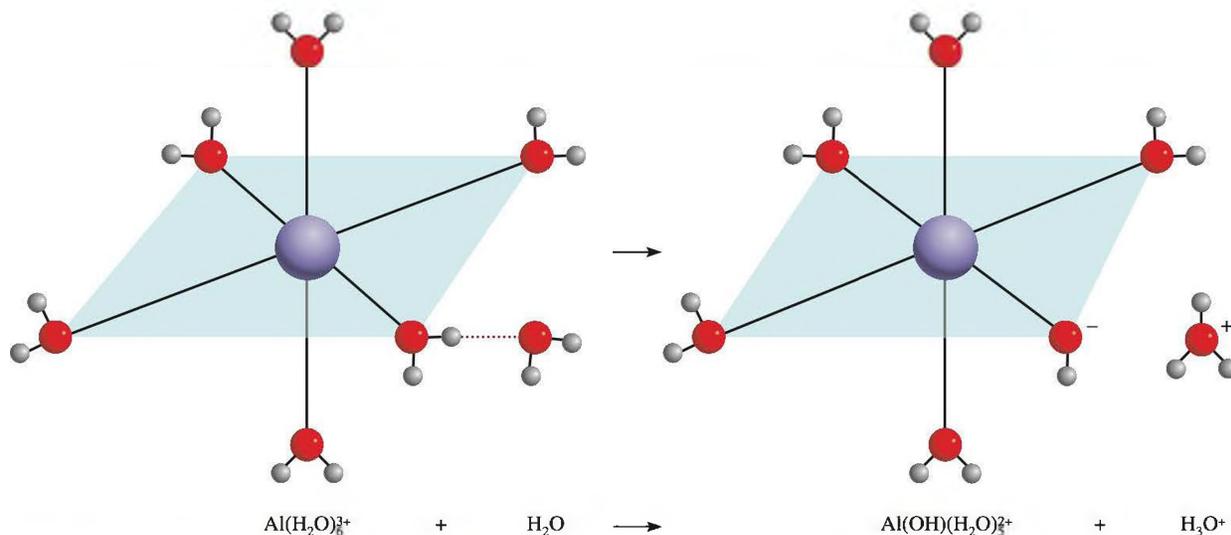


Figura 15.7 As seis moléculas de H_2O envolvem o íon Al^{3+} de forma octaédrica. A atração entre o pequeno íon Al^{3+} e os pares de elétrons isolados dos átomos de oxigênio é tão grande que as ligações O—H na molécula de água ligada ao cátion metálico são enfraquecidas, permitindo a doação de um próton (H^+) a uma molécula de água que se aproxima. Esta hidrólise do cátion metálico torna a solução ácida.

ou simplesmente



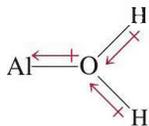
Note que esta reação também representa a hidrólise do íon NH_4^+ . Uma vez que são produzidos íons H^+ , o pH da solução diminui. A constante de equilíbrio (ou constante de ionização) para este processo é dada por:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Por coincidência, o valor numérico de K_a do NH_4^+ é o mesmo que o de K_b do CH_3COO^- .

e podemos calcular o pH de uma solução de cloreto de amônio seguindo o mesmo procedimento apresentado no Exemplo 15.13.

Em princípio, *todos* os íons metálicos reagem com a água para produzir uma solução ácida. Contudo, como a hidrólise é mais intensa para os cátions metálicos pequenos e de cargas elevadas, como Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Bi^3 e Be^{2+} , em geral desprezamos a interação um tanto fraca dos íons de metais alcalinos e da maior parte dos íons de metais alcalino-terrosos com a água. Quando o cloreto de alumínio (AlCl_3) se dissolve em água, os íons Al^{3+} assumem a forma hidratada $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (Figura 15.7). Vamos considerar uma ligação entre o íon metálico e um átomo de oxigênio de uma das seis moléculas de água em:



O íon Al^{3+} de carga positiva atrai a densidade eletrônica para si, aumentando a polaridade das ligações O—H. Consequentemente, os átomos de H têm maior tendência para ionizar do que os da molécula de água não envolvida na hidratação. O processo de ionização resultante pode ser escrito como



ou simplesmente $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

Al^{3+} hidratado é um doador de prótons e, portanto, um ácido de Brønsted nesta reação.

A constante de equilíbrio para a hidrólise do cátion metálico é dada por

$$K_a = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1,3 \times 10^{-5}$$

Note que $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ é um ácido quase tão forte como CH_3COOH .

Note que $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ também pode ionizar-se



e assim por adiante. Contudo, em geral é suficiente considerar apenas a primeira etapa da hidrólise.

A hidrólise é maior para os íons menores e de carga mais elevada porque um íon “compacto” de carga elevada é mais efetivo ao polarizar a ligação O—H, facilitando a ionização. É por isso que íons relativamente grandes de baixa carga, como Na^+ e K^+ , não sofrem hidrólise apreciável.

Sais em que tanto o cátion quanto o ânion se hidrolisam

Por enquanto consideramos sais em que só um íon sofre hidrólise. Nos sais derivados de um ácido fraco e de uma base fraca, tanto o cátion quanto o ânion se hidrolisam. Contudo, uma solução que contenha esse sal será ácida, básica ou neutra conforme as forças relativas do ácido fraco e da base fraca. Uma vez que os cálculos matemáticos associados a este tipo de sistema são complexos, vamos focar em previsões qualitativas sobre estas soluções, com base nas seguintes orientações:

- $K_b > K_a$. Se o K_b do ânion for maior que o K_a do cátion, então a solução deve ser básica porque o ânion se hidrolisará mais do que o cátion. No equilíbrio, haverá mais íons OH^- do que íons H^+ .
- $K_b < K_a$. Pelo contrário, se o K_b do ânion for menor que o K_a do cátion, então a solução deve ser ácida porque a hidrólise do cátion será maior que a hidrólise do ânion.
- $K_b \approx K_a$. Se K_a é aproximadamente igual a K_b , a solução será praticamente neutra.

A Tabela 15.7 resume o comportamento em solução aquosa dos sais discutidos nesta seção.

O Exemplo 15.14 ilustra como prever as propriedades ácido-base de soluções de sais.

Tabela 15.7 Propriedades ácido-base dos sais

Tipo de sal	Exemplos	Íons que sofrem hidrólise	pH da solução
Cátion de base forte; ânion de ácido forte	NaCl , KI , KNO_3 , RbBr , BaCl_2	Nenhum	≈ 7
Cátion de base forte; ânion de ácido fraco	CH_3COONa , KNO_2	Ânion	> 7
Cátion de base fraca; ânion de ácido forte	NH_4Cl , NH_4NO_3	Cátion	< 7
Cátion de base fraca; ânion de ácido fraco	NH_4NO_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN	Ânion e cátion	< 7 se $K_b < K_a$ ≈ 7 se $K_b \approx K_a$ > 7 se $K_b > K_a$
Cátion pequeno com carga elevada; ânion de ácido forte	AlCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Cátion hidratado	< 7

Exemplo 15.14

Preveja se as seguintes soluções serão ácidas, básicas ou quase neutras: (a) NH_4I , (b) NaNO_2 , (c) FeCl_3 , (d) NH_4F .

Estratégia Para decidir se um ácido vai sofrer hidrólise ou não, faça as seguintes perguntas: o cátion é um íon metálico de carga elevada ou um íon amônio? O ânion é a base conjugada de um ácido fraco? Se a resposta for sim a qualquer uma das perguntas, então ocorrerá hidrólise. Nos casos em que tanto o cátion como o ânion reagem com a água, o pH da solução dependerá dos valores relativos de K_a para o cátion e de K_b para o ânion (ver Tabela 15.7).

Resolução Primeiro separamos o sal no cátion e no ânion que o compõem e depois examinamos a possível reação de cada íon com a água.

- O cátion é NH_4^+ , que hidrolisará para dar NH_3 e H^+ . O ânion I^- é a base conjugada do ácido forte HI . Portanto, I^- não hidrolisará e a solução será ácida.
- O cátion Na^+ não hidrolisa. O íon NO_2^- é a base conjugada do ácido fraco HNO_2 e hidrolisará formando HNO_2 e OH^- . A solução será básica.
- Fe^{3+} é um íon metálico pequeno e de carga elevada e hidrolisa para dar íons H^+ . O Cl^- não hidrolisa. Consequentemente, a solução será ácida.
- Ambos os íons NH_4^+ e F^- hidrolisarão. As Tabelas 15.3 e 15.4 indicam que o K_a do NH_4^+ ($5,6 \times 10^{-10}$) é maior do que o K_b para F^- ($1,4 \times 10^{-11}$). Portanto, a solução será ácida.

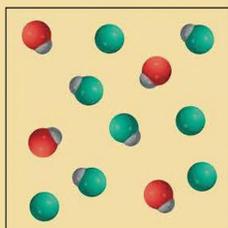
Exercício Preveja se as seguintes soluções são ácidas, básicas ou quase neutras: (a) LiClO_4 , (b) Na_3PO_4 , (c) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, (d) NH_4CN .

Problemas semelhantes: 15.77, 15.78.

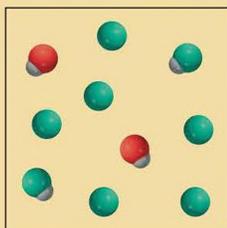
Revisão de conceitos

Os diagramas apresentados a seguir representam soluções de três sais: NaX ($X = \text{A}, \text{B}$ ou C). (a) Que X^- tem o ácido conjugado mais fraco? (b) Coloque os três ânions X^- em ordem crescente de suas forças básicas. O íon Na^+ e as moléculas de água foram omitidos para simplificar.

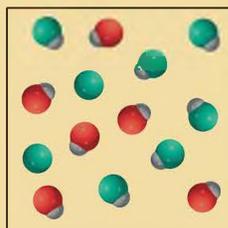
● = HA, HB, ou HC ● = A^- , B^- , ou C^- ● = OH^-



NaA

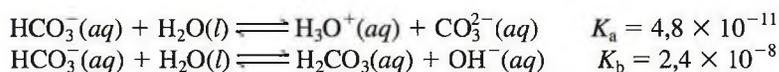


NaB



NaC

Finalmente, notamos que alguns ânions podem atuar como ácidos ou como bases. Por exemplo, o íon bicarbonato (HCO_3^-) pode se ionizar ou hidrolisar como segue (ver Tabela 15.5):



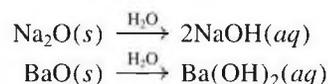
Como $K_b > K_a$, prevemos que a reação de hidrólise predomine sobre o processo de ionização. Portanto, uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) será básica.

15.11 Propriedades ácido-base dos óxidos e hidróxidos

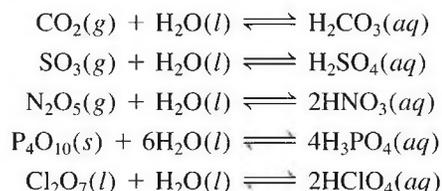
Como vimos no Capítulo 8, os óxidos podem ser classificados como ácidos, básicos ou anfóteros. A nossa discussão de reações ácido-base ficaria incompleta se não examinássemos as propriedades destes compostos.

A Figura 15.8 mostra as fórmulas de alguns óxidos dos elementos representativos nos seus estados de oxidação mais elevados. Note que todos os óxidos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, com exceção do BeO, são básicos. O óxido de berílio e vários óxidos metálicos dos grupos 13 e 14 são anfóteros. Os óxidos não metálicos em que o número de oxidação do elemento representativo é elevado são ácidos (por exemplo, N_2O_5 , SO_3 e Cl_2O_7), mas aqueles em que o número de oxidação do elemento representativo é baixo (por exemplo, CO e NO) não têm propriedades ácidas mensuráveis. Não são conhecidos óxidos não metálicos que tenham propriedades básicas.

Os óxidos metálicos básicos reagem com a água para dar hidróxidos metálicos:



As reações entre óxidos ácidos e água são como segue:



Abordamos as causas e os efeitos da chuva ácida no Capítulo 20.

A reação entre CO_2 e H_2O explica por que a água pura exposta ao ar (que contém CO_2) atinge, gradualmente, um pH de cerca de 5,5 (Figura 15.9). A reação entre SO_3 e H_2O é a principal responsável pela chuva ácida (Figura 15.10).

1																			18
	2													13	14	15	16	17	
	Li ₂ O	BeO												B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅			OF ₂
	Na ₂ O	MgO												Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇	
	K ₂ O	CaO												Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇	
	Rb ₂ O	SrO												In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇	
	Cs ₂ O	BaO												Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅	PoO ₃	At ₂ O ₇	

Figura 15.8 Óxidos dos elementos representativos nos seus estados de oxidação mais elevados.

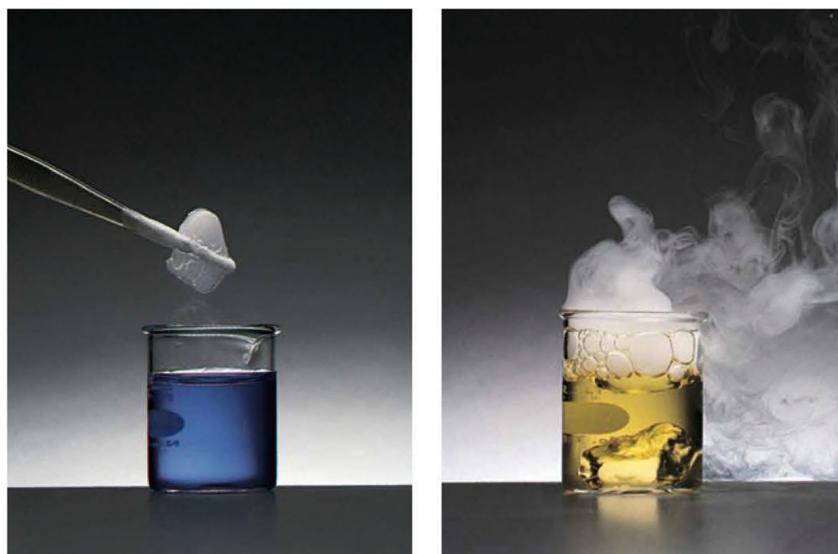
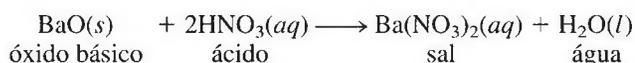
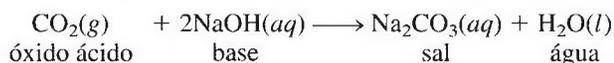


Figure 15.9 (Esquerda) Um béquer com água ao qual foram adicionadas algumas gotas do indicador azul de bromotimol. (Direita) À medida que se adiciona gelo seco à água, o CO_2 reage e forma ácido carbônico, o que torna a solução ácida e muda a cor de azul para amarelo.



Figura 15.10 Uma floresta danificada pela chuva ácida.

Reações entre óxidos ácidos e bases e entre óxidos básicos e ácidos assemelham-se a reações ácido-base normais na medida em que os produtos são um sal e água:



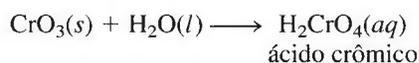
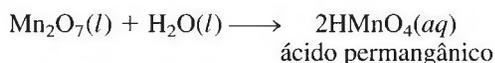
De acordo com a Figura 15.8, o óxido de alumínio (Al_2O_3) é anfótero e pode atuar como óxido ácido ou óxido básico conforme as condições da reação. Por exemplo, Al_2O_3 atua como base com o ácido clorídrico, produzindo um sal (AlCl_3) e água:



e como ácido com hidróxido de sódio:



Alguns óxidos de metais de transição, em que o metal tem um número de oxidação elevado, atuam como óxidos ácidos. Dois exemplos conhecidos são o óxido de manganês (VII) (Mn_2O_7) e o óxido de crômio (VI) (CrO_3), que reagem ambos com a água para produzir ácidos:

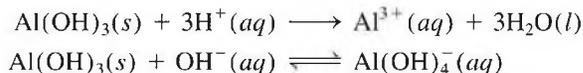


Quanto mais elevado for o número de oxidação do metal, mais covalente é o composto; quanto mais baixo for o número de oxidação, mais iônico é o composto.

Hidróxidos básicos e anfóteros

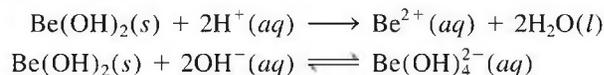
Vimos que os hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos [exceto o $\text{Be}(\text{OH})_2$] têm propriedades básicas. Os seguintes hidróxidos têm propriedades anfóteras: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$

e $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Por exemplo, o hidróxido de alumínio reage tanto com ácidos quanto com bases:



Todos os hidróxidos anfóteros são insolúveis.

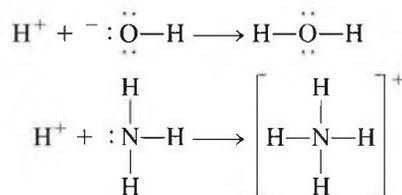
É interessante verificar que o hidróxido de berílio, tal como o hidróxido de alumínio, é anfótero:



Trata-se de outro exemplo de relação diagonal entre o berílio e o alumínio (ver p. 350).

15.12 Ácidos e bases de Lewis

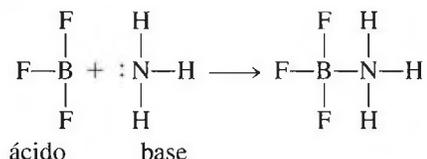
Até agora discutimos propriedades ácido-base em termos da teoria de Brønsted, a qual defende que uma substância tem de aceitar prótons para ser considerada uma base. Assim, por esta definição, o íon hidróxido e a amônia são bases:



Em cada caso, o átomo ao qual o próton vai se ligar possui pelo menos um par de elétrons não compartilhado. Esta propriedade característica de OH^- , NH_3 e outras bases de Brønsted sugere uma definição mais geral de ácidos e bases.

Em 1932, o químico norte-americano G. N. Lewis formulou essa definição. Ele estabeleceu aquilo que agora chamamos de *base de Lewis* como *uma substância que pode doar um par de elétrons*. Um *ácido de Lewis* é *uma substância que pode aceitar um par de elétrons*. Por exemplo, na protonação da amônia, NH_3 atua como base de Lewis porque cede um par de elétrons ao próton H^+ , que atua como ácido de Lewis ao aceitar o par de elétrons. Uma reação ácido-base de Lewis é, portanto, uma reação que envolve a doação de um par de elétrons de uma espécie para outra. Esta reação não produz um sal e água.

O significado do conceito de Lewis é mais geral que outras definições. As reações ácido-base de Lewis incluem muitas reações que não envolvem ácidos de Brønsted. Considere, por exemplo, a reação entre trifluoreto de boro (BF_3) e amônia para formar um aduto (Figura 15.11):



Na Seção 10.4 vimos que o átomo de B em BF_3 tem hibridização sp^2 . O orbital vazio $2p_z$ não hibridizado aceita o par de elétrons de NH_3 . Assim, BF_3 funcio-

Os ácidos de Lewis são deficientes em elétrons (cátions) ou o átomo central tem um orbital de valência vazio.

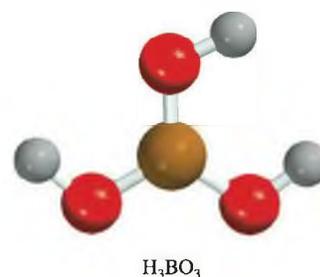
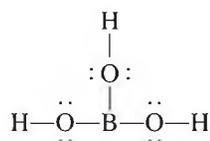


Figura 15.11 Uma reação ácido-base de Lewis envolvendo BF_3 e NH_3 .

Forma-se sempre uma ligação covalente coordenada (ver p. 395) em uma reação ácido-base de Lewis.

na como ácido, de acordo com a definição de Lewis, apesar de não conter um próton ionizável. Note que se forma uma ligação covalente coordenada entre os átomos de B e de N, como acontece em todas as reações ácido-base de Lewis.

Outro ácido de Lewis que contém boro é o ácido bórico. O ácido bórico (um ácido fraco usado como colírio) é um oxiácido com a seguinte estrutura:

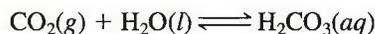


O ácido bórico não se ioniza em água para dar o íon H^+ . A sua reação com a água é

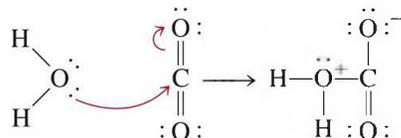


Nesta reação ácido-base de Lewis, o ácido bórico aceita um par de elétrons do íon hidróxido que é derivado da molécula de H_2O .

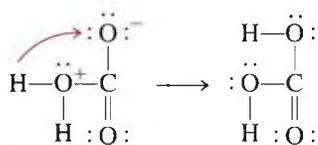
A hidratação do dióxido de carbono para produzir ácido carbônico é



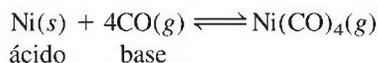
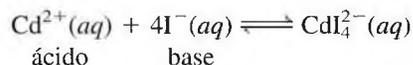
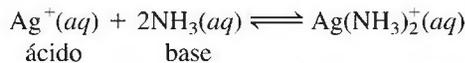
e pode ser entendida, no contexto de Lewis, da seguinte maneira: a primeira etapa envolve a doação de um par de elétrons isolado do átomo de oxigênio de H_2O para o átomo de carbono do CO_2 . Fica vago um orbital do átomo de C, que pode aceitar o par isolado ao remover o par de elétrons da ligação pi de C—O. Estes desvios de elétrons são indicados pelas setas curvas.



Portanto, H_2O é uma base de Lewis e CO_2 é um ácido de Lewis. Em seguida, um próton é transferido para o átomo de O com carga negativa para formar H_2CO_3 .



Outros exemplos de reações ácido-base de Lewis são



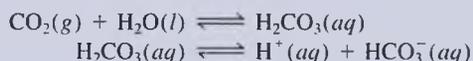
É importante notar que a hidratação de íons de metal em solução é em si mesma uma reação ácido-base de Lewis (ver Figura 15.7). Portanto, quando o sulfato de cobre(II) (CuSO_4) se dissolve em água, cada íon Cu^{2+} é associado a seis moléculas de água como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Neste caso, o íon Cu^{2+} age como o ácido e as moléculas de água, como a base.



Antiácidos e o balanço de pH no estômago

Um adulto médio produz cerca de 2 a 3 L de suco gástrico por dia. O suco gástrico é um fluido digestivo ácido produzido pelas glândulas da membrana mucosa que reveste o estômago e contém ácido clorídrico, entre outras substâncias. O pH do suco gástrico é cerca de 1,5, o que corresponde a uma concentração de ácido clorídrico de 0,03 M – concentração suficientemente forte para dissolver zinco metálico! Qual é o objetivo deste meio de acidez elevada? De onde provêm os íons H^+ ? O que acontece quando há excesso de íons H^+ no estômago?

Está representado aqui um diagrama simplificado do estômago. O revestimento interior é formado por células parietais, que se fundem para formar junções firmes. O interior das células está protegido da vizinhança pelas membranas celulares. Estas membranas permitem a passagem de água e de moléculas neutras do estômago, mas geralmente bloqueiam o movimento de íons, como H^+ , Na^+ , K^+ e Cl^- . Os íons H^+ resultam do ácido carbônico (H_2CO_3) formado por hidratação do CO_2 , um produto final do metabolismo:



Estas reações ocorrem no plasma sanguíneo que banha as células da mucosa. Os íons H^+ movem-se através da membrana para o interior do estômago por um processo conhecido como *transporte ativo*. (Os processos de transporte ativo são ajudados por enzimas). Um número igual de íons Cl^- também se move do plasma sanguíneo para o estômago a fim de manter a eletroneutralidade. Uma vez no estômago, a maioria destes íons não pode difundir outra vez, regressando para o plasma sanguíneo através das membranas celulares.

O objetivo da elevada acidez no estômago é digerir os alimentos e ativar certas enzimas digestivas. Comer estimula a secreção de íons H^+ . Uma pequena fração destes íons normalmente é reabsorvida pela mucosa, provocando pequenas hemorragias. Cerca de um milhão de células são vertidas por minuto por esse revestimento e o conteúdo do estômago é completamente renovado de três em três dias, aproximadamente. Contudo, se o conteúdo ácido é excessivamente elevado, o constante fluxo de íons H^+ através da membrana de

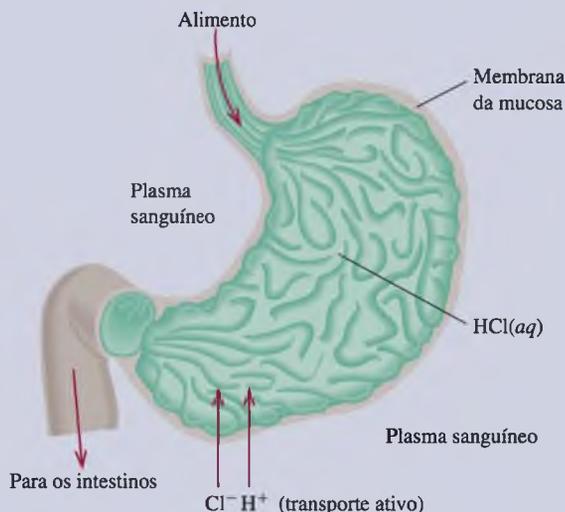
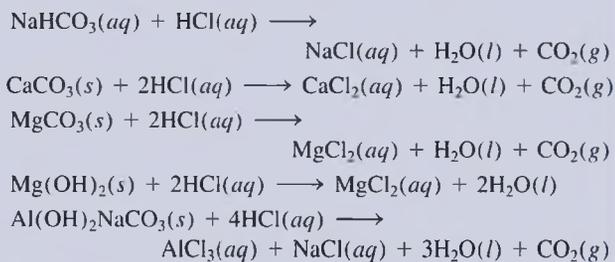


Diagrama simplificado do estômago humano.

regresso para o plasma sanguíneo pode provocar contrações musculares, dores, inchaço, inflamação e perda de sangue.

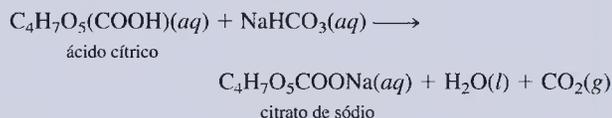
Uma maneira de reduzir temporariamente a concentração de íons H^+ no estômago é tomar antiácidos. A principal função dos antiácidos é neutralizar o excesso de HCl no suco gástrico. O quadro na página 709 apresenta os ingredientes ativos de alguns antiácidos comuns. As reações pelas quais estes antiácidos neutralizam o ácido do estômago são as seguintes:





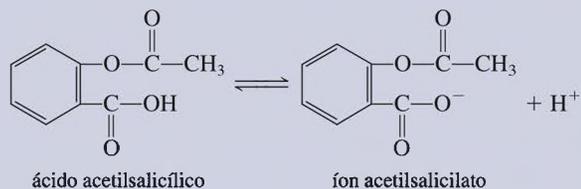
Quando um comprimido de Alka-Seltzer se dissolve na água, os íons de carbonato ali presentes reagem com o componente ácido, produzindo o gás dióxido de carbono.

O CO_2 liberado pela maioria destas reações aumenta a pressão do gás no estômago, fazendo a pessoa arrotar. A efervescência quando se dissolve uma pastilha de Alka-Seltzer em água se deve ao dióxido de carbono liberado pela reação entre o ácido cítrico e o bicarbonato de sódio:



Esta ação ajuda a dispersar os ingredientes e até intensifica o sabor da solução.

A mucosa do estômago também é prejudicada pela ação da aspirina, cujo nome químico é ácido acetilsalicílico. A própria aspirina é um ácido moderadamente fraco:



Na presença de elevada concentração de íons H^+ no estômago, este ácido permanece principalmente não ionizado. Uma molécula relativamente apolar, o ácido acetilsalicílico tem a capacidade de penetrar nas membranas que também são constituídas por moléculas apolares. Contudo, dentro da membrana há muitas pequenas cavidades e quando uma molécula de ácido acetilsalicílico penetra em uma delas, ioniza-se em H^+ e íons acetilsalicilato. Estas espécies iônicas ficam presas na região interna da membrana. O aumento de íons produzido deste modo enfraquece a estrutura da membrana e finalmente causa sangramento. Perdem-se habitualmente cerca de 2 mL de sangue a cada comprimido de aspirina que se toma, quantidade essa que é em geral considerada inofensiva. Contudo, a ação da aspirina pode resultar em hemorragias graves em certas pessoas. É interessante notar que a presença de álcool torna o ácido acetilsalicílico ainda mais solúvel na membrana, aumentando a possibilidade de sangramento.

Algumas composições comerciais comuns de antiácidos

Nome comercial	Ingredientes ativos
Alka-2	Carbonato de cálcio
Alka-Seltzer	Aspirina, bicarbonato de sódio, ácido cítrico
Bufferin	Aspirina, carbonato de magnésio, glicinato de alumínio
Aspirina tamponada	Aspirina, carbonato de magnésio, glicina-hidróxido de alumínio
Leite de magnésia	Hidróxido de magnésio
Kompensan	Di-hidroxicarbonato de alumínio e sódio
Tums	Carbonato de cálcio

Embora a definição de Lewis de ácidos e bases tenha mais significado por sua generalidade, normalmente falamos em “ácido” e “base” em termos da definição de Brønsted. O termo “ácido de Lewis” é geralmente reservado para substâncias que podem aceitar um par de elétrons mas não contêm átomos de hidrogênio ionizáveis.

O Exemplo 15.15 classifica ácidos de Lewis e bases de Lewis.

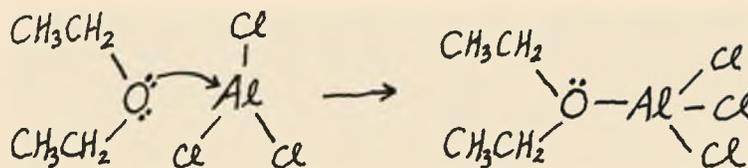
Exemplo 15.15

Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis em cada uma das seguintes reações:

- (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OAlCl}_3$
 (b) $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}(\text{aq})$

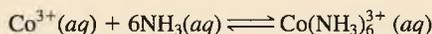
Estratégia Nas reações ácido-base de Lewis, o ácido é geralmente um cátion ou uma molécula deficiente em elétrons, enquanto a base é um ânion ou uma molécula contendo um átomo com pares isolados. (a) Desenhe a estrutura molecular de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Qual é o estado de hibridização de Al em AlCl_3 ? (b) Qual dos íons tem probabilidade de ser um receptor de elétrons? Um doador de elétrons?

Resolução (a) O Al tem hibridização sp^2 em AlCl_3 com um orbital $2p_z$ vazio. É deficiente em elétrons, compartilhando apenas 6 elétrons. Portanto, o átomo de Al tem tendência a ganhar dois elétrons para completar o seu octeto. Esta propriedade torna o AlCl_3 um ácido de Lewis. Por outro lado, os pares isolados do átomo de oxigênio do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ fazem do composto uma base de Lewis:



- (b) Aqui os íons Hg^{2+} aceitam quatro pares de elétrons dos íons CN^- . Portanto, Hg^{2+} é o ácido de Lewis e CN^- é a base de Lewis.

Exercício Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis na reação



Quais são as cargas formais em Al e em O no produto?

Problema semelhante: 15.94.

Equações-chave

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (15.3) \quad \text{Constante do produto iônico da água.}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (15.4) \quad \text{Definição de pH de uma solução.}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (15.5) \quad \text{Cálculo da concentração do íon } \text{H}^+ \text{ a partir do pH.}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (15.7) \quad \text{Definição de pOH de uma solução.}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (15.8) \quad \text{Cálculo da concentração do íon } \text{OH}^- \text{ a partir do pOH.}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \quad (15.9) \quad \text{Outra forma da Equação (15.3).}$$

$$\text{porcentagem de ionização} = \frac{\text{concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{concentração inicial do ácido}} \times 100\% \quad (15.11)$$

$$K_a K_b = K_w \quad (15.12) \quad \text{Relação entre constantes de ionização ácida e básica de um par ácido-base conjugado.}$$

Resumo de fatos e conceitos

- Os ácidos de Brønsted cedem prótons e as bases de Brønsted aceitam prótons. Estas são as definições normalmente atribuídas aos termos ácido e base.
- A acidez de uma solução aquosa é expressa pelo valor do seu pH, definido como o logaritmo da concentração do íon hidrogênio (em mol/L) com sinal negativo.
- A 25°C, uma solução ácida tem $\text{pH} < 7$, uma solução básica tem $\text{pH} > 7$ e uma solução neutra tem $\text{pH} = 7$.
- Os ácidos HClO_4 , HI , HBr , HCl , H_2SO_4 (primeira etapa da ionização) e HNO_3 são classificados como ácidos fortes em solução aquosa. Bases fortes em solução aquosa incluem hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (exceto berílio).
- A constante de ionização ácida K_a aumenta com a força do ácido. Analogamente, K_b exprime a força das bases.
- A porcentagem de ionização é outra medida da força dos ácidos. Quanto mais diluída for a solução de um ácido fraco, maior é a porcentagem de ionização do ácido.
- O produto da constante de ionização de um ácido e da constante de ionização da sua base conjugada é igual à constante do produto iônico da água.
- As forças relativas dos ácidos podem ser explicadas qualitativamente em termos das suas estruturas moleculares.
- Os sais em geral são eletrólitos fortes e dissociam-se completamente em íons em solução. A reação destes íons com a água, chamada hidrólise salina, pode produzir soluções ácidas ou básicas. Na hidrólise salina, as bases conjugadas de ácidos fracos dão soluções básicas e os ácidos conjugados de bases fracas dão soluções ácidas.
- Íons de metais pequenos e de carga elevada, como Al^{3+} e Fe^{3+} , hidrolisam-se formando soluções ácidas.
- Os óxidos podem ser classificados como ácidos, básicos ou anfóteros. Os hidróxidos de metais são básicos ou anfóteros.
- Os ácidos de Lewis aceitam pares de elétrons e as bases de Lewis cedem pares de elétrons. O termo “ácido de Lewis” é geralmente reservado para substâncias que podem aceitar pares de elétrons mas não contêm átomos de hidrogênio ionizáveis.

Palavras-chave

Ácido de Lewis, p. 706
 Ácido forte, p. 675
 Ácido fraco, p. 676
 Base de Lewis, p. 706
 Base forte, p. 676

Base fraca, p. 677
 Constante de ionização ácida (K_a), p. 680
 Constante de ionização básica (K_b), p. 687

Constante do produto iônico, p. 671
 Hidrólise salina, p. 698
 Par ácido-base conjugado, p. 669

Porcentagem de ionização, p. 686
 pH, p. 672

Questões e problemas*

Ácidos e bases de Brønsted

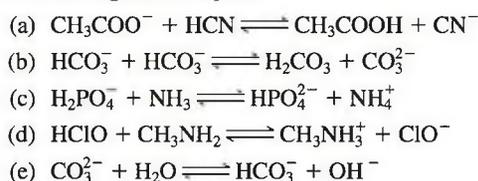
Questões de revisão

- 15.1** Defina ácidos e bases de Brønsted. Dê um exemplo de um par conjugado em uma reação ácido-base.
- 15.2** Para uma espécie atuar como base de Brønsted, um dos seus átomos deve possuir um par de elétrons isolado. Por quê?

Problemas

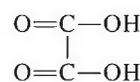
- 15.3** Classifique cada uma das seguintes espécies como ácido ou base de Brønsted ou ambos: (a) H_2O , (b) OH^- , (c) H_3O^+ , (d) NH_3 , (e) NH_4^+ , (f) NH_2^- , (g) NO_3^- , (h) CO_3^{2-} , (i) HBr , (j) HCN .
- 15.4** Escreva as fórmulas das bases conjugadas dos seguintes ácidos: (a) HNO_2 , (b) H_2SO_4 , (c) H_2S , (d) HCN , (e) HCOOH (ácido fórmico).

- 15.5** Identifique os pares ácido-base conjugados em cada uma das seguintes reações:



- 15.6** Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de cada uma das seguintes bases: (a) HS^- , (b) HCO_3^- , (c) CO_3^{2-} , (d) H_2PO_4^- , (e) HPO_4^{2-} , (f) PO_4^{3-} , (g) HSO_4^- , (h) SO_4^{2-} , (i) SO_3^{2-} .

- 15.7** O ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) tem a seguinte estrutura:



Uma solução de ácido oxálico contém as seguintes espécies em várias concentrações: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e H^+ . (a) Desenhe estruturas de Lewis de HC_2O_4^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. (b) Das quatro espécies anteriores,

* Se nada se disser em contrário, considera-se a temperatura de 25°C.

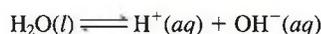
quais podem atuar somente como ácidos? E somente como bases? E tanto como ácidos quanto como bases?

- 15.8 Escreva as fórmulas da base conjugada de cada um dos seguintes ácidos: (a) CH_2ClCOOH , (b) HIO_4 , (c) H_3PO_4 , (d) H_2PO_4^- , (e) HPO_4^{2-} , (f) H_2SO_4 , (g) HSO_4^- , (h) HIO_3 , (i) HSO_3^- , (j) NH_4^+ , (k) H_2S , (l) HS^- , (m) HClO .

Propriedades ácido-base da água

Questões de revisão

- 15.9 Qual é a constante do produto iônico da água?
- 15.10 Escreva uma equação que relacione $[\text{H}^+]$ com $[\text{OH}^-]$ em solução a 25°C .
- 15.11 A constante do produto iônico da água é $1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C e $3,8 \times 10^{-14}$ a 40°C . A reação direta



será endotérmica ou exotérmica?

pH – uma medida de acidez

Questões de revisão

- 15.12 Defina pH. Por que os químicos geralmente preferem discutir a acidez de uma solução em termos do pH e não da concentração do íon hidrogênio, $[\text{H}^+]$?
- 15.13 O pH de uma solução é 6,7. É possível concluir que a solução é ácida apenas com este dado? Se a resposta for não, que informações você precisaria? O pH de uma solução pode ser zero ou negativo? Se a resposta for sim, dê exemplos.
- 15.14 Defina pOH. Escreva a equação que relaciona o pH com o pOH.

Problemas

- 15.15 Calcule a concentração de íons OH^- em uma solução de HCl $1,4 \times 10^{-3} M$.
- 15.16 Calcule a concentração de íons H^+ em uma solução de NaOH $0,62 M$.
- 15.17 Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções: (a) HCl $0,0010 M$, (b) KOH $0,76 M$.
- 15.18 Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções: (a) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $2,8 \times 10^{-4} M$, (b) HNO_3 $5,2 \times 10^{-4} M$.
- 15.19 Calcule a concentração do íon hidrogênio, em mol/L, das soluções com os seguintes valores de pH: (a) 2,42, (b) 11,21, (c) 6,96, (d) 15,00.
- 15.20 Calcule a concentração do íon hidrogênio, em mol/L, de cada uma das seguintes soluções: (a) uma solução cujo pH é 5,20, (b) uma solução de pH 16,00, (c) uma solução cuja concentração de hidróxido é $3,7 \times 10^{-9} M$.
- 15.21 Complete a seguinte tabela para uma solução:

pH	$[\text{H}^+]$	A solução é
<7		
	$<1,0 \times 10^{-7} M^-$	
		Neutra

- 15.22 Complete as frases com as palavras *ácida*, *básica* ou *neutra*:

- (a) $\text{pOH} > 7$; a solução é
- (b) $\text{pOH} = 7$; a solução é
- (c) $\text{pOH} < 7$; a solução é

- 15.23 O pOH de uma solução de uma base forte é 1,88 a 25°C . Calcule a concentração da base (a) se a base for KOH e (b) se a base for $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

- 15.24 Calcule o número de mols de KOH em 5,50 mL de uma solução de KOH $0,360 M$. Qual é o pOH da solução?

- 15.25 Que massa (em gramas) de NaOH é necessária para preparar 546 mL de uma solução de pH 10,00?

- 15.26 Preparou-se uma solução dissolvendo 18,4 g de HCl em 662 mL de água. Calcule o pH da solução. (Suponha que o volume permanece constante.)

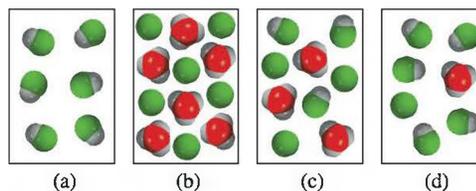
Força de ácidos e bases

Questões de revisão

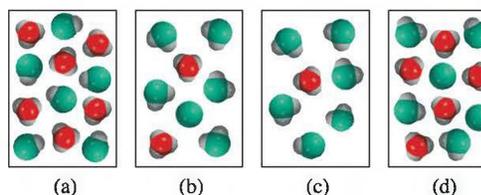
- 15.27 Explique o que é a força de um ácido.
- 15.28 Sem recorrer ao texto, escreva a fórmula de quatro ácidos fortes e de quatro ácidos fracos.
- 15.29 Qual é o ácido e qual é a base mais forte que podem existir na água?
- 15.30 H_2SO_4 é um ácido forte, mas HSO_4^- é um ácido fraco. Justifique a diferença de força destas duas espécies relacionadas entre si.

Problemas

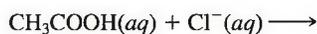
- 15.31 Qual dos seguintes diagramas representa melhor um ácido forte, como o HCl , dissolvido em água? Qual deles representa um ácido fraco? Qual representa um ácido muito fraco? (O próton hidratado está representado como um íon hidrônio. Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)



- 15.32 (1) Qual dos seguintes diagramas representa uma solução de um ácido diprótico fraco? (2) Que diagramas representam situações quimicamente improváveis? (O próton hidratado está representado pelo íon hidrônio. Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)



- 15.33** Classifique cada uma das seguintes espécies como um ácido fraco ou forte: (a) HNO_3 , (b) HF , (c) H_2SO_4 , (d) HSO_4^- , (e) H_2CO_3 , (f) HCO_3^- , (g) HCl , (h) HCN , (i) HNO_2 .
- 15.34** Classifique cada uma das seguintes espécies como uma base fraca ou forte: (a) LiOH , (b) CN^- , (c) H_2O , (d) ClO_4^- , (e) NH_2^- .
- 15.35** Qual das seguintes afirmações é(são) verdadeira(s) para uma solução de um ácido fraco HA $0,10\text{ M}$?
- O pH é 1,00.
 - $[\text{H}^+] \gg [\text{A}^-]$
 - $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$
 - O pH é inferior a 1,00.
- 15.36** Qual das seguintes afirmações é(são) verdadeira(s) para uma solução de um ácido forte HA $1,0\text{ M}$?
- $[\text{A}^-] > [\text{H}^+]$
 - O pH é 0,00.
 - $[\text{H}^+] = 1,0\text{ M}$
 - $[\text{HA}] = 1,0\text{ M}$
- 15.37** Diga que direção predomina na seguinte reação:
- $$\text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$
- 15.38** Diga se a seguinte reação ocorrerá da esquerda para a direita de modo apreciável:



Ácidos fracos e constantes de ionização ácida

Questões de revisão

- 15.39** O que indica a constante de ionização acerca da força de um ácido?
- 15.40** Escreva uma lista de fatores dos quais depende o K_a de um ácido fraco.
- 15.41** Por que normalmente não falamos de valores de K_a para ácidos fortes, como HCl e HNO_3 ? Por que é necessário especificar a temperatura ao fornecer valores de K_a ?
- 15.42** Qual das seguintes soluções tem o valor de pH mais elevado? (a) HCOOH $0,40\text{ M}$, (b) HClO_4 $0,40\text{ M}$, (c) CH_3COOH $0,40\text{ M}$.

Problemas

- 15.43** O K_a do ácido benzoico é $6,5 \times 10^{-5}$. Calcule o pH de uma solução de ácido benzoico $0,10\text{ M}$.
- 15.44** Uma quantidade de $0,0560\text{ g}$ de ácido acético foi dissolvida em água até completar $50,0\text{ mL}$. Calcule as concentrações de H^+ , CH_3COO^- e CH_3COOH no equilíbrio (K_a do ácido acético = $1,8 \times 10^{-5}$).
- 15.45** O pH de uma solução ácida é 6,20. Calcule o K_a desse ácido. A concentração inicial do ácido é $0,010\text{ M}$.
- 15.46** Qual é a molaridade inicial de uma solução de ácido fórmico (HCOOH) cujo pH é 3,26 no equilíbrio?

- 15.47** Calcule a percentagem de ionização do ácido benzoico nas seguintes concentrações: (a) $0,20\text{ M}$, (b) $0,00020\text{ M}$.
- 15.48** Calcule a percentagem de ionização do ácido fluorídrico nas seguintes concentrações: (a) $0,60\text{ M}$, (b) $0,0046\text{ M}$, (c) $0,00028\text{ M}$. Comente a variação.
- 15.49** Uma solução $0,040\text{ M}$ de um ácido monoprótico está 14% ionizada. Calcule a constante de ionização do ácido.
- 15.50** (a) Calcule a percentagem de ionização de uma solução $0,20\text{ M}$ do ácido acetilsalicílico (aspirina) monoprótico para o qual $K_a = 3,0 \times 10^{-4}$. (b) O pH do suco gástrico no estômago de um certo indivíduo é 1,00. Depois de ter engolido alguns comprimidos de aspirina, a concentração de ácido acetilsalicílico no estômago era $0,20\text{ M}$. Calcule a percentagem de ionização do ácido nestas condições. Que efeito o ácido não ionizado tem nas membranas ao redor do estômago? (*Sugestão*: ver *Química em Ação* na página 708.)

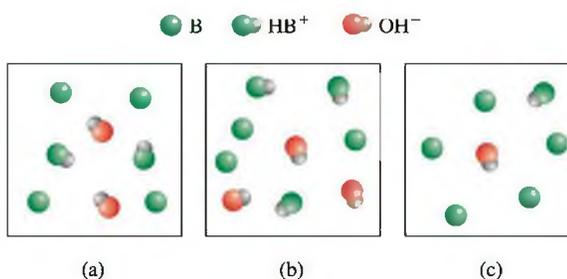
Bases fracas e constantes de ionização básica

Questões de revisão

- 15.51** Use NH_3 para exemplificar o que significa a força de uma base.
- 15.52** Qual das seguintes soluções tem maior valor de pH? (a) NH_3 $0,20\text{ M}$, (b) NaOH $0,20\text{ M}$.

Problemas

- 15.53** Calcule o pH de uma solução $0,24\text{ M}$ de uma base fraca com K_b de $3,5 \times 10^{-6}$.
- 15.54** Os diagramas seguintes representam três soluções de bases fracas de concentrações iguais. Coloque-as em ordem crescente de valor K_b . (Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)



- 15.55** Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções: (a) NH_3 $0,10\text{ M}$, (b) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina) $0,050\text{ M}$.
- 15.56** O pH de uma solução $0,30\text{ M}$ de uma base fraca é 10,66. Qual é o K_b da base?
- 15.57** Qual é a molaridade inicial de uma solução de amônia cujo pH é 11,22?
- 15.58** Que percentagem de NH_3 está presente como NH_4^+ em uma solução de NH_3 $0,080\text{ M}$?

Relação entre as constantes de ionização de ácidos e as suas bases conjugadas

Questões de revisão

- 15.59** Escreva a equação que relaciona K_a de um ácido fraco e K_b da sua base conjugada. Use NH_3 e seu ácido conjugado para derivar a relação entre K_a e K_b .
- 15.60** O que você pode deduzir a partir da relação $K_a K_b = K_w$ sobre as forças relativas de um ácido fraco e da sua base conjugada?

Ácidos dipróticos e polipróticos

Questões de revisão

- 15.61** O ácido carbônico é um ácido diprótico. Explique o que isso significa.
- 15.62** Escreva todas as espécies (exceto a água) que estão presentes em uma solução de ácido fosfórico. Indique que espécies atuam como ácido de Brønsted, como base de Brønsted e quais atuam como ácido e base de Brønsted.

Problemas

- 15.63** As constantes de primeira e segunda ionização de um ácido diprótico, H_2A , são K_{a1} e K_{a2} a uma dada temperatura. Em que condições teremos $[\text{A}^{2-}] = K_{a2}$?
- 15.64** Compare o pH de uma solução de HCl 0,040 M com o de uma solução de H_2SO_4 0,040 M. (*Sugestão:* H_2SO_4 é um ácido forte; K_a de $\text{HSO}_4^- = 1,3 \times 10^{-2}$.)
- 15.65** Quais são as concentrações de HSO_4^- , SO_4^{2-} e H^+ em uma solução de KHSO_4 0,20 M?
- 15.66** Calcule as concentrações de H^+ , HCO_3^- e CO_3^{2-} em uma solução de H_2CO_3 0,025 M.

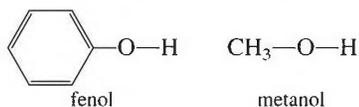
Estrutura molecular e força dos ácidos

Questões de revisão

- 15.67** Indique quatro fatores que afetam a força de um ácido.
- 15.68** Como a força de um oxiacido depende da eletronegatividade e do número de oxidação do átomo central?

Problemas

- 15.69** Preveja as forças ácidas dos seguintes compostos: H_2O , H_2S e H_2Se .
- 15.70** Compare as forças dos seguintes pares de ácidos: (a) H_2SO_4 e H_2SeO_4 , (b) H_3PO_4 e H_3AsO_4 .
- 15.71** Qual dos seguintes ácidos é o mais forte: CH_2ClCOOH ou CHCl_2COOH ? Explique.
- 15.72** Considere os seguintes compostos:



Experimentalmente, verifica-se que o fenol é um ácido mais forte que o metanol. Explique estas diferenças em

termos das estruturas das bases conjugadas. (*Sugestão:* uma base conjugada mais estável favorece a ionização. Só uma das bases conjugadas pode ser estabilizada por ressonância.)

Propriedades ácido-base dos sais

Questões de revisão

- 15.73** Defina hidrólise salina. Classifique os sais de acordo com o modo como afetam o pH de uma solução.
- 15.74** Explique por que íons metálicos pequenos e de carga elevada podem se hidrolisar.
- 15.75** Al^{3+} não é um ácido de Brønsted, mas $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ é. Por quê?
- 15.76** Diga quais dos seguintes sais sofrem hidrólise: KF , NaNO_3 , NH_4NO_2 , MgSO_4 , KCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, RbI , Na_2CO_3 , CaCl_2 , HCOOK .

Problemas

- 15.77** Preveja o pH (> 7 , < 7 ou ≈ 7) de soluções aquosas dos seguintes sais: (a) KBr , (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (c) BaCl_2 , (d) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
- 15.78** Preveja se as seguintes soluções são ácidas, básicas ou quase neutras: (a) NaBr , (b) K_2SO_3 , (c) NH_4NO_2 , (d) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.
- 15.79** Um certo sal, MX (contendo os íons M^+ e X^-), foi dissolvido em água e o pH da solução final é 7,0. Você pode dizer alguma coisa sobre as forças do ácido e da base dos quais é formado o sal?
- 15.80** Um estudante verificou que, em uma dada experiência, os pHs de soluções 0,10M de três sais de potássio KX , KY e KZ eram 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Coloque os ácidos HX , HY e HZ em ordem crescente de força ácida.
- 15.81** Calcule o pH de uma solução de CH_3COONa 0,36 M.
- 15.82** Calcule o pH de uma solução de NH_4Cl 0,42 M.
- 15.83** Preveja o pH (> 7 , < 7 , ≈ 7) de uma solução de NaHCO_3 .
- 15.84** Preveja se uma solução do sal K_2HPO_4 é ácida, neutra ou básica.

Óxidos e hidróxidos neutros e básicos

Questões de revisão

- 15.85** Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos, anfóteros ou neutros: (a) CO_2 , (b) K_2O , (c) CaO , (d) N_2O_5 , (e) CO , (f) NO , (g) SnO_2 , (h) SO_3 (i) Al_2O_3 , (j) BaO .
- 15.86** Escreva equações para as reações entre (a) CO_2 e $\text{NaOH}(aq)$, (b) Na_2O e $\text{HNO}_3(aq)$.

Problemas

- 15.87** Explique por que os óxidos metálicos têm tendência a serem básicos se o número de oxidação do metal for baixo e ácidos se o número de oxidação do metal for alto (*Sugestão:* os compostos metálicos em que

os números de oxidação dos metais são baixos são mais iônicos do que os que têm números de oxidação altos.)

- 15.88** Coloque os óxidos de cada um dos seguintes grupos em ordem crescente de basicidade: (a) K_2O , Al_2O_3 , BaO , (b) CrO_3 , CrO , Cr_2O_3 .
- 15.89** $Zn(OH)_2$ é um hidróxido anfótero. Escreva e acerte as equações iônicas que mostram a sua reação com (a) HCl , (b) $NaOH$ [o produto é $Zn(OH)_4^{2-}$].
- 15.90** $Al(OH)_3$ é um composto insolúvel. Ele se dissolve em uma solução de $NaOH$ em excesso. Escreva uma equação iônica acertada para esta reação. Que tipo de reação é esta?

Ácidos e bases de Lewis

Questões de revisão

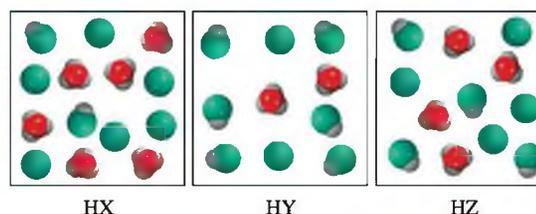
- 15.91** Quais são as definições de ácido e de base de Lewis? De que forma elas são mais gerais do que as definições de Brønsted?
- 15.92** O que, em termos de orbitais e arranjos eletrônicos, deve estar presente em uma molécula ou em um íon para atuar como ácido de Lewis (use H^+ e BF_3 como exemplos)? O que deve estar presente em uma molécula ou em um íon para atuar como base de Lewis (use OH^- e NH_3 como exemplos)?

Problemas

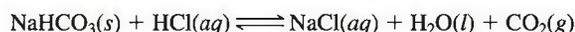
- 15.93** Classifique cada uma das seguintes espécies como ácido de Lewis ou base de Lewis: (a) CO_2 , (b) H_2O , (c) I^- , (d) SO_2 , (e) NH_3 , (f) OH^- , (g) H^+ , (h) BCl_3 .
- 15.94** Descreva a seguinte reação em termos da teoria de ácidos e bases de Lewis:
- $$AlCl_3(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow AlCl_4^-(aq)$$
- 15.95** Qual é o ácido de Lewis mais forte: (a) BF_3 ou BCl_3 , (b) Fe^{2+} ou Fe^{3+} ? Explique.
- 15.96** Todos os ácidos de Brønsted são ácidos de Lewis, mas o inverso não é verdadeiro. Dê dois exemplos de ácidos de Lewis que não são ácidos de Brønsted.

Problemas adicionais

- 15.97** Determine a concentração de uma solução de $NaNO_2$ que tem um pH de 8,22.
- 15.98** Determine a concentração de uma solução de NH_4Cl que tem um pH de 5,64.
- 15.99** Os diagramas apresentados a seguir mostram três ácidos fracos HA ($A = X, Y$ ou Z) em solução. (a) Coloque os ácidos em ordem crescente de K_a . (b) Coloque as bases conjugadas em ordem crescente de K_b . (c) Calcule a porcentagem de ionização de cada ácido. (d) Qual das soluções 0,1 M de sal sódico (NaX , NaY ou NaZ) tem o pH mais baixo? (O próton hidratado é apresentado como um íon hidrônio. Para simplificar, as moléculas de água foram omitidas.)



- 15.100** Uma reação típica entre um antiácido e o ácido clorídrico no suco gástrico é



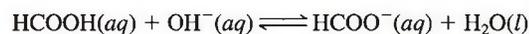
Calcule o volume (em L) de CO_2 gerado por 0,350 g de $NaHCO_3$ e excesso de suco gástrico a 1,00 atm e $37,0^\circ C$.

- 15.101** Em qual das seguintes soluções o valor de pH diminuiria por adição de um volume igual de $NaOH$ 0,60 M? (a) água, (b) HCl 0,30 M, (c) KOH 0,70 M, (d) $NaNO_3$ 0,40 M.
- 15.102** O pH de uma solução de um ácido monoprótico 0,0642 M é 3,86. Este ácido é forte?
- 15.103** Tal como a água, a amônia também se autoioniza



(a) Identifique os ácidos de Brønsted e as bases de Brønsted nesta reação. (b) Que espécies correspondem a H^+ e a OH^- e qual é a condição para uma solução neutra?

- 15.104** HA e HB são ambos ácidos fracos, embora HB seja o mais forte dos dois. Será ou não necessário um maior volume de uma solução de $NaOH$ 0,10 M para neutralizar 50,0 mL de HB 0,10 M do que para neutralizar 50,0 mL de HA 0,10 M?
- 15.105** Uma solução contém um ácido monoprótico fraco HA e seu sal sódico NaA , ambos na concentração 0,1 M. Mostre que $[OH^-] = K_w/K_a$.
- 15.106** Os três óxidos de crômio mais comuns são CrO , Cr_2O_3 e CrO_3 . Se Cr_2O_3 for anfótero, o que se pode dizer das propriedades ácido-base de CrO e CrO_3 ?
- 15.107** Use os dados da Tabela 15.3 para calcular a constante de equilíbrio da seguinte reação:



- 15.108** Use os dados da Tabela 15.3 para calcular a constante de equilíbrio da seguinte reação:



- 15.109** A maior parte dos hidretos dos metais dos grupos 1 e 2 são iônicos (exceto BeH_2 e MgH_2 , que são compostos covalentes). (a) Descreva a reação entre o íon hidreto (H^-) e água em termos de uma reação ácido-base de Brønsted. (b) A mesma reação pode ser classificada como uma reação redox. Identifique os agentes oxidantes e redutores.

- 15.110** Calcule o pH de uma solução de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 0,20 M.
- 15.111** A novocaína, usada como anestésico local por dentistas, é uma base fraca ($K_b = 8,91 \times 10^{-6}$). Qual é a razão da concentração da base em relação à do ácido no plasma sanguíneo (pH = 7,40) de um paciente?
- 15.112** Qual das seguintes bases é a mais forte: NF_3 ou NH_3 ? (*Sugestão*: F é mais eletronegativo que H.)
- 15.113** Qual das seguintes bases é a mais forte: NH_3 ou PH_3 ? (*Sugestão*: a ligação N—H é mais forte que a ligação P—H.)
- 15.114** O produto iônico de D_2O é $1,35 \times 10^{-15}$ a 25°C . (a) Calcule pD, sendo $\text{pD} = -\log [\text{D}^+]$. (b) Para que valores de pD uma solução será ácida em D_2O ? (c) Deduza uma relação entre pD e pOD.
- 15.115** Dê um exemplo de (a) um ácido fraco que contenha átomos de oxigênio, (b) um ácido fraco que não contenha átomos de oxigênio, (c) uma molécula neutra que atue como um ácido de Lewis, (d) uma molécula neutra que atue como uma base de Lewis, (e) um ácido fraco que contenha dois átomos de hidrogênio ionizáveis, (f) um par ácido-base conjugado, em que ambos reajam com HCl para dar dióxido de carbono gasoso.
- 15.116** Qual é o pH de 250,0 mL de uma solução aquosa que contém 0,616 g do ácido trifluorometanosulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), que é um ácido forte?
- 15.117** (a) Use o MRPECV para prever a geometria do íon hidrônio, H_3O^+ . (b) O átomo de O em H_2O tem dois pares de elétrons isolados e, em princípio, pode aceitar dois íons H^+ . Explique por que a espécie H_4O^{2+} não existe. Explique qual seria a sua geometria se existisse.
- 15.118** HF é um ácido fraco, mas a sua força aumenta com a concentração. Explique. (*Sugestão*: F^- reage com HF para formar HF_2^- . A constante de equilíbrio para esta reação é 5,2 a 25°C .)
- 15.119** Quando o cloro reage com a água, a solução resultante é um ácido fraco que reage com AgNO_3 para dar um precipitado branco. Escreva e faça o balanceamento das equações químicas que representam estas reações. Explique por que os fabricantes de alvejantes adicionam bases, como NaOH, aos seus produtos para aumentar a sua eficácia.
- 15.120** Quando a concentração de um ácido forte não é muito mais alta que $1,0 \times 10^{-7}$ M, a ionização da água deve ser levada em conta no cálculo do pH da solução. (a) Deduza uma expressão para o pH de uma solução de um ácido forte que inclua a contribuição de H_2O para $[\text{H}^+]$. (b) Calcule o pH de uma solução de HCl $1,0 \times 10^{-7}$ M.
- 15.121** Calcule o pH de uma solução de NH_4CN 2,00 M.
- 15.122** Calcule a concentração de todas as espécies presentes em uma solução de H_3PO_4 0,100 M.
- 15.123** Identifique o ácido e a base de Lewis que levam à formação das seguintes espécies: (a) AlCl_4^- , (b) $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, (c) HCO_3^- , e (d) H_2SO_4 .
- 15.124** As soluções muito concentradas de NaOH não devem ser armazenadas em vidros Pyrex. Por quê? (*Sugestão*: ver Seção 11.7.)
- 15.125** Na fase de vapor, as moléculas de ácido acético associam-se até certo ponto, formando dímeros:
- $$2\text{CH}_3\text{COOH}(g) \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COOH})_2(g)$$
- A 51°C , a pressão de vapor de um sistema de ácido acético é 0,0342 atm em um frasco de 360 mL. O vapor é condensado e neutralizado com 13,8 mL de NaOH 0,0568 M. (a) Calcule o grau de dissociação (α) do dímero nessas condições:
- $$(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH}$$
- (*Sugestão*: ver Problema 14.117 para o processo geral.)
- (b) Calcule a constante de equilíbrio K_p para a reação em (a).
- 15.126** Calcule a concentração de todas as espécies presentes em uma solução de Na_2CO_3 0,100 M.
- 15.127** A constante da Lei de Henry para CO_2 a 38°C é $2,28 \times 10^{-3}$ mol/L · atm. Calcule o pH de uma solução de CO_2 em equilíbrio com o gás à pressão parcial de 3,20 atm a 38°C .
- 15.128** O ácido cianídrico (HCN) é um ácido fraco e muito venenoso – na forma gasosa (cianeto de hidrogênio) é usado em câmaras de gás. Por que é perigoso tratar cianeto de sódio com ácidos (como HCl) sem ventilação apropriada?
- 15.129** Quantos gramas de NaCN devem ser dissolvidos em água a fim de completar exatamente 250,0 mL de uma solução de pH 10,00?
- 15.130** Uma solução de ácido fórmico (HCOOH) tem pH 2,53. Quantos gramas de ácido fórmico há em 100,0 mL da solução?
- 15.131** Calcule o pH de 1 L de uma solução que contém 0,150 mol de CH_3COOH e 0,100 mol de HCl.
- 15.132** Uma amostra de 1,87 g de Mg reage com 80,0 mL de uma solução de HCl cujo pH é $-0,544$. Qual é o pH da solução depois de todo o Mg reagir? Suponha que o volume se mantém constante.
- 15.133** São dados dois béqueres, um contendo uma solução aquosa de um ácido forte (HA) e o outro contendo uma solução aquosa de um ácido fraco (HB) à mesma concentração. Descreva como você compararia as forças destes dois ácidos: (a) medindo o pH, (b) medindo a condutividade elétrica, (c) estudando a velocidade da liberação de hidrogênio gasoso quando estas soluções reagem com um metal ativo, como Mg ou Zn.
- 15.134** Use o princípio de Le Châtelier para prever o efeito das seguintes variações na hidrólise de uma solução de nitrito de sódio (NaNO_2): (a) adiciona-se HCl, (b) adiciona-se NaOH, (c) adiciona-se NaCl, (d) dilui-se a solução.

- 15.135** Descreva a hidratação de SO_2 como uma reação ácido-base de Lewis. (*Sugestão:* ver a discussão da hidratação de CO_2 na página 707.)
- 15.136** O odor desagradável do peixe é principalmente devido a compostos orgânicos (RNH_2) que contêm um grupo amina, $-\text{NH}_2$, onde R é o resto da molécula. As aminas são bases tal como a amônia. Explique por que colocar um pouco de suco de limão no peixe reduz o odor.
- 15.137** Uma solução de metilamina (CH_3NH_2) tem pH 10,64. Quantas gramas de metilamina há em 100,0 mL da solução?
- 15.138** Uma solução de ácido fórmico (HCOOH) 0,400 M congela a $-0,758^\circ\text{C}$. Calcule o K_a do ácido àquela temperatura. (*Sugestão:* suponha que a molaridade é igual à molalidade. Faça os seus cálculos com três algarismos significativos e arredonde para dois em K_a .)
- 15.139** Tanto o íon amida (NH_2^-) quanto o nitreto (N^{3-}) são bases mais fortes do que o íon hidróxido e, portanto, não existem em soluções aquosas. (a) Escreva equações que mostram as reações destes íons com a água e identifique o ácido e a base de Brønsted em cada caso. (b) Qual dos dois é a base mais forte?
- 15.140** A concentração de dióxido de enxofre atmosférico (SO_2) em uma certa região é 0,12 ppm em volume. Calcule o pH da água da chuva devido a este poluidor. Suponha que a dissolução do SO_2 não afeta a sua pressão.
- 15.141** O hipoclorito de cálcio [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$] é usado como desinfetante em piscinas. Quando dissolvido em água, produz ácido hipocloroso
- $$\text{Ca}(\text{OCl})_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons 2\text{HClO}(aq) + \text{Ca}(\text{OH})_2(s)$$
- que se ioniza da seguinte forma:
- $$\text{HClO}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{ClO}^-(aq) \quad K_a = 3,0 \times 10^{-8}$$
- Por serem fortes oxidantes, o HClO e o ClO^- matam bactérias ao destruir os seus componentes celulares. Contudo, uma concentração de HClO demasiado elevada irrita os olhos dos nadadores e uma concentração demasiado elevada de ClO^- provoca a decomposição dos íons pela luz solar. O pH recomendado para a água das piscinas é 7,8. Calcule a concentração destas espécies neste pH.
- 15.142** Explique a ação do sal aromático, que é carbonato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]. (*Sugestão:* o filme fino de solução aquosa que reveste as fossas nasais é ligeiramente básico.)
- 15.143** Cerca de metade do ácido clorídrico produzido anualmente nos Estados Unidos (3,0 bilhões de libras) é usado em decapagem de metais. Este processo envolve a remoção de camadas de óxido de metal da sua superfície para prepará-lo para o revestimento. (a) Escreva as equações global e iônica da reação entre o óxido de ferro(III), que representa a camada de ferrugem sobre o ferro, e HCl. Identifique o ácido e a base de Brønsted.

(b) O ácido clorídrico também é usado para remover as incrustações (que são predominantemente CaCO_3) dos canos de água (ver p. 126). O ácido clorídrico reage com o carbonato de cálcio em duas etapas; na primeira etapa forma-se o íon bicarbonato, que então reage para produzir dióxido de carbono. Escreva equações para estas duas etapas e para a reação global. (c) O ácido clorídrico é usado para recuperar petróleo do solo. Ele dissolve as rochas (muitas de CaCO_3) de modo que o petróleo possa fluir mais facilmente. Em um dos processos, uma solução de HCl a 15% (em massa) é injetada em um poço de petróleo para dissolver as rochas. Qual é o pH da solução se a densidade da solução de ácido for 1,073 g/mL?

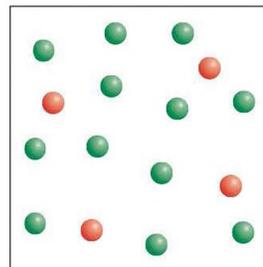
- 15.144** Qual das seguintes reações não representa uma reação ácido-base de Lewis?
- (a) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
- (b) $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{NBF}_3$
- (c) $\text{PF}_3 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{PF}_5$
- (d) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$
- 15.145** Diga se as frases seguintes são falsas ou verdadeiras e se forem falsas explique o porquê. (a) Todos os ácidos de Lewis são ácidos de Brønsted. (b) A base conjugada de um ácido tem sempre carga negativa. (c) A porcentagem de ionização de uma base aumenta com a sua concentração em solução. (d) Uma solução de fluoreto de bário é ácida.
- 15.146** Quantos mililitros de uma solução de um ácido monoprótico forte com pH = 4,12 devem ser adicionados a 528 mL da mesma solução ácida com pH = 5,76 para mudar o pH para 5,34? Suponha que os volumes se adicionem.
- 15.147** Calcule o pH e a porcentagem de ionização de uma solução 0,80 M HNO_2 .
- 15.148** Considere os dois ácidos fracos HX (massa molar = 180 g/mol) e HY (massa molar = 78,0 g/mol). Se uma solução de 16,9 g/L de HX tiver o mesmo pH que outra contendo 9,05 g/L de HY, qual é o ácido mais forte a estas concentrações?
- 15.149** A hemoglobina (Hb) é uma proteína do sangue responsável pelo transporte do oxigênio e que pode existir na forma protonada como HbH^+ . A ligação do oxigênio pode ser representada pela equação química simplificada
- $$\text{HbH}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2 + \text{H}^+$$
- (a) Que forma de hemoglobina é favorecida nos pulmões, onde a concentração de oxigênio é mais elevada? (b) Nos tecidos humanos, onde é liberado dióxido de carbono produzido pelo metabolismo, o sangue é mais ácido devido à formação de ácido carbônico. Que forma de hemoglobina é favorecida nesta condição? (c) Quando uma pessoa expira mais depressa que o normal, a concentração de CO_2 no seu sangue diminui.

Como isso afeta o equilíbrio recém-indicado? Frequentemente, aconselha-se a pessoa nessas condições a respirar para dentro de um saco de papel. Por que isso ajuda?

- 15.150** Uma amostra de 1,294 g de um carbonato metálico (MCO_3) reage com 500 mL de uma solução de HCl 0,100 M. O HCl ácido excedente é a seguir neutralizado por 32,80 mL de NaOH 0,588 M. Identifique M.
- 15.151** Prove a seguinte afirmação: quando a concentração de um ácido fraco HA diminui por um fator de 10, a sua porcentagem de ionização aumenta por um fator de $\sqrt{10}$. Justifique todos os pressupostos.
- 15.152** Calcule o pH de uma solução composta por HCN 1,00 M e HF 1,00 M. Compare a concentração (em molaridade) do íon CN^- nesta solução com a de uma solução 1,00 M de HCN. Comente a diferença.
- 15.153** O esmalte dentário é a hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$]. Ao dissolver em água (um processo denominado *desmineralização*), ela dissocia-se do seguinte modo:
- $$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \longrightarrow 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$$
- O processo inverso, a *remineralização*, é a defesa natural do organismo contra a cárie dentária. Os ácidos produzidos pelos alimentos removem os íons de OH^- , enfraquecendo assim a camada de esmalte. A maioria dos cremes dentais contém um composto de flúor, como o NaF ou o SnF_2 . Qual é a função destes compostos no combate à cárie dentária?
- 15.154** Use a equação de van't Hoff (ver Problema 14.119) e os dados do Apêndice 3 para calcular o pH da água no seu ponto normal de ebulição.
- 15.155** A 28°C e a 0,982 atm, o composto gasoso HA tem a densidade de 1,16 g/L. São dissolvidos 2,03 g deste composto em exatamente 1 L de água. Se o pH da solução for 5,22 (devido à ionização de HA) a 25°C, calcule o K_a do ácido.
- 15.156** Fez-se a combustão de uma amostra com 10,0 g de fósforo branco em excesso de oxigênio. O produto foi

dissolvido em uma quantidade de água suficiente para produzir 500 mL de solução. Calcule o pH da solução a 25°C.

- 15.157** Calcule o pH de uma solução 0,20 M de NaHCO_3 . (*Sugestão:* Como aproximação, calcule primeiro a hidrólise e a ionização separadamente, e em seguida a neutralização parcial.)
- 15.158** (a) Apresenta-se a seguir uma solução contendo íons hidróxido e hidrônio. Qual é o pH da solução? (b) Quantos íons H_3O^+ você deve desenhar para cada íon OH^- se o pH da solução for 5,0? Os códigos de cores são H_3O^+ (vermelho) e OH^- (verde). As moléculas de água e os contraíons foram omitidos para simplificar.



- 15.159** Neste capítulo, HCl, HBr e HI são considerados ácidos fortes porque se pressupõe que sejam completamente ionizados em água. Se, contudo, escolhermos um solvente como o ácido acético, que é uma base de Brønsted mais fraca do que a água, é possível colocar os ácidos em ordem crescente de força da seguinte forma; $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. (a) Escreva equações que mostrem a transferência de prótons entre os ácidos e o CH_3COOH . Descreva como você compararia experimentalmente a força dos ácidos neste solvente. (b) Desenhe uma estrutura de Lewis do ácido conjugado $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$.
- 15.160** Use os dados do Apêndice 3 para calcular o $\Delta H_{\text{reac}}^\circ$ e $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ das seguintes reações: (a) $\text{NaOH}(aq) + \text{HCl}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$ e (b) $\text{KOH}(aq) + \text{HNO}_3(aq) \longrightarrow \text{KNO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$. Comente os seus resultados.

Interpretação, modelagem e estimativa

- 15.161** O ácido malônico $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ é um ácido diprótico. Compare os seus dois valores de K_a com o do ácido acético (CH_3COOH) (K_a) e justifique as diferenças dos três valores de K_a .
- 15.162** Analise o conteúdo de uma embalagem de Tums. Quantos comprimidos são necessários para aumentar o pH do suco gástrico no estômago de uma pessoa de 1,2 até 1,5?
- 15.163** O ácido fosforoso, $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq})$, é um ácido diprótico com $K_{a1} = 3 \times 10^{-2}$. (a) Depois de examinar os valores de K_a da Tabela 15.5, estime K_{a2} para o $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq})$ e calcule o pH de uma solução 0,10 M de $\text{Na}_2\text{HPO}_3(\text{aq})$.
- (b) A estrutura do H_3PO_3 é apresentada na Figura 15.5. Explique por que o $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ é um ácido triprótico mas o $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq})$ é apenas um ácido diprótico.
- 15.164** As cascas dos ovos de galinha são compostas principalmente por carbonato de cálcio, CaCO_3 . Em uma experiência clássica realizada em aulas de química e de biologia, utiliza-se o vinagre para remover a casca de um ovo cru, ficando à mostra a membrana semipermeável que circunda o ovo e o mantém intacto. Veja o *Mistério Químico* na página 776 para ver o diagrama esquemático de um ovo de galinha. Estime a quantidade mínima de vinagre necessária para remover toda a casca de um ovo.

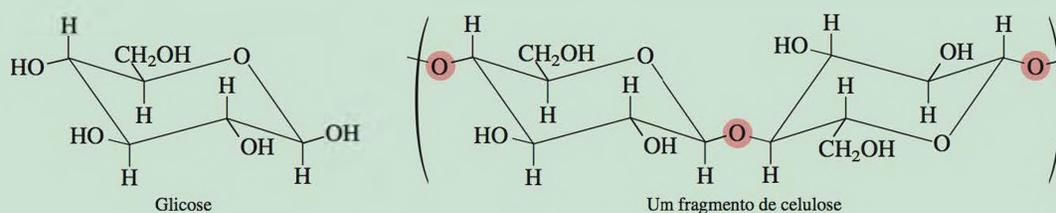
Respostas dos exercícios

15.1 (1) H_2O (ácido) e OH^- (base); (2) HCN (ácido) e CN^- (base). **15.2** $7,7 \times 10^{-15} \text{ M}$. **15.3** 0,12. **15.4** $4,7 \times 10^{-4} \text{ M}$. **15.5** 7,40. **15.6** 12,56. **15.7** Inferior a 1. **15.8** 2,09. **15.9** $2,2 \times 10^{-6}$. **15.10** 12,03. **15.11** $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,11 \text{ M}$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,086 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6,1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,086 \text{ M}$. **15.12** HClO_2 . **15.13** 8,58. **15.14** (a) $\text{pH} \approx 7$, (b) $\text{pH} > 7$, (c) $\text{pH} < 7$, (d) $\text{pH} > 7$. **15.15** Ácido de Lewis: Co^{3+} ; base de Lewis: NH_3 .

Deterioração do papel

Os bibliotecários estão preocupados com os seus livros. Muitos dos livros antigos das suas coleções estão se esfarelando. De fato, a situação é tão grave que cerca de um terço dos livros da Biblioteca do Congresso dos Estados Unidos não está disponível para o público porque as páginas estão demasiado quebradiças. Por que os livros estão se deteriorando?

Até o final do século XVIII, praticamente todo o papel produzido no Hemisfério Ocidental era feito de linho ou algodão, que é principalmente celulose. Celulose é um polímero constituído por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$) ligadas de uma determinada maneira.

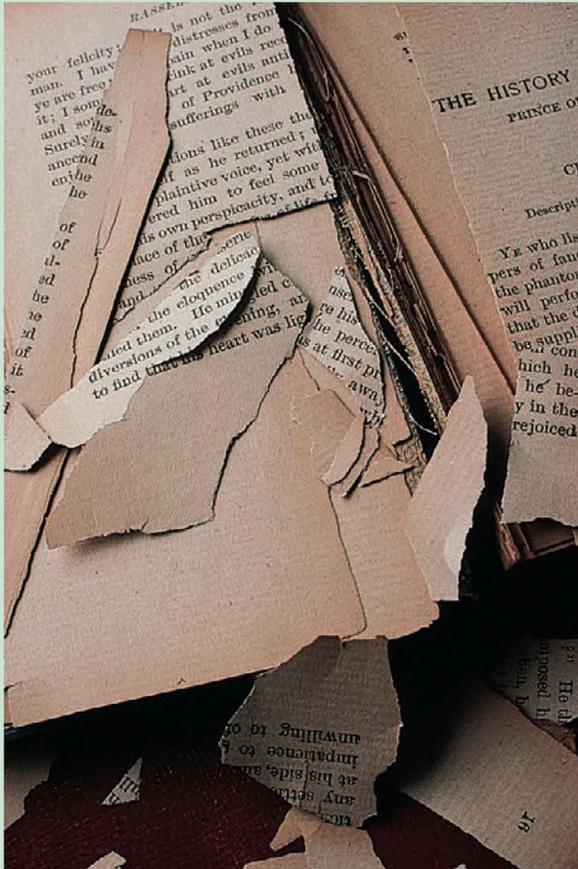


À medida que crescia a procura de papel, começou a ser usada pasta de madeira como fonte de celulose. A pasta de madeira também contém lignina, um polímero orgânico que confere rigidez ao papel, mas que se oxida facilmente, provocando a descoloração do papel. O papel feito de pasta de madeira que não foi tratada para remover a lignina é utilizado em livros e jornais que não precisam durar muito tempo.

Outro problema relacionado com o papel feito de pasta de madeira é sua porosidade. Os pequenos poros da superfície do papel ensopam-se de tinta de impressão, espalhando-a por uma área maior do que a pretendida. Para impedir que a tinta se espalhe, aplica-se a alguns papéis uma cobertura de sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ e resina, que tapa os orifícios. Este processo, chamado de “encolagem”, torna a superfície lisa. Pode-se notar a diferença entre papéis com e sem “encolagem” tocando um papel de jornal e um papel com este tratamento. (Ou escrevendo nessas folhas de papel com uma caneta de feltro.) Escolheu-se o sulfato de alumínio para o tratamento porque ele é incolor e barato. Uma vez que o papel sem “encolagem” não se desfaz, o sulfato de alumínio deve ser responsável pela decomposição lenta. Mas por quê?

Questões químicas

- Quando os livros de papel “encolado” são guardados em uma atmosfera de elevada umidade, o $Al_2(SO_4)_3$ absorve umidade, que por fim produz íons H^+ . Os íons H^+ catalisam a hidrólise da celulose ao ligarem-se aos átomos de O sombreados. A longa cadeia de unidades de glicose quebra-se, resultando no esfarelamento do papel. Escreva equações para a produção de íons H^+ pelo $Al_2(SO_4)_3$.
- Para impedir que o papel se deteriore, a solução óbvia é tratá-los com uma base. Contudo, tanto NaOH (base forte) como NH_3 (base fraca) são más escolhas. Sugira como você poderia usar estas substâncias para neutralizar o ácido no papel e descreva os seus inconvenientes.

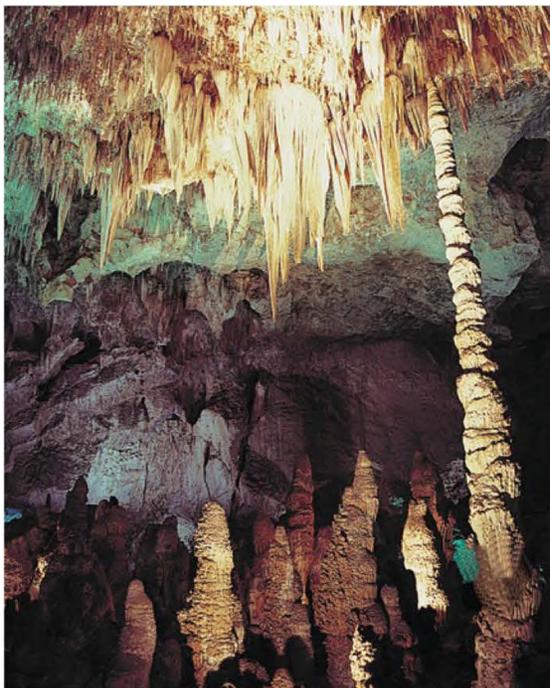


Papel danificado por ácidos.

3. Depois de muitos testes, os químicos desenvolveram um composto que estabiliza o papel: dietilzinco $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. O dietilzinco é volátil, de modo que pode ser pulverizado sobre os livros. Ele reage com a água para formar óxido de zinco (ZnO) e etano gasoso (C_2H_6). (a) Escreva uma equação para esta reação. (b) ZnO é um óxido anfótero. Qual é a sua reação com íons H^+ ?
4. Uma desvantagem do dietilzinco é ser muito inflamável ao ar. Portanto, não deve haver oxigênio quando se aplica este composto. Como você poderia retirar o oxigênio de uma sala antes de pulverizar o dietilzinco nas pilhas de livros de uma biblioteca?
5. Hoje o papel é “encolado” com dióxido de titânio (TiO_2) que, tal como o ZnO , é um composto branco não tóxico que impedirá a hidrólise da celulose. Que vantagem o TiO_2 tem em relação ao ZnO ?

16

Equilíbrios ácido-base e equilíbrios de solubilidade



Estalactites (crescem a partir do teto) e estalagmites (crescem a partir do chão) em forma de coluna. Estas estruturas, compostas principalmente por carbonato de cálcio, podem levar milhares de anos para se formar.

- 16.1 Equilíbrios homogêneos *versus* heterogêneos em solução
- 16.2 Efeito do íon comum
- 16.3 Soluções tampão
- 16.4 Titulações ácido-base
- 16.5 Indicadores ácido-base
- 16.6 Equilíbrios de solubilidade
- 16.7 Separação de íons por precipitação fracionada
- 16.8 Efeito do íon comum e solubilidade
- 16.9 pH e solubilidade
- 16.10 Equilíbrios de íons complexos e solubilidade
- 16.11 Aplicação do princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa

Neste capítulo

- Continuamos o estudo das propriedades ácido-base iniciado no Capítulo 15 ao considerar o efeito dos íons comuns na ionização ácida e, portanto, no pH da solução. (16.2)
- Depois estendemos a análise às soluções tampão, cujo pH permanece praticamente inalterado após a adição de pequenas quantidades de ácidos e de bases. (16.3)
- Concluímos nosso estudo da química ácido-base analisando a titulação ácido-base. Vamos aprender a calcular o pH durante qualquer fase da titulação que envolva ácidos e bases fortes e/ou fracos. Além disso, veremos como utilizar os indicadores ácido-base a fim de determinar o ponto final da titulação. (16.4 e 16.5)
- Em seguida abordamos um tipo de equilíbrio heterogêneo, que lida com a solubilidade de substâncias pouco solúveis.

Vamos aprender a expressar a solubilidade destas substâncias em termos do produto de solubilidade. Vemos que tipos diferentes de íons metálicos podem ser separados com eficácia, dependendo dos seus diferentes produtos de solubilidade. (16.6 e 16.7)

- Veremos então como o princípio de Le Châtelier ajuda a explicar os efeitos de íons comuns e do pH na solubilidade. (16.8 e 16.9)
- Vamos ver como a formação de íons complexos, que é um tipo de reação ácido-base de Lewis, pode aumentar a solubilidade de um composto insolúvel. (16.10)
- Finalmente, aplicamos o princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa, ou seja, à identificação de íons em solução. (16.12)

Neste capítulo continuamos o estudo das reações ácido-base com uma discussão acerca da ação tampão e das titulações. Também abordamos outro tipo de equilíbrio aquoso – entre compostos ligeiramente solúveis e os seus íons em solução.

16.1 Equilíbrios homogêneos *versus* heterogêneos em solução

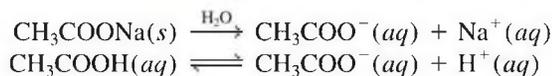
No Capítulo 15 vimos que os ácidos fracos e as bases fracas não se ionizam completamente em água. Assim, uma solução de um ácido fraco em equilíbrio, por exemplo, contém ácido não ionizado, íons H^+ e a base conjugada. No entanto, todas estas espécies estão dissolvidas e o sistema é um exemplo de equilíbrio homogêneo (ver Capítulo 14).

Outro tipo de equilíbrio, considerado na segunda metade deste capítulo, envolve a dissolução e precipitação de substâncias ligeiramente solúveis. Estes processos são exemplos de equilíbrios heterogêneos – isto é, eles pertencem a reações em que os componentes estão em mais de uma fase.

16.2 Efeito do íon comum

A nossa discussão da ionização ácido-base e da hidrólise salina, no Capítulo 15, limitou-se a soluções contendo um só soluto. Nesta seção consideramos as propriedades ácido-base de uma solução com dois solutos dissolvidos que contêm o mesmo íon (cátion ou ânion), chamado de *íon comum*.

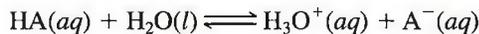
O íon comum reprime a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca. Ao dissolver acetato de sódio e ácido acético na mesma solução, por exemplo, ambos se dissociam e ionizam para produzir íons CH_3COO^- :



CH_3COONa é um eletrólito forte e, portanto, está completamente dissociado em solução, mas CH_3COOH , um ácido fraco, está apenas ligeiramente ionizado em solução. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a adição de íons CH_3COO^- provenientes de CH_3COONa a uma solução de CH_3COOH vai reprimir a ionização de CH_3COOH (isto é, deslocar o equilíbrio da direita para a esquerda), diminuindo assim a concentração do íon hidrogênio. Por isso, uma solução contendo CH_3COOH e CH_3COONa será *menos* ácida do que uma solução que contenha somente CH_3COOH à mesma concentração. O deslocamento do equilíbrio da ionização do ácido acético é causado pelos íons acetato resultantes do sal. CH_3COO^- é o íon comum porque é fornecido tanto pelo CH_3COOH quanto pelo CH_3COONa .

O *efeito do íon comum* é o deslocamento do equilíbrio causado pela adição de um composto que tem um íon comum com a substância dissolvida. O efeito do íon comum desempenha um papel importante na determinação do pH de uma solução e da solubilidade de um sal ligeiramente solúvel (que discutiremos mais adiante neste capítulo). Aqui vamos estudá-lo em relação ao pH de uma solução. Lembre-se de que, apesar de ter uma designação diferente, o efeito do íon comum não é mais do que um caso especial do princípio de Le Châtelier.

Consideremos o pH de uma solução que contém um ácido fraco, HA, e o sal solúvel do ácido fraco, tal como NaA. Começamos escrevendo



ou simplesmente $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$

O efeito do íon comum é apenas uma aplicação do princípio de Le Châtelier.

A constante de ionização K_a é dada por

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (16.1)$$

Rearranjando a Equação (16.1), temos

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

Aplicando o logaritmo negativo a ambos os lados, obtemos

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ou

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Assim

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (16.2)$$

onde

$$pK_a = -\log K_a \quad (16.3)$$

A Equação 16.2 é chamada de *equação de Henderson-Hasselbalch*. Uma forma mais geral desta expressão é

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad (16.4)$$

No nosso exemplo, HA é o ácido, e A^- , a base conjugada. Assim, se conhecermos K_a e a concentração do ácido e do sal do ácido, conseguimos calcular o pH da solução.

É importante lembrar que a equação de Henderson-Hasselbalch é deduzida a partir da expressão da constante de equilíbrio, sendo válida independentemente da fonte que forneça a base conjugada (isto é, quer resulte apenas do ácido ou do ácido e do seu sal).

Em problemas que envolvem o efeito do íon comum, geralmente são dadas as concentrações iniciais do ácido fraco HA e a do seu sal, como NaA. Desde que as concentrações destas espécies sejam razoavelmente altas ($\geq 0,1 M$), podemos desprezar a ionização do ácido e a hidrólise do sal. Trata-se de uma aproximação válida porque HA é um ácido fraco e a hidrólise do íon A^- é geralmente muito pequena. Além disso, a presença de A^- (proveniente de NaA) contribui para suprimir a hidrólise de A^- . Portanto, podemos usar as concentrações *iniciais* como as concentrações de equilíbrio na Equação (16.1) ou Equação (16.4).

No Exemplo 16.1 calculamos o pH de uma solução contendo um íon comum.

Exemplo 16.1

(a) Calcule o pH de uma solução que contém CH_3COOH 0,20 M. (b) Qual seria o pH de uma solução de CH_3COOH 0,20 M e CH_3COONa 0,30 M? O K_a de CH_3COOH é $1,8 \times 10^{-5}$.

O pK_a está relacionado com o K_a assim como o pH está relacionado com $[H^+]$. Recorde-se de que quanto mais forte for o ácido (isto é, quanto maior K_a), menor pK_a .

Não se esqueça de que pK_a é constante para um dado ácido, mas a razão das concentrações na Equação (16.4) depende de uma dada solução.

Estratégia (a) Calculamos $[H^+]$ e, por conseguinte, o pH da solução, utilizando o procedimento do Exemplo 15.8 (p. 683). (b) CH_3COOH é um ácido fraco ($CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$) e CH_3COONa é um sal solúvel que está completamente dissociado em solução ($CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$). O íon comum aqui é o íon acetato, CH_3COO^- . No equilíbrio, as principais espécies em solução são CH_3COOH , CH_3COO^- , Na^+ , H^+ e H_2O . O íon Na^+ não tem propriedades ácidas nem básicas e ignoramos a ionização da água. Uma vez que K_a é uma constante de equilíbrio, o seu valor é o mesmo se tivermos só ácido ou uma mistura de ácido e o seu sal em solução. Assim, calculamos $[H^+]$ em equilíbrio e, portanto, o pH, se conhecermos $[CH_3COOH]$ e $[CH_3COO^-]$ em equilíbrio.

Resolução (a) Neste caso, as alterações são

	$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$	
Início (M):	0,20	0 0
Varição (M):	-x	+x +x
Equilíbrio (M):	$0,20 - x$	x x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x}$$

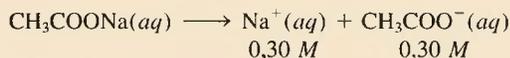
Supondo que $0,20 - x \approx 0,20$, obtemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

ou $x = [H^+] = 1,9 \times 10^{-3} M$

Assim, $pH = -\log(1,9 \times 10^{-3}) = 2,72$

(b) O acetato de sódio é um eletrólito forte, portanto, dissocia-se completamente em solução:



As concentrações iniciais, variações e concentrações finais das espécies envolvidas no equilíbrio são:

	$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$	
Início (M):	0,20	0 0,30
Varição (M):	-x	+x +x
Equilíbrio (M):	$0,20 - x$	x $0,30 + x$

Da Equação (16.1),

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x}$$

(Continua)

(Continuação)

Supondo que $0,30 + x \approx 0,30$ e $0,20 - x \approx 0,20$, obtemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x} \approx \frac{(x)(0,30)}{0,20}$$

$$\text{ou } x = [\text{H}^+] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

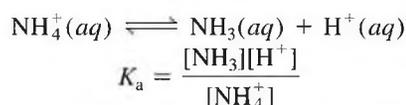
$$\text{Assim, } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \\ = -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,92$$

Verificação Comparando os resultados em (a) e (b), vemos que quando está presente o íon comum (CH_3COO^-), o equilíbrio desloca-se da direita para a esquerda, de acordo com o princípio de Le Châtelier. Este efeito diminui a ionização do ácido fraco. Consequentemente, são produzidos menos íons H^+ em (b) e o pH da solução é mais alto do que em (a). Como sempre, você deve verificar a validade das hipóteses.

Exercício Qual é o pH de uma solução que contém HCOOH $0,30 \text{ M}$ e HCOOK $0,52 \text{ M}$? Compare o seu resultado com o pH de uma solução de HCOOH $0,30 \text{ M}$.

Problema semelhante: 16.5.

O efeito do íon comum também é exercido em uma solução contendo uma base fraca, como NH_3 , e um sal da base, como NH_4Cl . No equilíbrio,



Deduzimos a equação de Henderson-Hasselbalch para este sistema como segue. Rearranjando a equação anterior, obtemos

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Aplicando o logaritmo negativo a ambos os lados, temos

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \\ -\log [\text{H}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{ou } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Uma solução que contenha NH_3 e o seu sal NH_4Cl é *menos* básica que uma solução que contenha apenas NH_3 na mesma concentração. O íon comum NH_4^+ reprime a ionização de NH_3 na solução que contém a base e o sal.



Each 100 mL contains Dextrose Hydrochloride USP, equivalent to 200 mg dextrose, and 5 g Dextrose Hydrochloride USP, 5 mEq/L sodium bicarbonate added as a stabilizer. pH adjusted with sodium hydroxide and/or hydrochloric acid. pH 3.5 (2.5 to 5.5). Osmolality 286 mOsmol/L (CALC.) STERILE. Nonpyrogenic. Single dose container. Drug additives should not be made to this solution. Usage: Intravenously as directed by a physician. See directions. CAUTION: Must not be used in

Os fluidos para injeções intravenosas devem incluir sistemas tampão para manter o pH do sangue.

 Animação
Soluções tampão

16.3 Soluções tampão

Uma **solução tampão** é uma solução de (1) um ácido ou uma base fracos e (2) a sua base ou o seu ácido conjugados, respectivamente; ambos os componentes devem estar presentes. A solução tem a capacidade de resistir a variações de pH quando são adicionadas pequenas quantidades quer de ácido, quer de base. Os tampões são muito importantes nos sistemas químicos e biológicos. O pH varia

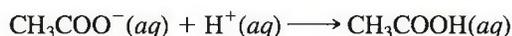
muito no corpo humano de um fluido para outro; por exemplo, o pH do sangue é cerca de 7,4, enquanto o suco gástrico, no estômago, tem pH de aproximadamente 1,5. Estes valores de pH, que são cruciais para o bom funcionamento das enzimas e o balanço da pressão osmótica, mantêm-se constantes na maioria dos casos pela ação de tampões.

Uma solução tampão deve conter uma concentração de ácido relativamente elevada para reagir com os íons OH^- que são adicionados, bem como uma concentração semelhante de base para reagir com íons H^+ acrescentados. Além disso, os componentes ácido e básico do tampão não devem consumir um ao outro em uma reação de neutralização. Estes requisitos são satisfeitos por um par ácido-base conjugado, por exemplo, um ácido fraco e a sua base conjugada (fornecida por um sal) ou uma base fraca e o seu ácido conjugado (fornecido por um sal).

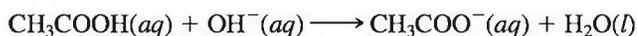
É possível preparar uma solução tampão simples ao adicionar quantidades molares semelhantes de ácido acético (CH_3COOH) e o seu sal, acetato de sódio (CH_3COONa), à água. Supõe-se que as concentrações no equilíbrio do ácido e da base conjugada (do CH_3COONa) são as mesmas que as concentrações iniciais (ver p. 724). Uma solução que contenha estas duas substâncias tem a capacidade de neutralizar tanto os ácidos quanto as bases a ela adicionados. O acetato de sódio, um eletrólito forte, dissocia-se completamente em água:



Quando se adiciona um ácido, os íons H^+ vão ser consumidos pela base conjugada do tampão, CH_3COO^- , de acordo com a equação



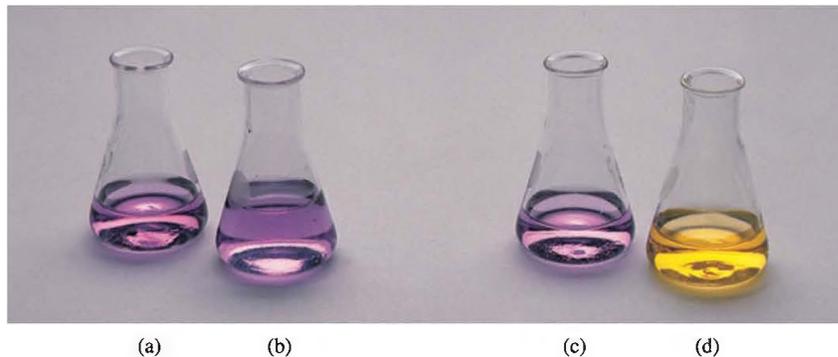
Ao adicionar uma base ao sistema tampão, os íons OH^- serão neutralizados pelo ácido do tampão:



Como você pode ver, as duas reações que caracterizam este sistema tampão são idênticas às do efeito do íon comum descritas no Exemplo 16.1. A *capacidade tampão*, isto é, a eficácia da solução tampão, depende da quantidade de ácido e da base conjugada de que o tampão é feito. Quanto maior for essa quantidade, maior é a capacidade tampão.

Em geral, um sistema tampão pode ser representado como sal-ácido ou base-ácido conjugados. Assim, o sistema tampão acetato de sódio-ácido acético discutido anteriormente pode ser escrito como $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ ou $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$. A Figura 16.1 mostra o sistema tampão em ação.

O Exemplo 16.2 distingue sistemas tampão de combinações ácido-sal que não funcionam como tampões.



Animação
Propriedades dos tampões

Figura 16.1 Uso do indicador ácido-base azul de bromofenol (adicionado a todas as soluções representadas) para ilustrar a ação de um tampão. O indicador tem uma cor azul-púrpura para valores de pH acima de 4,6 e amarela para valores de pH abaixo de 3,0. (a) Uma solução tampão constituída por 50 mL de CH_3COOH 0,1 M e 50 mL de CH_3COONa 0,1 M. O pH da solução é 4,7 e o indicador fica azul-púrpura. (b) Depois da adição de 40 mL de uma solução de HCl 0,1 M à solução em (a), a cor permanece azul-púrpura. (c) Uma solução de 100 mL de CH_3COOH , cujo pH é 4,7. (d) Depois da adição de 6 gotas (cerca de 0,3 mL) de uma solução de HCl 0,1 M, a cor muda para amarelo. Sem a ação do tampão, o pH da solução diminui rapidamente para valores inferiores a 3,0 quando se adiciona HCl 0,1 M.

Exemplo 16.2

Quais das seguintes soluções podem ser consideradas sistemas tampão? (a) $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, (b) $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$, (c) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ é a piridina; seu K_b é dado na Tabela 15.4). Explique a sua resposta.

Estratégia O que constitui um sistema tampão? Qual das soluções anteriores contém um ácido fraco e seu sal (contendo a base fraca conjugada)? Qual das soluções anteriores contém uma base fraca e seu sal (contendo o ácido fraco conjugado)? Por que a base conjugada de um ácido forte não é capaz de neutralizar um ácido adicionado?

Solução O critério para um sistema tampão é ter um ácido fraco e seu sal (contendo a base conjugada) ou uma base fraca e seu sal (contendo o ácido conjugado).

- (a) H_3PO_4 é um ácido fraco e a sua base conjugada, H_2PO_4^- é uma base fraca (ver Tabela 15.5). Portanto, este é um sistema tampão.
- (b) Uma vez que HClO_4 é um ácido forte, a sua base conjugada, ClO_4^- , é uma base extremamente fraca. Isso significa que o íon ClO_4^- não se combinará com um íon H^+ em solução para formar HClO_4 . Portanto, o sistema não pode atuar como um tampão.
- (c) De acordo com a Tabela 15.4, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ é uma base fraca e o seu ácido conjugado, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$ (cátion do sal $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$), é um ácido fraco. Portanto, este é um sistema tampão.

Exercício Quais dos seguintes pares são soluções tampão? (a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

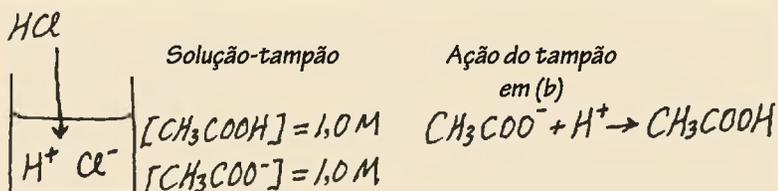
Problemas semelhantes: 16.9, 16.10.

O Exemplo 16.3 ilustra o efeito de uma solução tampão no pH.

Exemplo 16.3

(a) Calcule o pH de um sistema tampão que contém CH_3COOH 1,0 M e CH_3COONa 1,0 M. (b) Qual é o pH do sistema tampão depois da adição de 0,10 mol de HCl gasoso a 1,0 L da solução? Considere que não há variação de volume da solução quando se adiciona o HCl .

Estratégia (a) O pH do sistema tampão antes da adição de HCl pode ser calculado conforme descrito no Exemplo 16.1, porque é semelhante ao problema do íon comum. O K_a do CH_3COOH é $1,8 \times 10^{-5}$ (ver Tabela 15.3). (b) É útil fazer um esquema das variações que ocorrem neste caso.



Resolução (a) Resumimos as concentrações das espécies no equilíbrio como segue:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$
Início (M):	1,0 0 1,0
Varição (M):	-x +x +x
Equilíbrio (M):	1,0 - x x 1,0 + x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1,0 + x)}{(1,0 - x)}$$

Supondo que $1,0 + x \approx 1,0$ e $1,0 - x \approx 1,0$, obtemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1,0 + x)}{(1,0 - x)} \approx \frac{x(1,0)}{1,0}$$

ou $x = [H^+] = 1,8 \times 10^{-5} M$

Assim, $pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$

(b) Quando se adiciona HCl à solução, as variações iniciais são

	$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$		
Início (mol):	0,10	0	0
Variação (mol):	-0,10	+0,10	+0,10
Final (mol):	0	0,10	0,10

O íon Cl^- é um íon espectador em solução porque é a base conjugada de um ácido forte.

Os íons H^+ provenientes do HCl, um ácido forte, reagem completamente com a base conjugada do tampão, CH_3COO^- . Nesta altura, é mais conveniente trabalhar com mols do que com molaridade. Isso porque, em alguns casos, o volume da solução pode variar quando se adiciona uma substância. Uma variação de volume altera a molaridade, mas não o número de mols. A reação de neutralização é indicada a seguir:

	$CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow CH_3COOH(aq)$		
Início (mol):	1,0	0,10	1,0
Variação (mol):	-0,10	-0,10	+0,10
Final (mol):	0,90	0	1,1

Finalmente, para calcular o pH do tampão depois da neutralização do ácido, voltamos a converter em molaridade, dividindo o número de mols por 1,0 L de solução.

	$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$		
Início (M):	1,1	0	0,90
Variação (M):	-x	+x	+x
Equilíbrio (M):	$1,1 - x$	x	$0,90 + x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,90 + x)}{1,1 - x}$$

Assumindo que $0,90 + x \approx 0,90$ e $1,1 - x \approx 1,1$, obtemos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,90 + x)}{1,1 - x} \approx \frac{x(0,90)}{1,1}$$

ou $x = [H^+] = 2,2 \times 10^{-5} M$

Assim, $pH = -\log(2,2 \times 10^{-5}) = 4,66$

Quando as concentrações do ácido e da base conjugada são iguais, o pH do tampão é igual ao pK_a do ácido.

(Continua)

Problema semelhante: 16.17.

(Continuação)

Verificação O pH diminui apenas um pouco após a adição de HCl. Isto está em conformidade com a ação de uma solução tampão.

Exercício Calcule o pH do sistema tampão NH_3 0,30 M/ NH_4Cl 0,36 M. Qual é o pH depois da adição de 20,0 mL de NaOH 0,050 M a 80,0 mL da solução tampão?

Na solução tampão examinada no Exemplo 16.3 há uma diminuição de pH (a solução torna-se mais ácida) devido à adição de HCl. Também podemos comparar a variação na concentração dos íons H^+ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Antes da adição de HCl: } [\text{H}^+] &= 1,8 \times 10^{-5} M \\ \text{Depois da adição de HCl: } [\text{H}^+] &= 2,2 \times 10^{-5} M \end{aligned}$$

Assim, a concentração do íon H^+ aumenta por um fator de

$$\frac{2,2 \times 10^{-5} M}{1,8 \times 10^{-5} M} = 1,2$$

Para avaliar a eficácia do tampão $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$, vejamos o que aconteceria se adicionássemos 0,10 mol de HCl a 1L de água. Comparemos o aumento na concentração de íons H^+ .

$$\begin{aligned} \text{Antes da adição de HCl: } [\text{H}^+] &= 1,0 \times 10^{-7} M \\ \text{Depois da adição de HCl: } [\text{H}^+] &= 0,10 M \end{aligned}$$

Como resultado da adição de íons HCl, a concentração de íons H^+ aumenta por um fator de

$$\frac{0,10 M}{1,0 \times 10^{-7} M} = 1,0 \times 10^6$$

ou seja, um milhão de vezes! Esta comparação mostra que uma escolha apropriada da solução tampão pode manter a concentração de íons H^+ , ou o pH, aproximadamente constante (Figura 16.2).

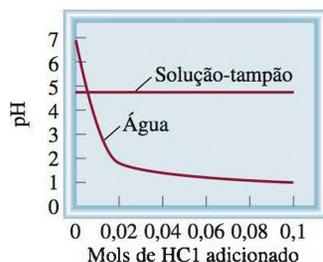
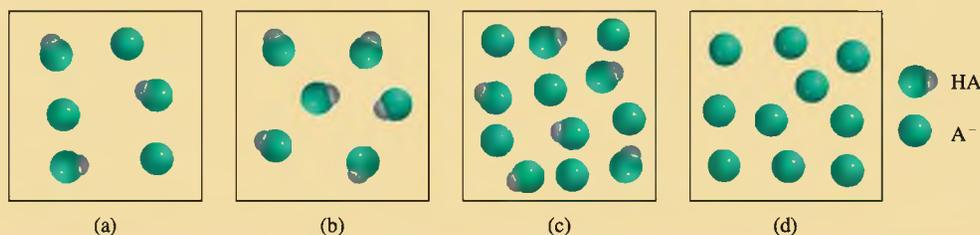


Figura 16.2 Comparação da variação de pH ao adicionar 0,10 mol de HCl a 1 L de água pura e a 1L de solução tampão acetato, conforme descrito no Exemplo 16.3.

Revisão de conceitos

Os diagramas seguintes representam soluções contendo um ácido fraco HA e/ou o seu sal de sódio NaA. Quais são as soluções que podem atuar como um tampão? Qual é a solução que tem a maior capacidade tampão? Para simplificar, os íons Na^+ e as moléculas de água foram omitidos.



Preparação de uma solução tampão com um pH específico

Suponha agora que queiramos preparar uma solução tampão com um pH específico. Como fazer isso? A Equação (16.4) indica que, se as concentrações do ácido e da sua base conjugada são aproximadamente iguais, isto é, se $[\text{ácido}] \approx [\text{base conjugada}]$, então

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

ou

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a$$

Assim, para preparar uma solução tampão, trabalhamos de trás para a frente. Primeiro, escolhemos um ácido fraco cujo $\text{p}K_a$ seja próximo do valor do pH desejado. A seguir, substituímos os valores de pH e $\text{p}K_a$ na Equação (16.4) para obter o quociente $[\text{base conjugada}]/[\text{ácido}]$. Esta razão pode então ser convertida em quantidades molares para a preparação da solução tampão. O Exemplo 16.4 mostra essa abordagem.

Exemplo 16.4

Descreva como preparar um “tampão fosfato” com pH de aproximadamente 7,40.

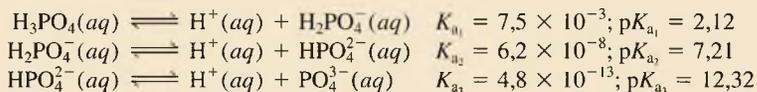
Estratégia Para um tampão atuar com eficácia, as concentrações do componente ácido e da base conjugada devem ser aproximadamente iguais. De acordo com a Equação (16.4), quando o pH desejado for próximo do $\text{p}K_a$ do ácido, isto é, quando $\text{pH} \approx \text{p}K_a$,

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

ou

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 1$$

Resolução Como o ácido fosfórico é um ácido triprótico, escrevemos as três etapas da ionização como segue. Os valores de K_a são obtidos da Tabela 15.5 e os de $\text{p}K_a$ são calculados com a Equação (16.3).



Dos três sistemas tampão, o mais apropriado é $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, porque o seu $\text{p}K_a$ é o mais próximo do pH desejado. Usando a equação de Henderson-Hasselbalch, escrevemos

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \\ 7,40 &= 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\ \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 0,19 \end{aligned}$$

(Continua)

(Continuação)

Aplicando o antilog, obtemos

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0,19} = 1,5$$

Portanto, um modo de preparar um tampão fosfato com pH 7,40 é dissolver monohidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) e di-hidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) na razão molar de 1,5:1,0 em água. Por exemplo, podíamos dissolver 1,5 mol de Na_2HPO_4 e 1,0 mol de NaH_2PO_4 em água suficiente para fazer 1 L de solução.

Exercício Como você prepararia um litro de “tampão carbonato” com pH 10,10? São fornecidos ácido carbônico (H_2CO_3), hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Ver os valores de K_a na Tabela 15.5.

Problemas semelhantes: 16.19, 16.20.

O texto *Química em Ação* na página 734 ilustra a importância dos sistemas tampão no corpo humano.

16.4 Titulações ácido-base

 Animação
Titulações ácido-base

Tendo discutido as soluções tampão, podemos agora analisar os aspectos quantitativos das titulações ácido-base (ver Seção 4.6). Consideraremos três tipos de reações: (1) titulações que envolvem um ácido forte e uma base forte, (2) titulações envolvendo um ácido fraco e uma base forte e (3) titulações que envolvem um ácido forte e uma base fraca. As titulações que envolvem um ácido fraco e uma base fraca são complicadas devido à hidrólise quer do cátion, quer do ânion do sal formado, sendo difícil determinar o ponto de equivalência nestes casos. Logo, não trataremos destas titulações aqui. A Figura 16.3 mostra o arranjo experimental para monitorar o pH durante uma titulação.

Titulações ácido forte-base forte

A reação entre um ácido forte (por exemplo, HCl) e uma base forte (por exemplo, NaOH) pode ser representada por

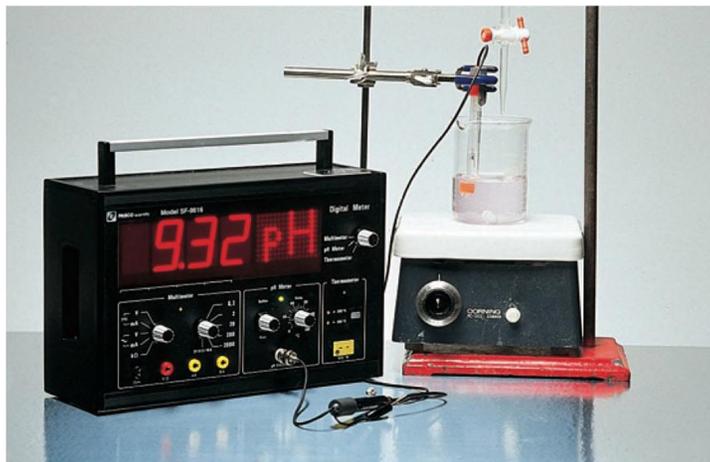


Figura 16.3 Aparelho medidor de pH para monitorar uma titulação ácido-base.

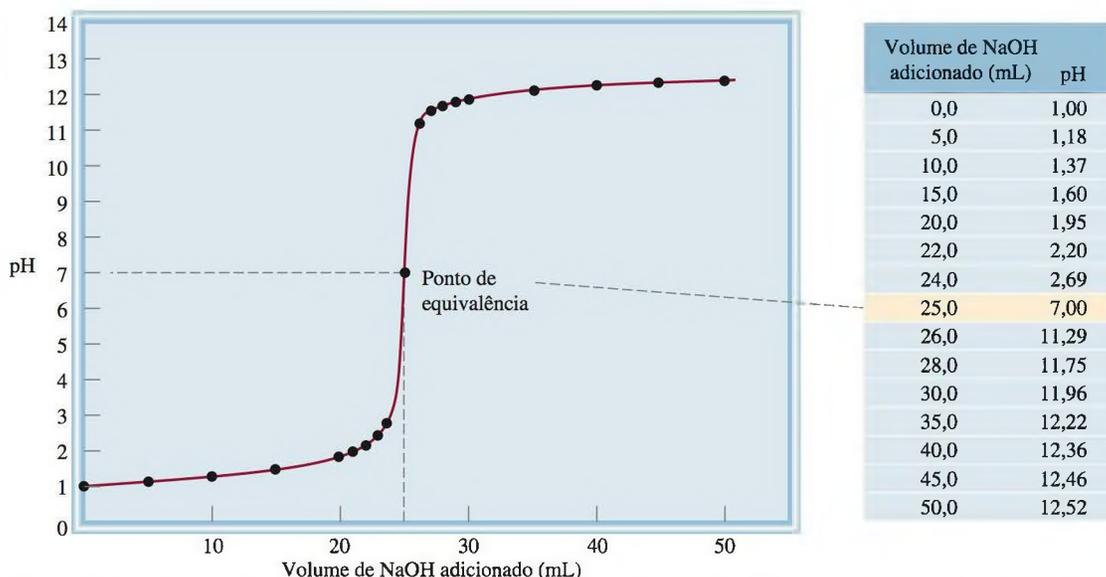
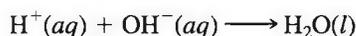


Figura 16.4 Curva da variação do pH com o volume de base adicionado em uma titulação ácido forte-base forte. Adiciona-se uma solução de NaOH 0,100 M (de uma bureta) a 25,0 mL de HCl 0,100 M em um erlenmeyer (ver Figura 4.21). Esta curva em geral é chamada de curva de titulação.

ou em termos da equação iônica



Considere a adição de uma solução de NaOH 0,100 M (de uma bureta) a 25,0 mL de HCl 0,100 M em um erlenmeyer. Por conveniência, usamos somente três algarismos significativos para o volume e a concentração e dois algarismos significativos para o pH. A Figura 16.4 mostra a curva dos valores do pH da titulação (também conhecida como curva de titulação). Antes da adição de NaOH, o pH do ácido é dado por $-\log(0,100)$, ou 1,00. Quando se adiciona NaOH, no início o pH da solução aumenta lentamente. Perto do ponto de equivalência, o pH começa a subir de forma abrupta e, no ponto de equivalência (isto é, no ponto em que reagiram quantidades equimolares de ácido e de base), a curva sobe quase verticalmente. Em uma titulação ácido forte-base forte, as concentrações do íon hidrogênio e do íon hidróxido são muito baixas no ponto de equivalência (aproximadamente $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$). Assim, a adição de uma única gota de base pode causar um grande aumento em $[\text{OH}^-]$ e no pH da solução. Além do ponto de equivalência, o pH volta a aumentar lentamente com a adição de NaOH.

É possível calcular o pH da solução em cada fase da titulação. Apresentamos aqui três exemplos de cálculos.

1. Depois da adição de 10,0 mL de NaOH 0,100 M a 25,0 mL de HCl 0,100 M. O volume total de solução é 35,0 mL. O número de mols de NaOH em 10,0 mL é

$$10,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O número de mols de HCl originalmente presentes em 25,0 mL de solução é

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Uma forma mais rápida de calcular o número de mols de NaOH é escrever

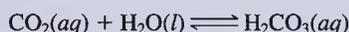
$$10,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



Mantendo o pH do sangue

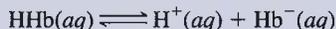
Todos os animais superiores precisam de um sistema circulatório que transporte combustível e oxigênio para os processos vitais e remova as excreções. No corpo humano, esta troca vital ocorre no fluido versátil conhecido como sangue, do qual existem cerca de 5 L em um adulto médio. O sangue que circula nos tecidos transporta oxigênio e nutrientes para manter as células vivas, e remove o dióxido de carbono e outros resíduos. A natureza faz uso de vários sistemas tampão para distribuir o oxigênio e remover o dióxido de carbono de um modo extremamente eficiente.

O sangue é um sistema extremamente complexo mas, para os nossos objetivos, precisamos apenas de dois componentes essenciais: o plasma sanguíneo e os glóbulos vermelhos, ou *eritrócitos*. O plasma sanguíneo contém muitos compostos, incluindo proteínas, íons metálicos e fosfatos inorgânicos. Os eritrócitos contêm moléculas de hemoglobina, assim como a enzima *anidrase carbônica*, que catalisa tanto a formação do ácido carbônico (H_2CO_3) como a sua decomposição:

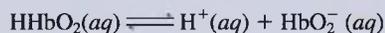


As substâncias no interior do eritrócito estão protegidas do fluido extracelular (plasma sanguíneo) por uma membrana celular que é permeável apenas a algumas substâncias.

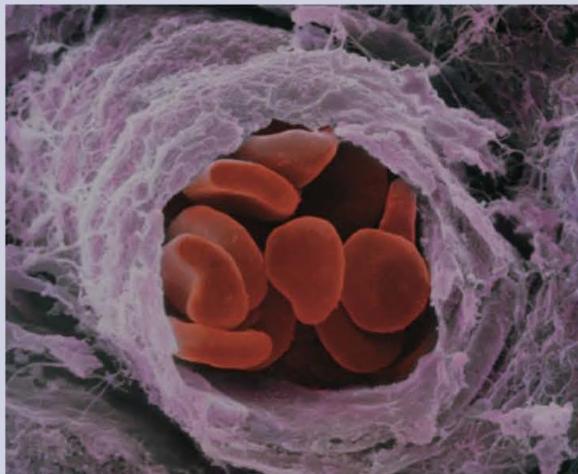
O pH do plasma sanguíneo é mantido em aproximadamente 7,40 por vários sistemas tampão, sendo o mais importante o sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$. No eritrócito, onde o pH é 7,25, os principais sistemas tampão são $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ e hemoglobina. A molécula de hemoglobina é uma proteína complexa (massa molar 65 000 g) que contém vários prótons ionizáveis. Fazendo uma aproximação grosseira, podemos tratá-la como um ácido monoprótico HHb:



onde HHb representa a molécula de hemoglobina e Hb^- é a base conjugada de HHb. A oxi-hemoglobina (HHbO_2), formada pela combinação de oxigênio com a hemoglobina, é um ácido mais forte que HHb:

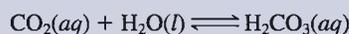


Como mostra a figura da página 735, o dióxido de carbono produzido pelos processos metabólicos difunde-se para den-

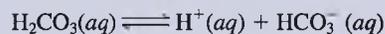


Micrografia eletrônica de glóbulos vermelhos em um pequeno ramo de uma artéria.

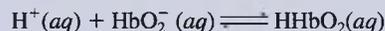
tro do eritrócito, onde é rapidamente convertido a H_2CO_3 pela anidrase carbônica:



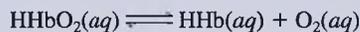
A ionização do ácido carbônico

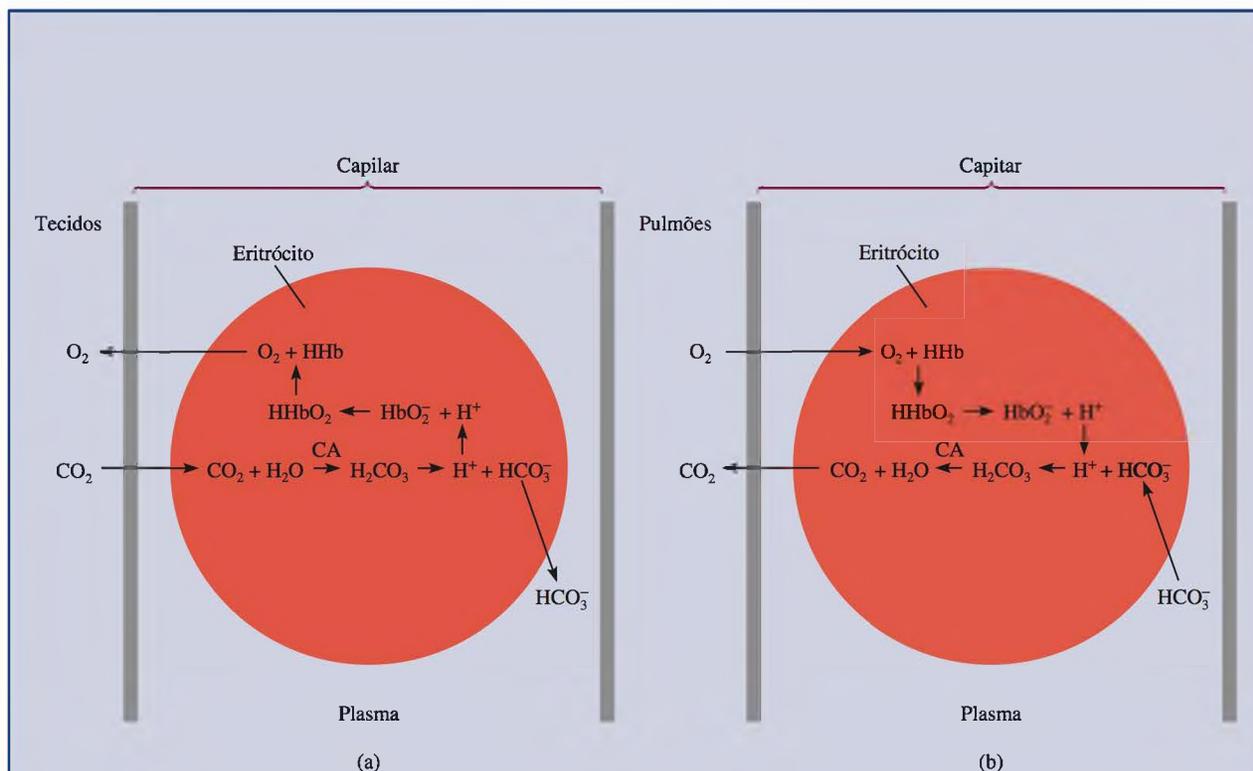


tem duas consequências importantes. A primeira é que o íon bicarbonato se difunde para fora do eritrócito e é transportado pelo plasma para os pulmões. Este é o principal mecanismo para remover o dióxido de carbono. A segunda é que os íons H^+ desviam o equilíbrio a favor da molécula de oxi-hemoglobina não ionizada:



Uma vez que HHbO_2 libera oxigênio mais facilmente do que a sua base conjugada (HbO_2^-), a formação do ácido promove a seguinte reação da esquerda para a direita:

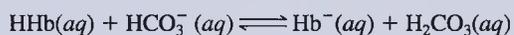




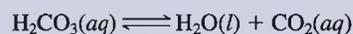
Transporte e liberação de oxigênio-dióxido de carbono pelo sangue. (a) A pressão parcial do CO_2 é maior nos tecidos onde se dá o metabolismo do que no plasma. Por isso, ele difunde-se para os capilares sanguíneos e depois para os eritrócitos. Ali, é convertido em ácido carbônico pela enzima anidrase carbônica (CA). Os prótons fornecidos pelo ácido carbônico combinam-se então com os ânions HbO_2^- para formar HHbO_2 que, por fim, se dissocia para dar HHb e O_2 . Uma vez que a pressão parcial de O_2 é maior nos eritrócitos do que nos tecidos, as moléculas de oxigênio se difundem para fora dos eritrócitos até os tecidos. Os íons bicarbonato também se difundem para fora dos eritrócitos e são transportados pelo plasma para os pulmões. (b) Nos pulmões, os processos são exatamente o inverso. As moléculas de oxigênio se difundem dos pulmões, onde têm uma pressão parcial mais elevada, para os eritrócitos. Ali combinam-se com HHb para formar HHbO_2 . Os prótons fornecidos pelo HHbO_2 combinam-se com íons bicarbonato difundidos para os eritrócitos, vindos do plasma, para formar ácido carbônico. Na presença de anidrase carbônica, o ácido carbônico é convertido em H_2O e CO_2 . O CO_2 se difunde então para fora dos eritrócitos até chegar aos pulmões, onde é expirado.

As moléculas de O_2 se difundem para fora do eritrócito e são recebidas pelas outras células dos tecidos para realizar o metabolismo.

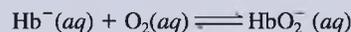
Quando o sangue venoso volta aos pulmões, os processos referidos anteriormente são invertidos. Os íons bicarbonato se difundem agora para o eritrócito, onde reagem com a hemoglobina para formar ácido carbônico:



A maior parte do ácido é então convertida em CO_2 pela anidrase carbônica:



O dióxido de carbono se difunde até os pulmões e é expirado. A formação dos íons Hb^- (devido à reação entre HHb e HCO_3^- representada na coluna esquerda) também favorece a captação do oxigênio nos pulmões



porque Hb^- tem maior afinidade para o oxigênio do que HHb . Quando o sangue arterial volta a fluir pelos tecidos do corpo, todo o ciclo se repete.

Lembre-se de que 1 mol de NaOH \approx 1 mol HCl.

Portanto, a quantidade de HCl que ficou depois da neutralização parcial é $(2,50 \times 10^{-3}) - (1,00 \times 10^{-3})$, ou $1,50 \times 10^{-3}$ mol. A seguir determina-se a concentração de H^+ em 35,0 mL de solução como segue:

$$\frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}}{35,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0429 \text{ mol HCl/L} \\ = 0,0429 \text{ M HCl}$$

Assim, $[H^+] = 0,0429 \text{ M}$ e o pH da solução é

$$\text{pH} = -\log 0,0429 = 1,37$$

- Depois da adição de 25,0 mL de NaOH 0,100 M a 25,0 mL de HCl 0,100 M. Este é um cálculo simples porque envolve uma reação de neutralização completa e o sal (NaCl) não sofre hidrólise. No ponto de equivalência, $[H^+] = [OH^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$ e o pH da solução é 7,00.
- Depois da adição de 35,0 mL de NaOH 0,100 M a 25,0 mL de HCl 0,100 M. O volume total de solução é agora 60,0 mL. O número de mols de NaOH adicionado é

$$35,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O número de mols de HCl em 25,0 mL de solução é $2,50 \times 10^{-3}$. Depois da neutralização completa de HCl, o número de mols de NaOH a mais é $(3,50 \times 10^{-3}) - (2,50 \times 10^{-3})$, ou $1,00 \times 10^{-3}$ mol. A concentração de NaOH em 60,0 mL de solução é

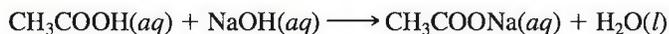
$$\frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{60,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0167 \text{ mol NaOH/L} \\ = \text{NaOH } 0,0167 \text{ M}$$

Assim, $[OH^-] = 0,0167 \text{ M}$ e $\text{pOH} = -\log 0,0167 = 1,78$. Portanto, o pH da solução é

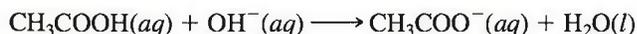
$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} \\ = 14,00 - 1,78 \\ = 12,22$$

Titulações ácido fraco-base forte

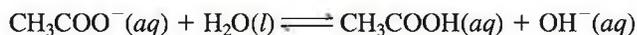
Considere a reação de neutralização entre o ácido acético (um ácido fraco) e o hidróxido de sódio (uma base forte):



Esta equação pode ser simplificada para



O íon acetato hidrolisa-se da seguinte forma:



Portanto, no ponto de equivalência, quando só temos acetato de sódio, o pH será maior que 7 como resultado do excesso de íons OH^- que se formam (Figura 16.5).

Nem Na^+ nem Cl^- se hidrolisam.

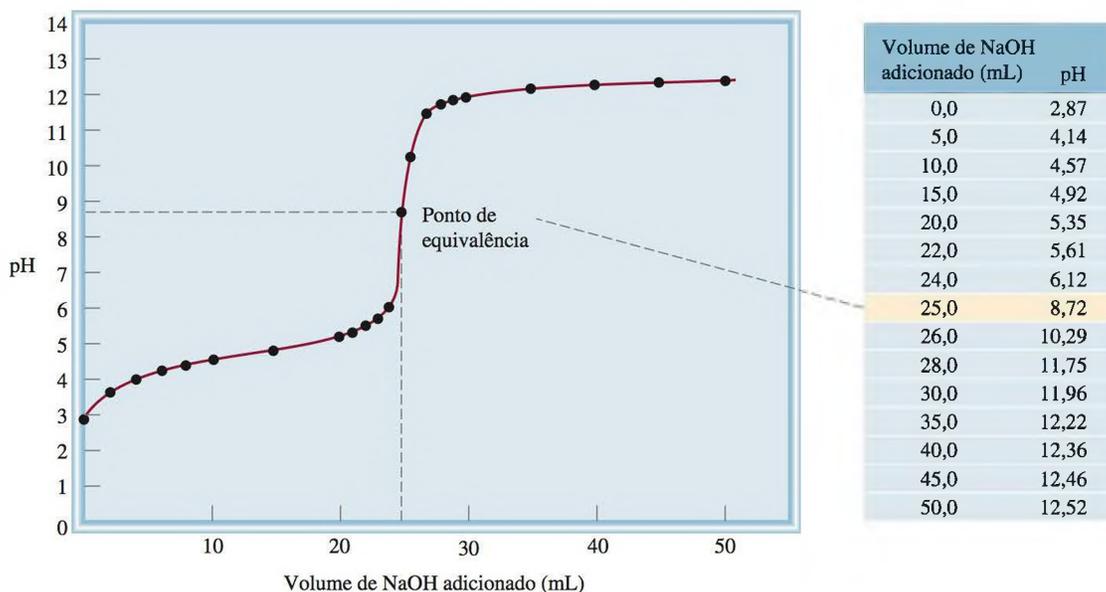


Figura 16.5 Curva da variação do pH com o volume de base adicionado em uma titulação ácido fraco-base forte. Adiciona-se uma solução de NaOH 0,100 M (de uma bureta) a 25,0 mL de CH₃COOH 0,100 M em um erlenmeyer. Devido à hidrólise do sal formado, o pH no ponto de equivalência é maior que 7.

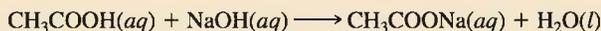
Note que esta situação é análoga à hidrólise do acetato de sódio (CH₃COONa) (ver p. 699).

O Exemplo 16.5 aborda a titulação de um ácido fraco com uma base forte.

Exemplo 16.5

Calcule o pH na titulação de 25,0 mL de ácido acético 0,100 M com hidróxido de sódio depois de adicionar à solução do ácido (a) 10,0 mL de NaOH 0,100 M, (b) 25,0 mL de NaOH 0,100 M, (c) 35,0 mL de NaOH 0,100 M.

Estratégia A reação entre CH₃COOH e NaOH é



Vemos que 1 mol de CH₃COOH \approx 1 mol de NaOH. Portanto, é possível calcular o número de mols de base que reagem com o ácido em cada etapa da titulação, e o pH é calculado pelo excesso de ácido ou de base que fica na solução. No entanto, no ponto de equivalência, a neutralização é completa e o pH da solução depende da hidrólise do sal formado, CH₃COONa.

Resolução (a) O número de mols de NaOH em 10,0 mL é

$$10,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

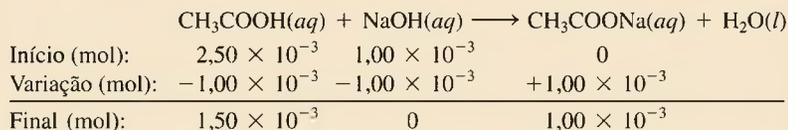
O número de mols de CH₃COOH inicialmente em 25,0 mL de solução é

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ L CH}_3\text{COOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Continua)

(Continuação)

A partir de agora trabalhamos com mols porque, quando duas soluções se misturam, o volume aumenta. Como o volume aumenta, a molaridade varia, mas o número de mols continua igual. As variações no número de mols estão indicadas a seguir:



Nesta altura, temos um sistema tampão formado por CH_3COOH e CH_3COO^- (do sal CH_3COONa). Para calcular o pH da solução, escrevemos

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= \frac{(1,50 \times 10^{-3})(1,8 \times 10^{-5})}{1,00 \times 10^{-3}} = 2,7 \times 10^{-5} M$$

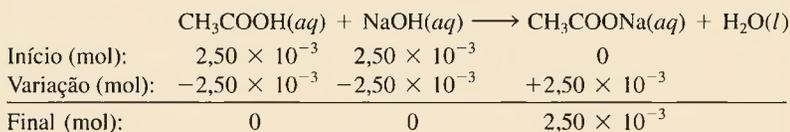
Dado que o volume da solução é o mesmo para CH_3COOH e CH_3COO^- (35 mL), a razão do número de mols presente é igual à razão das suas concentrações molares.

Portanto, $\text{pH} = -\log(2,7 \times 10^{-5}) = 4,57$

(b) Estas quantidades (isto é, 25,0 mL de NaOH 0,100 M reagindo com 25,0 mL de CH_3COOH 0,100 M) correspondem ao ponto de equivalência. O número de mols de NaOH em 25,0 mL de solução é

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

As variações no número de mols estão indicadas a seguir:



No ponto de equivalência, as concentrações do ácido e da base são zero. O volume total é (25,0 + 25,0) mL ou 50,0 mL e, assim, a concentração do sal é

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$= 0,0500 \text{ mol/L} = 0,0500 M$$

O próximo passo consiste em calcular o pH da solução que resulta da hidrólise dos íons CH_3COO^- . Seguindo o procedimento descrito no Exemplo 15.13 e com o valor da constante de ionização básica (K_b) para o CH_3COO^- indicado na Tabela 15.3, escrevemos

$$K_b = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0,0500 - x}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5,3 \times 10^{-6} M, \text{ pH} = 8,72$$

(c) Depois da adição de 35,0 mL de NaOH, a solução já ultrapassou bastante o ponto de equivalência. O número de mols de NaOH originalmente é

$$35,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

As variações no número de mols estão indicadas a seguir:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		
Início (mol):	$2,50 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	0
Varição (mol):	$-2,50 \times 10^{-3}$	$-2,50 \times 10^{-3}$	$+2,50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$

Desta forma, temos duas espécies em solução responsáveis pela basicidade da solução: OH^- e CH_3COO^- (do CH_3COONa). Contudo, como OH^- é uma base muito mais forte do que CH_3COO^- , podemos desprezar a hidrólise dos íons CH_3COO^- e calcular o pH da solução usando apenas a concentração dos íons OH^- . O volume total das duas soluções juntas é (25,0 + 35,0) mL ou 60,0 mL, portanto, calculamos a concentração de OH^- como segue:

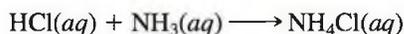
$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\
 &= 0,0167 \text{ mol/L} = 0,0167 \text{ M} \\
 \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,0167 = 1,78 \\
 \text{pH} &= 14,00 - 1,78 = 12,22
 \end{aligned}$$

Problema semelhante: 9.35

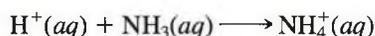
Exercício Foram titulados exatamente 100 mL de ácido nitroso (HNO_2) 0,10 M com uma solução de NaOH 0,10 M. Calcule o pH (a) da solução inicial, (b) do ponto em que foram adicionados 80 mL da base, (c) do ponto de equivalência, (d) do ponto em que foram adicionados 105 mL da base.

Titulações ácido forte-base fraca

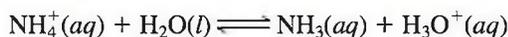
Considere a titulação de HCl, um ácido forte, com NH_3 , uma base fraca:



ou simplesmente



O pH no ponto de equivalência é inferior a 7 devido à hidrólise do íon NH_4^+ :



ou simplesmente

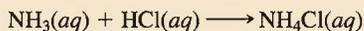


Devido à volatilidade da solução aquosa de amônia, é mais conveniente adicionar ácido clorídrico da bureta a esta solução. A Figura 16.6 mostra a curva de titulação desta experiência.

Exemplo 16.6

Calcule o pH do ponto de equivalência em uma titulação de 25,0 mL de NH_3 0,100 M com uma solução de HCl 0,100 M.

Estratégia A reação entre NH_3 e HCl é



(Continua)

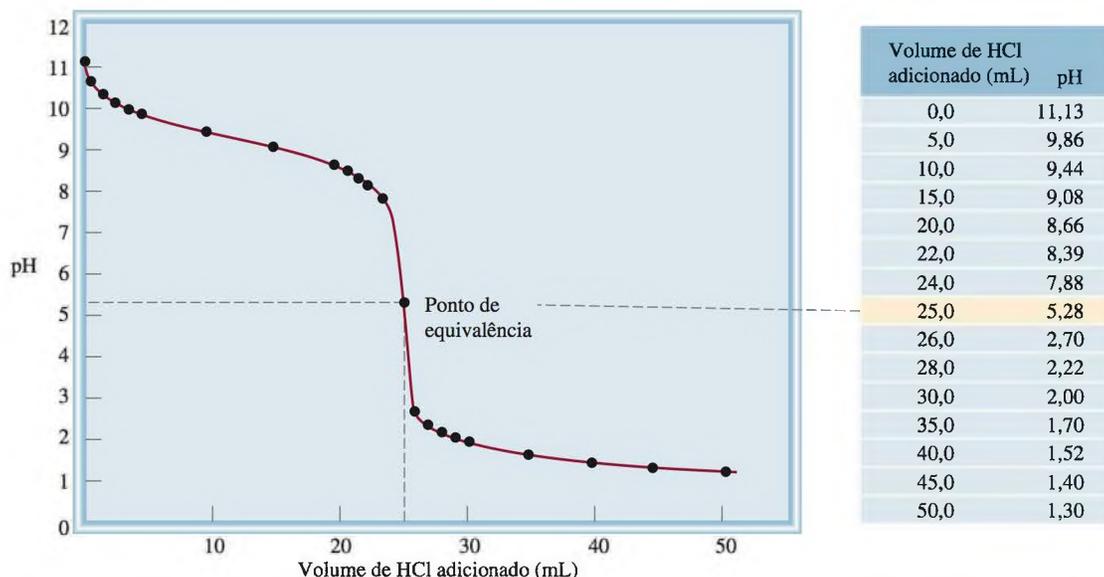


Figura 16.6 Curva da variação do pH com o volume de base adicionado em uma titulação ácido forte-base fraca. Adiciona-se uma solução de HCl 0,100 M (de uma bureta) a 25,0 mL de uma solução NH_3 0,100 M em um erlenmeyer. Devido à hidrólise do sal formado, o pH no ponto de equivalência é inferior a 7.

(Continuação)

Vemos que $1 \text{ mol NH}_3 \rightleftharpoons 1 \text{ mol HCl}$. No ponto de equivalência, as principais espécies em solução são o sal NH_4Cl (dissociado nos íons NH_4^+ e Cl^-) e água. Determinamos primeiro a concentração de NH_4Cl formado. Depois calculamos o pH que resulta da hidrólise do íon NH_4^+ . O íon Cl^- não reage com a água, visto que é a base conjugada de um ácido forte, HCl. Como habitual, ignoramos a ionização da água.

Resolução O número de mols de NH_3 em 25,0 mL de uma solução 0,100 M é

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ L NH}_3} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

No ponto de equivalência, o número de mols de HCl adicionado é igual ao número de mols de NH_3 . As variações no número de mols estão indicadas a seguir:

	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{HCl}(\text{aq})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$
Início (mol):	$2,50 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$	0
Varição (mol):	$-2,50 \times 10^{-3}$	$-2,50 \times 10^{-3}$	$+2,50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	0	$2,50 \times 10^{-3}$

No ponto de equivalência, as concentrações tanto do ácido como da base são iguais a zero. O volume total é (25,0 mL + 25,0 mL) ou 50,0 mL, e a concentração do sal é

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0500 \text{ mol/L} = 0,0500 \text{ M}$$

O pH da solução no ponto de equivalência é determinado pela hidrólise dos íons NH_4^+ . Seguimos o procedimento da página 699.

Etapa 1: Representamos a hidrólise do cátion NH_4^+ , sendo x a concentração no equilíbrio de NH_3 e íons H^+ em mol/L:

	$\text{NH}_4^+(aq)$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_3(aq) + \text{H}^+(aq)$
Início (M):	0,0500		0,000 0,000
Varição (M):	$-x$		$+x$ $+x$
Equilíbrio (M):	$(0,0500 - x)$		x x

Etapa 2: Obtemos o valor de K_a para NH_4^+ a partir da Tabela 15.4:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,0500 - x}$$

Aplicando a aproximação $0,0500 - x \approx 0,0500$, obtemos

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,0500 - x} \approx \frac{x^2}{0,0500}$$

$$x = 5,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Assim, o pH é dado por

$$\text{pH} = -\log(5,3 \times 10^{-6})$$

$$= 5,28$$

Verificação Note que o pH da solução é ácido. Isso é o que seria de se esperar da hidrólise do íon amônio.

Exercício Calcule o pH no ponto de equivalência da titulação de 50 mL de metilamina 0,10 M (ver Tabela 15.4) com uma solução de HCl 0,20 M.

Verifique sempre a validade da aproximação.

Problema semelhante: 16.33.

Revisão de conceitos

Em quais das seguintes titulações o pH no ponto de equivalência não será neutro? (a) NaOH com HNO_2 , (b) KOH com HClO_4 , (c) KOH com HCOOH , (d) CH_3NH_2 com HNO_3 .

16.5 Indicadores ácido-base

O ponto de equivalência, como vimos, é o ponto em que o número de mols de íons OH^- é igual ao número de mols de íons H^+ originalmente presentes. Para determinar o ponto de equivalência em uma titulação, precisamos saber exatamente que volume de uma base (na bureta) temos de adicionar a um ácido em um frasco. Um modo de saber se adicionar algumas gotas de um indicador ácido-base à solução do ácido no início da titulação. Vimos no Capítulo 4 que um indicador é geralmente um ácido (ou uma base) orgânico fraco que apresenta cores nitidamente diferentes nas formas não ionizada e ionizada. Estas duas formas estão relacionadas com o pH da solução em que o indicador é dissolvido. O **ponto final** de uma titulação *ocorre quando o indicador muda de cor*. Contudo, nem todos os indicadores mudam de cor no mesmo valor de pH, assim, a escolha de um indicador para uma dada titulação depende da natureza do ácido e da base utilizados na titulação (isto é, se são fortes ou fracos). A escolha apropriada do indicador para uma titulação permite usar o ponto final para determinar o ponto de equivalência, conforme mostrado na página 742.

O ponto final é onde a cor do indicador se altera. O ponto de equivalência é onde a neutralização se completa. Experimentalmente utilizamos o ponto final para estimar o ponto de equivalência.

Consideremos um ácido monoprótico fraco a que chamaremos HIn. Para ser um indicador eficaz, HIn e a sua base conjugada, In^- , devem ter cores nitidamente diferentes. Em solução, o ácido ioniza-se pouco:



Se o indicador estiver em um meio suficientemente ácido, o equilíbrio desloca-se para a esquerda, de acordo com o princípio de Le Châtelier, e a cor predominante do indicador é a da forma não ionizada (HIn). Por outro lado, em um meio básico, o equilíbrio desloca-se para a direita e predomina a cor da base conjugada (In^-). De um modo aproximado, podemos usar os seguintes quocientes entre concentrações para prever a cor que o indicador apresentará:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \quad \text{predomina a cor do ácido (HIn)}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 0,1 \quad \text{predomina a cor da base conjugada (In}^-)$$

Se $[\text{HIn}] \approx [\text{In}^-]$, então a cor do indicador é uma combinação das cores de HIn e In^- .

O ponto final de um indicador não ocorre a um pH específico; há uma gama de valores dentro da qual ocorre o ponto final. Na prática, escolhemos um indicador cujo ponto final esteja incluído na zona abrupta da curva de titulação. Como o ponto de equivalência também fica nesta zona abrupta da curva, esta escolha assegura que o pH do ponto de equivalência ficará dentro da gama em que o indicador muda de cor. Na Seção 4.6 afirmamos que a fenolftaleína é um indicador apropriado para a titulação de NaOH e HCl. A fenolftaleína é incolor em soluções ácidas e neutras, mas rosa-avermelhado em soluções básicas. As experiências mostram que, com um $\text{pH} < 8,3$, o indicador é incolor, mas começa a ficar rosa-avermelhado quando o pH ultrapassa 8,3. Como mostra a Figura 16.4, o fato de a inclinação ser muito brusca perto do ponto de equivalência faz a adição de uma quantidade muito pequena de NaOH (digamos, 0,05 mL, que é aproximadamente o volume de uma gota da bureta) produzir um aumento muito grande do pH da solução. Contudo, é importante o fato de a zona mais abrupta do perfil de pH incluir a faixa em que a fenolfta-

Os indicadores típicos mudam de cor ao longo do intervalo de pH dado por $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$, onde K_a é a constante de ionização ácida do indicador.

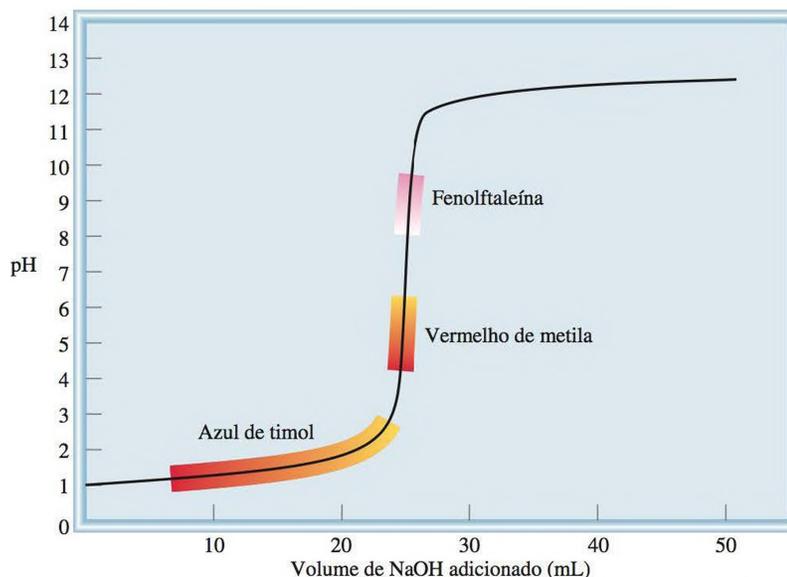


Figura 16.7 Curva da titulação de um ácido forte com uma base forte. Como as regiões onde os indicadores vermelho de metila e fenolftaleína mudam de cor estão incluídas na zona de variação brusca do pH, eles podem ser usados para detectar o ponto de equivalência da titulação. O azul de timol, por exemplo, não pode ser usado para o mesmo propósito. (Ver Tabela 16.1.)



Figura 16.8 Soluções que contêm extratos de repolho roxo (obtido pela fervura do repolho na água), produzem diferentes cores quando tratados com um ácido e com uma base. O pH das soluções aumenta da esquerda para a direita.

leína muda de incolor para rosa-avermelhado. Sempre que ocorre essa correspondência, o indicador pode ser usado para localizar o ponto de equivalência da titulação (Figura 16.7).

Muitos indicadores ácido-base são pigmentos de plantas. Por exemplo, ao ferver pedaços de repolho roxo em água, é possível extrair pigmentos que têm cores diferentes a vários pH (Figura 16.8). A Tabela 16.1 apresenta um conjunto de indicadores utilizados frequentemente em titulações ácido-base. A escolha do indicador depende das forças do ácido e da base a serem titulados. O Exemplo 16.7 ilustra este ponto.

Exemplo 16.7

Que indicador(es), dos representados na Tabela 16.1, você usaria para as titulações ácido-base (a) na Figura 16.4, (b) na Figura 16.5, (c) na Figura 16.6?

Estratégia A escolha de um indicador para uma dada titulação baseia-se no fato de a faixa de pH em que o indicador muda de cor se sobrepor à zona abrupta da curva de titulação. De outro modo, não podemos usar a mudança de cor para localizar o ponto de equivalência.

(Continua)

Tabela 16.1 Alguns indicadores ácido-base comuns

Indicador	Cor		Faixa de pH*
	Em ácido	Em base	
Azul de tímolo	Vermelho	Amarelo	1,2-2,8
Azul de bromofenol	Amarelo	Púrpura-azulado	3,0-4,6
Alaranjado de metila	Laranja	Amarelo	3,1-4,4
Vermelho de metila	Vermelho	Amarelo	4,2-6,3
Azul de clorofenol	Amarelo	Vermelho	4,8-6,4
Azul de bromotímolo	Amarelo	Azul	6,0-7,6
Vermelho de cresol	Amarelo	Vermelho	7,2-8,8
Fenolftaleína	Incolor	Rosa-avermelhado	8,3-10,0

*A faixa de pH define-se como o intervalo em que a cor muda da cor ácida para a cor básica.

Problema semelhante: 16.43.



Imagens do intestino grosso obtidas com contraste de BaSO₄.

Lembre-se de que a atividade do sólido é igual a um (p. 633).

(Continuação)

- Solução** (a) Perto do ponto de equivalência, o pH da solução muda abruptamente de 4 para 10. Portanto, todos os indicadores, exceto azul de timol, azul de bromofenol e alaranjado de metila, podem ser usados na titulação.
- (b) Neste caso, a variação brusca cobre os valores de pH entre 7 e 10, portanto, os indicadores apropriados são vermelho de cresol e fenolftaleína.
- (c) Aqui, a variação brusca da curva de pH abrange a faixa de pH entre 3 e 7, portanto, os indicadores apropriados são azul de bromofenol, alaranjado de metila, vermelho de metila e azul de clorofenol.

Exercício Use os valores da Tabela 16.1 para especificar que indicador(es) você usaria nas seguintes titulações: (a) HBr com CH₃NH₂, (b) HNO₃ com NaOH, (c) HNO₂ versus KOH.

Revisão de conceitos

Sob que condições o ponto final de uma titulação ácido-base representará com precisão o ponto de equivalência?

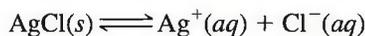
16.6 Equilíbrios de solubilidade

As reações de precipitação são importantes na indústria, na medicina e no nosso cotidiano. Por exemplo, a preparação de muitos compostos químicos essenciais na indústria, como o carbonato de sódio (Na₂CO₃), baseia-se em reações de precipitação. A dissolução em meio ácido do esmalte dos dentes, essencialmente constituído por hidroxiapatita [Ca₅(PO₄)₃OH], causa a cárie dentária. O sulfato de bário (BaSO₄), um sal insolúvel e opaco aos raios X, é usado como meio de diagnóstico de problemas no tubo digestivo. As estalactites e estalagmites, constituídas por carbonato de cálcio (CaCO₃), são formadas por uma reação de precipitação, o mesmo acontecendo com muitos alimentos, como o caramelo.

As regras para a previsão da solubilidade de compostos iônicos em água foram introduzidas na Seção 4.2. Embora úteis, estas regras não permitem fazer previsões quantitativas sobre a quantidade de um dado composto iônico que se dissolverá em água. Para desenvolver um tratamento quantitativo, começamos pelo que já sabemos sobre o equilíbrio químico. Na discussão que segue, o solvente é a água e a temperatura é 25°C (a menos que seja dito o contrário).

Produto de solubilidade

Considere uma solução saturada de cloreto de prata em contato com cloreto de prata sólido. O equilíbrio de solubilidade pode ser indicado como



O cloreto de prata é um sal insolúvel (ver Tabela 4.2). A quantidade reduzida de AgCl sólido que se dissolve em água deve se dissociar em íons Ag⁺ e Cl⁻. Sabemos do Capítulo 14 que, em reações heterogêneas, a concentração do sólido é constante. Assim, podemos escrever a constante de equilíbrio para a dissolução do AgCl (ver Exemplo 14.5) como

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

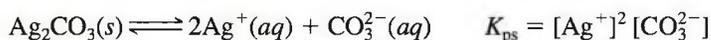
onde K_{ps} é a constante de produto de solubilidade, ou simplesmente o *produto de solubilidade*. Em geral, o *produto de solubilidade* de um composto é o *produto das concentrações molares dos íons constituintes elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos na equação de equilíbrio*.

Uma vez que cada unidade de AgCl contém apenas um íon Ag^+ e um íon Cl^- , a expressão do seu produto de solubilidade tem uma forma muito simples. Os casos seguintes são mais complexos:

- MgF_2



- Ag_2CO_3



- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



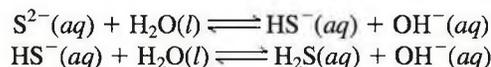
Na Tabela 16.2, são dados os produtos de solubilidade de alguns sais de baixa solubilidade. Sais solúveis, como o NaCl e o KNO_3 , que têm um K_{ps} muito grande, não figuram na tabela pela mesma razão que não incluímos valores de K_a de ácidos fortes na Tabela 15.3. O valor de K_{ps} indica a solubilidade de um composto iônico – quanto mais baixo for esse valor, menos solúvel em água é o com-

Tabela 16.2 Produtos de solubilidade de alguns compostos iônicos pouco solúveis a 25°C

Composto	K_{ps}	Composto	K_{ps}
Brometo de cobre(I) (CuBr)	$4,2 \times 10^{-8}$	Hidróxido de ferro(III) [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]	$1,1 \times 10^{-36}$
Brometo de prata (AgBr)	$7,7 \times 10^{-13}$	Hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]	$1,2 \times 10^{-11}$
Carbonato de bário (BaCO_3)	$8,1 \times 10^{-9}$	Hidróxido de zinco [$\text{Zn}(\text{OH})_2$]	$1,8 \times 10^{-14}$
Carbonato de cálcio (CaCO_3)	$8,7 \times 10^{-9}$	Iodeto de chumbo(II) (PbI_2)	$1,4 \times 10^{-8}$
Carbonato de chumbo(II) (PbCO_3)	$3,3 \times 10^{-14}$	Iodeto de cobre(I) (CuI)	$5,1 \times 10^{-12}$
Carbonato de estrôncio (SrCO_3)	$1,6 \times 10^{-9}$	Iodeto de prata (AgI)	$8,3 \times 10^{-17}$
Carbonato de magnésio (MgCO_3)	$4,0 \times 10^{-5}$	Sulfato de bário (BaSO_4)	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de prata (Ag_2CO_3)	$8,1 \times 10^{-12}$	Sulfato de estrôncio (SrSO_4)	$3,8 \times 10^{-7}$
Cloreto de chumbo(II) (PbCl_2)	$2,4 \times 10^{-4}$	Sulfato de prata (Ag_2SO_4)	$1,4 \times 10^{-5}$
Cloreto de mercúrio(I) (Hg_2Cl_2)	$3,5 \times 10^{-18}$	Sulfeto de bismuto (Bi_2S_3)	$1,6 \times 10^{-72}$
Cloreto de prata (AgCl)	$1,6 \times 10^{-10}$	Sulfeto de cádmio (CdS)	$8,0 \times 10^{-28}$
Cromato de chumbo(II) (PbCrO_4)	$2,0 \times 10^{-14}$	Sulfeto de chumbo(II) (PbS)	$3,4 \times 10^{-28}$
Fluoreto de bário (BaF_2)	$1,7 \times 10^{-6}$	Sulfeto de cobalto(II) (CoS)	$4,0 \times 10^{-21}$
Fluoreto de cálcio (CaF_2)	$4,0 \times 10^{-11}$	Sulfeto de cobre(II) (CuS)	$6,0 \times 10^{-37}$
Fluoreto de chumbo(II) (PbF_2)	$4,1 \times 10^{-8}$	Sulfeto de estanho(II) (SnS)	$1,0 \times 10^{-26}$
Fosfato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]	$1,2 \times 10^{-26}$	Sulfeto de ferro(II) (FeS)	$6,0 \times 10^{-19}$
Hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$]	$1,8 \times 10^{-33}$	Sulfeto de manganês(II) (MnS)	$3,0 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]	$8,0 \times 10^{-6}$	Sulfeto de mercúrio(II) (HgS)	$4,0 \times 10^{-54}$
Hidróxido de cobre(II) [$\text{Cu}(\text{OH})_2$]	$2,2 \times 10^{-20}$	Sulfeto de níquel(II) (NiS)	$1,4 \times 10^{-24}$
Hidróxido de cromo(III) [$\text{Cr}(\text{OH})_3$]	$3,0 \times 10^{-29}$	Sulfeto de prata (Ag_2S)	$6,0 \times 10^{-51}$
Hidróxido de ferro(II) [$\text{Fe}(\text{OH})_2$]	$1,6 \times 10^{-14}$	Sulfeto de zinco (ZnS)	$3,0 \times 10^{-23}$

posto. Contudo, ao usar K_{ps} para comparar solubilidades, deve-se escolher compostos que tenham fórmulas semelhantes, como AgCl e ZnS ou CaF_2 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

É preciso ter cuidado com o seguinte: no Capítulo 15 (p. 672), pressupomos o comportamento ideal das substâncias dissolvidas nos cálculos que envolviam concentrações de soluções, mas esta hipótese nem sempre é válida. Por exemplo, uma solução de fluoreto de bário (BaF_2) pode conter pares de íons neutros e com carga, como BaF_2 e BaF^+ , além de íons Ba^{2+} e F^- livres. Além disso, muitos ânions dos compostos iônicos apresentados na Tabela 16.2 são bases conjugadas de ácidos fracos. Considere o sulfeto de cobre (CuS). O íon S^{2-} pode hidrolisar como segue:



e pequenos íons metálicos e de cargas elevadas, como Al^{3+} e Bi^{3+} , sofrerão hidrólise, como foi visto na Seção 15.10. A formação de pares de íons e a hidrólise de sais diminuem as concentrações de íons que aparecem na expressão de K_{ps} , mas não precisamos nos preocupar agora com os desvios do comportamento ideal.

Na dissolução de um sólido iônico em água, observa-se uma das seguintes condições: (1) a solução é insaturada, (2) a solução é saturada, ou (3) a solução é supersaturada. Para concentrações de íons que não correspondem às concentrações de equilíbrio, usamos o quociente de reação (ver Seção 14.4) que, neste caso, é chamado de *produto iônico* (Q), a fim de prever se um precipitado se formará ou não. Note que Q tem a mesma forma que K_{ps} , exceto que as concentrações dos íons *não* são as concentrações de equilíbrio. Por exemplo, se misturarmos uma solução contendo íons Ag^+ e íons Cl^- , então o produto iônico é dado por

$$Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0$$

Os índices 0 nas concentrações lembram que as concentrações são as iniciais e não necessariamente as de equilíbrio. As relações possíveis entre Q e K_{ps} são:

$$\begin{array}{ll} Q < K_{ps} & \text{Solução insaturada (sem precipitação)} \\ [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 < 1,6 \times 10^{-10} & \end{array}$$

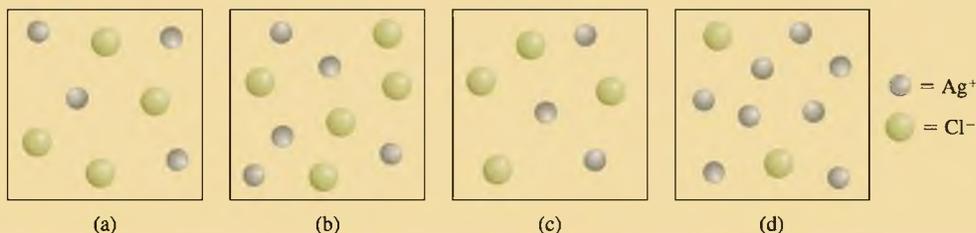
$$\begin{array}{ll} Q = K_{ps} & \text{Solução saturada (sem precipitação)} \\ [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10} & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} Q > K_{ps} & \text{Solução supersaturada; AgCl precipitará} \\ [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 > 1,6 \times 10^{-10} & \text{até que o produto das concentrações iônicas} \\ & \text{fique igual a } 1,6 \times 10^{-10} \end{array}$$

Dependendo da forma como a solução for composta, $[\text{Ag}^+]$ poderá ou não ser igual a $[\text{Cl}^-]$.

Revisão de conceitos

Os diagramas seguintes representam soluções de AgCl , que também podem conter íons, como o Na^+ e o NO_3^- (não representados), que não afetam a solubilidade do AgCl . Se (a) representar uma solução saturada de AgCl , classifique as outras soluções como insaturada, saturada ou supersaturada.



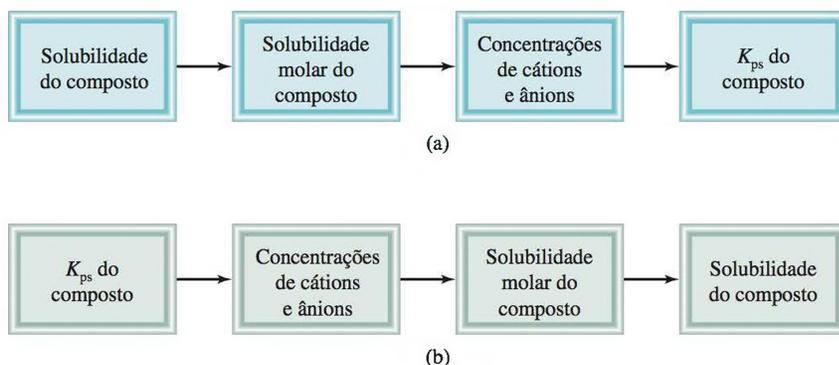


Figura 16.9 Sequência de etapas (a) para calcular K_{ps} pelos dados de solubilidade e (b) para calcular a solubilidade pelos dados de K_{ps} .

Solubilidade molar e solubilidade

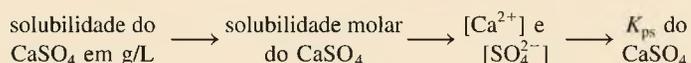
Há dois outros modos de exprimir a solubilidade de uma substância: pela **solubilidade molar**, que é o número de mols de soluto em 1 L de solução saturada (mol/L), e pela **solubilidade**, que é o número de gramas de soluto em 1 L de solução saturada (g/L). Note que ambas as expressões se referem à concentração de soluções saturadas a uma dada temperatura (normalmente 25°C).

Tanto a solubilidade molar como a solubilidade são convenientes para uso no laboratório. Podemos empregá-las para calcular o K_{ps} pela sequência de cálculos apresentada na Figura 16.9(a). O Exemplo 16.8 ilustra o procedimento.

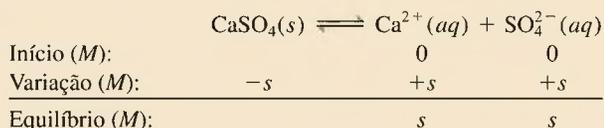
Exemplo 16.8

A solubilidade do sulfato de cálcio (CaSO_4) é 0,67 g/L. Calcule o valor de K_{ps} do sulfato de cálcio.

Estratégia É dada a solubilidade do sulfato de cálcio e pede-se para calcular o seu K_{ps} . De acordo com a Figura 16.9 (a), a sequência de etapas de conversão é:



Resolução Considere a dissociação do CaSO_4 em água. Seja s a solubilidade molar (em mol/L) de CaSO_4 .



O produto de solubilidade para o CaSO_4 é

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

Primeiro calculamos o número de mols de CaSO_4 dissolvido em 1 L de solução

$$\frac{0,67 \text{ g-CaSO}_4}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136,2 \text{ g-CaSO}_4} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

A partir do equilíbrio de solubilidade, vemos que a cada mol de CaSO_4 que se dissolve, são produzidos 1 mol de Ca^{2+} e 1 mol de SO_4^{2-} . Assim, no equilíbrio

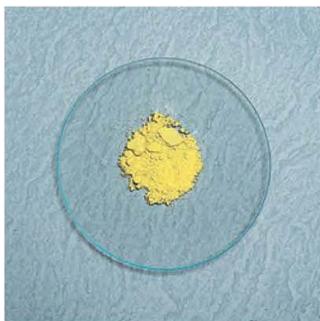
$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{e} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(Continua)



O sulfato de cálcio é usado como agente de secagem e na preparação de tintas, cerâmicas e papel. Também é utilizado no tratamento de fraturas ósseas quando da aplicação de gesso, na forma hidratada de sulfato de cálcio.

Problema semelhante: 16.56.



O brometo de prata é usado em emulsões fotográficas.



O hidróxido de cobre(II) é usado como pesticida e para tratar sementes.

(Continuação)

Agora podemos calcular K_{ps} :

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (4,9 \times 10^{-3})(4,9 \times 10^{-3}) \\ &= 2,4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Exercício A solubilidade do cromato de chumbo (PbCrO_4) é $4,5 \times 10^{-5}$ g/L. Calcule o produto de solubilidade deste composto.

Algumas vezes é dado o valor de K_{ps} de um composto e pede-se para calcular a sua solubilidade molar. Por exemplo, o K_{ps} do brometo de prata (AgBr) é $7,7 \times 10^{-13}$. Determinamos a sua solubilidade molar pelo mesmo processo utilizado para calcular as constantes de ionização ácida. Primeiro, identificamos as espécies presentes no equilíbrio e aqui temos os íons Ag^+ e Br^- . Considere s a solubilidade molar (em mol/L) de AgBr . Como uma unidade de AgBr fornece um íon Ag^+ e um íon Br^- , tanto $[\text{Ag}^+]$ como $[\text{Br}^-]$ são iguais a s no equilíbrio. Resumimos as variações das concentrações como segue:

	$\text{AgBr}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$		
Início (M):		0,00	0,00
Varição (M):	$-s$	$+s$	$+s$
Equilíbrio (M):		s	s

Da Tabela 16.2, obtemos

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \\ 7,7 \times 10^{-13} &= (s)(s) \\ s &= \sqrt{7,7 \times 10^{-13}} = 8,8 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

Portanto, no equilíbrio

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 8,8 \times 10^{-7} M \\ [\text{Br}^-] &= 8,8 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

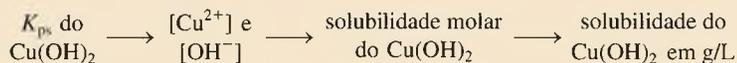
Assim, a solubilidade molar de AgBr também é $8,8 \times 10^{-7} M$.

O Exemplo 16.9 ilustra esta abordagem.

Exemplo 16.9

Usando os dados da Tabela 16.2, calcule a solubilidade de hidróxido de cobre(II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, em g/L.

Estratégia É dado o valor de K_{ps} de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e pede-se para calcular a sua solubilidade em g/L. De acordo com a Figura 16.9(b), a sequência das etapas de conversão é a seguinte:



Resolução Considere a dissociação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em água:

	$\text{Cu}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$		
Início (M):		0	0
Varição (M):	$-s$	$+s$	$+2s$
Equilíbrio (M):		s	$2s$

Note que a concentração molar de OH^- é o dobro da do Cu^{2+} . O produto de solubilidade de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \\ = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

Usando o valor de K_{ps} da Tabela 16.2, obtemos a solubilidade molar de $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

$$2,2 \times 10^{-20} = 4s^3 \\ s^3 = \frac{2,2 \times 10^{-20}}{4} = 5,5 \times 10^{-21}$$

Assim

$$s = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Finalmente, a partir da massa molar de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e da sua solubilidade molar, calculamos a solubilidade em g/L:

$$\text{solubilidade de } \text{Cu}(\text{OH})_2 = \frac{1,8 \times 10^{-7} \text{ mol-Cu}(\text{OH})_2}{1 \text{ L sol}} \times \frac{97,57 \text{ g Cu}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol-Cu}(\text{OH})_2} \\ = 1,8 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

Exercício Calcule a solubilidade do cloreto de prata (AgCl) em g/L.

Problema semelhante: 16.58.

Como mostram os Exemplos 16.8 e 16.9, há uma relação entre a solubilidade e o produto de solubilidade. Se conhecermos um deles, podemos calcular o outro, mas cada quantidade fornece uma informação diferente. A Tabela 16.3 apresenta a relação entre a solubilidade molar e o produto de solubilidade de alguns compostos iônicos.

Ao fazer cálculos sobre solubilidade e/ou produto de solubilidade, lembre-se desses pontos importantes:

1. A solubilidade é a quantidade de uma substância que se dissolve em uma certa quantidade de água para produzir uma solução saturada. Em cálculos de equilíbrios de solubilidade, geralmente ela é expressa em *gramas* de soluto por litro de solução. A solubilidade molar é o número de *mols* de soluto por litro de solução.
2. O produto de solubilidade é uma constante de equilíbrio.
3. A solubilidade molar, a solubilidade e o produto de solubilidade referem-se todos a *soluções saturadas*.

Tabela 16.3 Relação entre K_{ps} e solubilidade molar (s)

Composto	Expressão do K_{ps}	Cátion	Ânion	Relação entre K_{ps} e s
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2; s = (K_{ps})^{1/2}$
BaSO_4	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	s	s	$K_{ps} = s^2; s = (K_{ps})^{1/2}$
Ag_2CO_3	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{ps} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{1/3}$
PbF_2	$[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$	s	$2s$	$K_{ps} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{1/3}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	s	$3s$	$K_{ps} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{1/4}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{ps} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{ps}}{108}\right)^{1/5}$



Pedra de um rim.

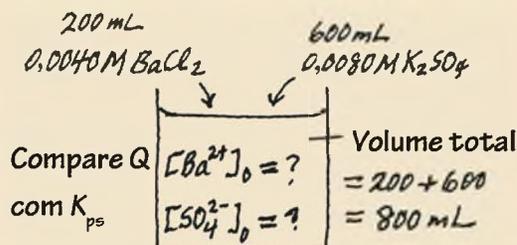
Previsão de reações de precipitação

Sabendo as regras da solubilidade (ver Seção 4.2) e dos produtos de solubilidade apresentados na Tabela 16.2, conseguimos prever se um precipitado se formará quando misturamos duas soluções ou adicionamos um composto solúvel a uma solução. Esta capacidade tem interesse prático em muitas situações. Em preparações industriais e laboratoriais, podemos ajustar as concentrações dos íons até que o produto iônico exceda K_{ps} a fim de obter um dado composto (na forma de um precipitado). A capacidade de prever reações de precipitação também é útil em medicina. Por exemplo, as pedras dos rins, que em geral são extremamente dolorosas, consistem principalmente em oxalato de cálcio, CaC_2O_4 ($K_{ps} = 2,3 \times 10^{-9}$). A concentração fisiológica normal de íons cálcio no plasma sanguíneo é cerca de 5 mM ($1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Os íons oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) resultantes do ácido oxálico presente em muitos vegetais, como ruibarbo e espinafre, reagem com os íons cálcio para formar oxalato de cálcio insolúvel, que pode gradualmente se acumular nos rins. Um ajuste apropriado da dieta do paciente ajuda a reduzir a formação do precipitado. O Exemplo 16.10 ilustra as etapas envolvidas na previsão de reações de precipitação.

Exemplo 16.10

Foram misturados exatamente 200 mL de BaCl_2 $0,0040 \text{ M}$ a 600 mL de K_2SO_4 $0,0080 \text{ M}$. Haverá a formação de um precipitado?

Estratégia Em que condição se formará um composto iônico precipitado da solução? Os íons em solução são Ba^{2+} , Cl^- , K^+ e SO_4^{2-} . De acordo com as regras da solubilidade apresentadas na Tabela 4.2 (p. 122), o único precipitado que pode se formar é BaSO_4 . A partir das informações dadas, podemos calcular $[\text{Ba}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ porque sabemos o número de mols de íons nas soluções originais e o volume da solução resultante. Em seguida calculamos o produto iônico Q ($Q = [\text{Ba}^{2+}]_0[\text{SO}_4^{2-}]_0$) e comparamos o valor de Q com K_{ps} de BaSO_4 para ver se um precipitado será formado, isto é, se a solução é supersaturada. É útil fazer um esboço da situação.



Resolução O número de mols de Ba^{2+} nos 200 mL originais de solução é

$$200 \text{ mL} \times \frac{0,0040 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol Ba}^{2+}$$

Supomos que os volumes se adicionam.

O volume total depois de juntar as duas soluções é 800 mL . A concentração de Ba^{2+} no volume de 800 mL é

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L sol}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

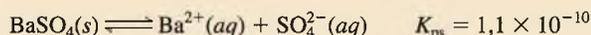
O número de mols de SO_4^{2-} nos 600 mL de solução original é

$$600 \text{ mL} \times \frac{0,0080 \text{ mol } \text{SO}_4^{2-}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{SO}_4^{2-}$$

A concentração de SO_4^{2-} nos 800 mL da solução combinada é

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{4,8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L sol}} \\ &= 6,0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Agora devemos comparar Q e K_{ps} . Da Tabela 16.2,



Para Q , temos

$$\begin{aligned} Q &= [\text{Ba}^{2+}]_0[\text{SO}_4^{2-}]_0 = (1,0 \times 10^{-3})(6,0 \times 10^{-3}) \\ &= 6,0 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Portanto,

$$Q > K_{ps}$$

A solução é supersaturada porque o valor de Q indica que as concentrações dos íons são muito altas. Assim, uma parte de BaSO_4 precipitará até que

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$$

Exercício Ocorrerá precipitação ao se adicionar 2,00 mL de NaOH 0,200 M a 1,00 L de CaCl_2 0,100 M?

Problema semelhante: 16.61.

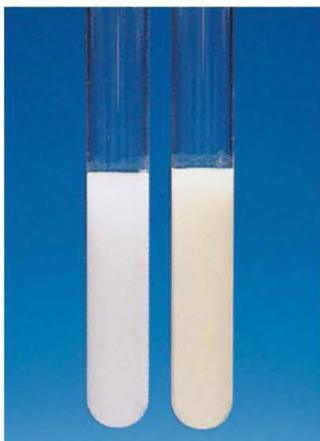
16.7 Separação de íons por precipitação fracionada

Em análise química, às vezes é desejável remover um tipo de íon da solução por precipitação, ficando os outros íons em solução. Por exemplo, a adição de íons sulfato a uma solução que contenha íons potássio e bário faz BaSO_4 precipitar, removendo assim a maior parte dos íons Ba^{2+} da solução. O outro “produto”, K_2SO_4 , é solúvel e continuará em solução. O precipitado de BaSO_4 pode ser separado da solução por filtração.

Mesmo quando *ambos* os produtos são insolúveis, conseguimos algum nível de separação pela escolha apropriada de um reagente que provoque a precipitação. Considere uma solução que contenha os íons Cl^- , Br^- e I^- . Uma maneira de separar estes íons é convertê-los em haletos de prata insolúveis. Como os valores de K_{ps} ao lado mostram, a solubilidade dos haletos diminui do AgCl para o AgI. Assim, quando um composto solúvel, como o nitrato de prata, é lentamente adicionado a esta solução, AgI começa a precipitar, seguido por AgBr e depois AgCl.

O Exemplo 16.11 descreve a separação de apenas dois íons (Cl^- e Br^-), mas o procedimento pode ser aplicado a uma solução que contenha mais de dois tipos de íons se houver a formação de precipitados de diferentes solubilidades.

Composto	K_{ps}
AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$
AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$
AgI	$8,3 \times 10^{-17}$



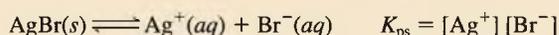
Suspensão de precipitado de AgCl (esquerda) e precipitado de AgBr (direita).

Exemplo 16.11

Uma solução contém íons Cl^- $0,020\text{ M}$ e Br^- $0,020\text{ M}$. Para separar os íons Cl^- dos íons Br^- , adiciona-se lentamente AgNO_3 sólido à solução sem alterar o volume. Calcule a concentração de íons Ag^+ (em mol/L) necessária para precipitar a maior quantidade possível de AgBr sem precipitar AgCl.

Estratégia Em solução, AgNO_3 se dissocia em íons Ag^+ e NO_3^- . Os íons Ag^+ vão reagir com os íons Cl^- e Br^- para formar precipitados de AgCl e AgBr. Uma vez que AgBr é menos solúvel (tem K_{ps} menor que o do AgCl), precipitará primeiro. Portanto, trata-se de um problema de precipitação fracionada. Conhecendo as concentrações dos íons Cl^- e Br^- , calculamos $[\text{Ag}^+]$ a partir dos valores de K_{ps} . Não se esqueça de que K_{ps} se refere a uma solução saturada. Para iniciar a precipitação, $[\text{Ag}^+]$ deve exceder a concentração na solução saturada em cada caso.

Resolução O equilíbrio de solubilidade para o AgBr é



Como $[\text{Br}^-] = 0,020\text{ M}$, a concentração de Ag^+ que deve ser excedida para iniciar a precipitação de AgBr é

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{ps}}{[\text{Br}^-]} = \frac{7,7 \times 10^{-13}}{0,020} \\ &= 3,9 \times 10^{-11}\text{ M} \end{aligned}$$

Assim, é preciso que $[\text{Ag}^+] > 3,9 \times 10^{-11}\text{ M}$ para começar a precipitação de AgBr. O equilíbrio de solubilidade para o AgCl é



logo

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,020} \\ &= 8,0 \times 10^{-9}\text{ M} \end{aligned}$$

Dessa forma, é preciso que $[\text{Ag}^+] > 8,0 \times 10^{-9}\text{ M}$ para começar a precipitação de AgCl.

Para precipitar AgBr sem precipitar os íons Cl^- , então $[\text{Ag}^+]$ deve ser maior do que $3,9 \times 10^{-11}\text{ M}$ e inferior a $8,0 \times 10^{-9}\text{ M}$.

Exercício Os produtos de solubilidade de AgCl e de Ag_3PO_4 são $1,6 \times 10^{-10}$ e $1,8 \times 10^{-18}$, respectivamente. Se for adicionado Ag^+ (sem alterar o volume) a 1,00 L de uma solução contendo 0,10 mol de Cl^- e 0,10 mol de PO_4^{3-} , calcule a concentração de íons Ag^+ (em mol/L) necessária para iniciar (a) a precipitação de AgCl e (b) a precipitação de Ag_3PO_4 .

O Exemplo 16.11 levanta a questão: qual é a concentração de íons Br^- que permanece em solução imediatamente antes de AgCl começar a precipitar? Para responder a esta questão, consideramos $[\text{Ag}^+] = 8,0 \times 10^{-9}\text{ M}$. Então

$$\begin{aligned} [\text{Br}^-] &= \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} \\ &= \frac{7,7 \times 10^{-13}}{8,0 \times 10^{-9}} \\ &= 9,6 \times 10^{-5}\text{ M} \end{aligned}$$

A porcentagem de Br^- que permanece em solução (Br^- não precipitado) na concentração crítica de Ag^+ é

$$\begin{aligned} \% \text{Br}^- &= \frac{[\text{Br}^-]_{\text{n\~{a}o precipit.}}}{[\text{Br}^-]_{\text{original}}} \times 100\% \\ &= \frac{9,6 \times 10^{-5} \text{ M}}{0,020 \text{ M}} \times 100\% \\ &= 0,48\% \text{ n\~{a}o precipitado} \end{aligned}$$

Assim, $(100 - 0,48)\%$, ou $99,52\%$, de Br^- terá precipitado como AgBr imediatamente antes do AgCl começar a precipitar. Deste modo, os íons Br^- podem ser quantitativamente separados dos íons Cl^- .

Revisão de conceitos

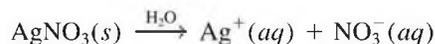
Adiciona-se lentamente AgNO_3 a uma solução que contém $0,1 \text{ M}$ de íons Br^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Qual composto precipitará primeiro e qual precipitará por último? (Use o K_{ps} de cada composto para calcular o $[\text{Ag}^+]$ necessário para produzir uma solução saturada.)

16.8 Efeito do íon comum e solubilidade

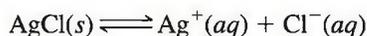
Na Seção 16.2 vimos o efeito de um íon comum sobre as ionizações dos ácidos e das bases. Agora vamos verificar a relação entre o efeito do íon comum e a solubilidade.

Como já observamos, o produto de solubilidade é uma constante de equilíbrio; a precipitação de um composto iônico, inicialmente em solução, dá-se sempre que o produto iônico excede o K_{ps} dessa substância. Em uma solução saturada de AgCl , por exemplo, o produto iônico $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ é, certamente, igual a K_{ps} . Além disso, a estequiometria indica que $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. Mas esta igualdade não se verifica em todas as situações.

Suponha que temos uma solução com duas substâncias dissolvidas que têm um íon comum, por exemplo, AgCl e AgNO_3 . Além da dissociação de AgCl , o seguinte processo contribui para a concentração total de íons Ag^+ em solução:



O equilíbrio de solubilidade de AgCl é



Assim, se AgNO_3 for adicionado a uma solução saturada de AgCl , o conseqüente aumento de $[\text{Ag}^+]$ tornará o produto iônico superior ao produto de solubilidade:

$$Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 > K_{\text{ps}}$$

Para restabelecer o equilíbrio, conforme previsto pelo princípio de Le Châtelier, um pouco de AgCl precipitará até que o produto iônico fique outra vez igual a K_{ps} . Assim, o efeito de adicionar um íon comum é uma *diminuição* da solubilidade do sal (AgCl) em solução. Note que, neste caso, $[\text{Ag}^+]$ já fica diferente de $[\text{Cl}^-]$ em equilíbrio; agora $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$.

O Exemplo 16.12 mostra o efeito do íon comum na solubilidade.

A uma dada temperatura, apenas a solubilidade de um composto é alterada (diminuída) pelo efeito do íon comum. O seu produto de solubilidade, que é uma constante de equilíbrio, permanece constante, independentemente da presença de outras substâncias em solução.

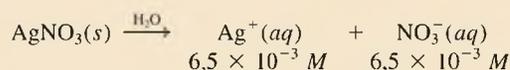
Exemplo 16.12

Calcule a solubilidade (em g/L) do cloreto de prata em uma solução de nitrato de prata $6,5 \times 10^{-3} M$.

Estratégia Trata-se de um problema do íon comum. O íon comum é Ag^+ , fornecido pelo $AgCl$ e pelo $AgNO_3$. Recorde que a presença do íon comum afetará apenas a solubilidade de $AgCl$ (em g/L), mas não o valor de K_{ps} , que é uma constante de equilíbrio.

Resolução *Etapa 1:* As espécies de interesse em solução são os íons Ag^+ (resultantes do $AgCl$ e do $AgNO_3$) e os íons Cl^- . Os íons NO_3^- são íons espectadores.

Etapa 2: Como $AgNO_3$ é um eletrólito forte solúvel, se dissociará completamente:



Considere s a solubilidade molar de $AgCl$ na solução de $AgNO_3$. Resumimos as variações das concentrações como segue:

	$AgCl(s) \rightleftharpoons$	$Ag^+(aq)$	$+$	$Cl^-(aq)$
Início (M):		$6,5 \times 10^{-3}$		0,00
Variação (M):	$-s$	$+s$		$+s$
Equilíbrio (M):		$(6,5 \times 10^{-3} + s)$		s

Etapa 3:

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

$$1,6 \times 10^{-10} = (6,5 \times 10^{-3} + s)(s)$$

Como $AgCl$ é bastante insolúvel e a presença de íons Ag^+ do $AgNO_3$ faz diminuir ainda mais a solubilidade do $AgCl$, s deve ser muito pequeno em comparação com $6,5 \times 10^{-3}$. Portanto, aplicando a aproximação $6,5 \times 10^{-3} + s \approx 6,5 \times 10^{-3}$, obtemos

$$1,6 \times 10^{-10} = (6,5 \times 10^{-3})s$$

$$s = 2,5 \times 10^{-8} M$$

Etapa 4: No equilíbrio

$$[Ag^+] = (6,5 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-8}) M \approx 6,5 \times 10^{-3} M$$

$$[Cl^-] = 2,5 \times 10^{-8} M$$

logo, a nossa aproximação na Etapa 3 era justificada. Como todos os íons Cl^- devem resultar do $AgCl$, a quantidade de $AgCl$ dissolvido na solução de $AgNO_3$ também é $2,5 \times 10^{-8} M$. Em seguida, conhecendo a massa molar do $AgCl$ (143,4 g), calculamos a sua solubilidade como segue:

$$\begin{aligned} \text{solubilidade do } AgCl \text{ na solução de } AgNO_3 &= \frac{2,5 \times 10^{-8} \text{ mol } AgCl}{1 \text{ L sol}} \times \frac{143,4 \text{ g } AgCl}{1 \text{ mol } AgCl} \\ &= 3,6 \times 10^{-6} \text{ g/L} \end{aligned}$$

Verificação A solubilidade do $AgCl$ em água pura é $1,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ (ver Exercício no Exemplo 16.9). Portanto, é razoável a solubilidade ser mais baixa ($3,6 \times 10^{-6} \text{ g/L}$) na presença de $AgNO_3$. Você também deverá saber prever a diminuição da solubilidade usando o princípio de Le Châtelier. A adição de íons Ag^+ desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo assim a solubilidade do $AgCl$.

Exercício Calcule a solubilidade do $AgBr$, em g/L, em (a) água pura e (b) $NaBr$ $0,0010 M$.

Revisão de conceitos

Para cada um dos seguintes pares de soluções, determine aquele no qual o $\text{PbI}_2(s)$ será mais solúvel: (a) $\text{NaClO}_3(aq)$ ou $\text{NaI}(aq)$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(aq)$ ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(aq)$.

16.9 pH e solubilidade

A solubilidade de muitas substâncias também depende do pH da solução. Considere o equilíbrio de solubilidade do hidróxido de magnésio:



A adição de íons OH^- (aumentando o pH) desloca o equilíbrio da direita para a esquerda, diminuindo a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (Este é outro exemplo do efeito do íon comum.) Por outro lado, a adição de íons H^+ (diminuindo o pH) desloca o equilíbrio da esquerda para a direita e a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumenta. Portanto, bases insolúveis tendem a se dissolver em soluções ácidas. De forma análoga, ácidos insolúveis se dissolvem em soluções básicas.

Para estudar melhor o efeito quantitativo do pH na solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, primeiro calculamos o pH de uma solução saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Escrevemos

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-11}$$

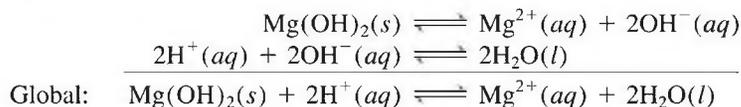
Considere s a solubilidade molar de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Procedendo como no Exemplo 16.9,

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (s)(2s)^2 = 4s^3 \\ 4s^3 &= 1,2 \times 10^{-11} \\ s^3 &= 3,0 \times 10^{-12} \\ s &= 1,4 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

Portanto, no equilíbrio,

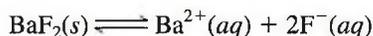
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 2 \times 1,4 \times 10^{-4} M = 2,8 \times 10^{-4} M \\ \text{pOH} &= -\log(2,8 \times 10^{-4}) = 3,55 \\ \text{pH} &= 14,00 - 3,55 = 10,45 \end{aligned}$$

Em um meio com pH inferior a 10,45, a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aumentaria. Isso ocorre porque um valor de pH baixo indica que $[\text{H}^+]$ é mais elevado e, portanto, $[\text{OH}^-]$ é mais baixo, como esperaríamos a partir de $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Consequentemente, $[\text{Mg}^{2+}]$ aumenta para manter a condição de equilíbrio, e mais $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é dissolvido. A dissolução e o efeito dos íons H^+ extra são resumidos como segue:



Se o pH do meio fosse mais elevado que 10,45, $[\text{OH}^-]$ seria maior e a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diminuiria devido ao efeito do íon comum (OH^-).

O pH também influencia a solubilidade de sais que contêm um ânion básico. Por exemplo, o equilíbrio de solubilidade do BaF_2 é



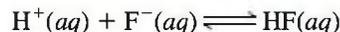
e

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2$$



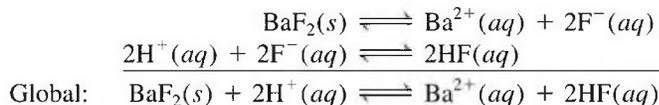
O leite de magnésia, que contém $\text{Mg}(\text{OH})_2$, é usado para tratar indigestões ácidas.

Em um meio ácido, o valor elevado de $[H^+]$ deslocará o seguinte equilíbrio da esquerda para a direita:



Como o HF é um ácido fraco, a sua base conjugada, F^- tem afinidade para H^+ .

Quando $[F^-]$ diminui, $[Ba^{2+}]$ deve aumentar para manter a condição de equilíbrio. Portanto, mais BaF_2 se dissolverá. A dissolução e o efeito do pH na solubilidade do BaF_2 são resumidos como segue:



As solubilidades de sais contendo ânions que não se hidrolisam não são afetadas pelo pH. Os ânions Cl^- , Br^- e I^- são exemplos disso.

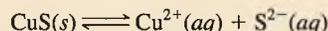
Os Exemplos 16.13 e 16.14 tratam do efeito do pH na solubilidade.

Exemplo 16.13

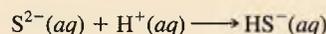
Quais dos seguintes compostos serão mais solúveis em solução ácida do que em água: (a) CuS , (b) $AgCl$, (c) $PbSO_4$?

Estratégia Em cada caso, escreva a reação de dissociação do sal no seu cátion e no seu ânion. O cátion não vai interagir com o íon H^+ porque ambos têm cargas positivas. O ânion atuará como receptor do próton apenas se for a base conjugada de um ácido fraco. Como a remoção do ânion afetará a solubilidade do sal?

Resolução (a) O equilíbrio de solubilidade do CuS é

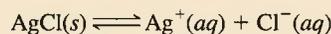


O íon sulfeto é a base conjugada de um ácido fraco HS^- . Portanto, o íon S^{2-} reage com o íon H^+ como segue:



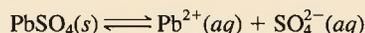
Esta reação remove os íons S^{2-} da solução. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o equilíbrio se deslocará para a direita a fim de substituir alguns dos íons S^{2-} que foram removidos, aumentando assim a solubilidade do CuS .

(b) O equilíbrio de solubilidade é

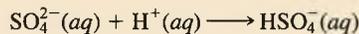


Como Cl^- é a base conjugada de um ácido forte (HCl), a solubilidade do $AgCl$ não é afetada por uma solução ácida.

(c) O equilíbrio de solubilidade para o $PbSO_4$ é



O íon sulfato é uma base fraca porque é a base conjugada de um ácido fraco HSO_4^- . Portanto, o íon SO_4^{2-} reage com o íon H^+ como segue:



Esta reação remove os íons SO_4^{2-} da solução. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o equilíbrio se deslocará para a direita a fim de substituir alguns dos íons SO_4^{2-} que foram removidos, aumentando assim a solubilidade do $PbSO_4$.

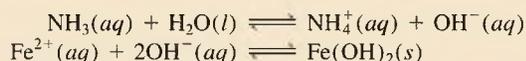
Exercício A solubilidade dos seguintes compostos aumenta em uma solução ácida? (a) $Ca(OH)_2$, (b) $Mg_3(PO_4)_2$, (c) $PbBr_2$.

Exemplo 16.14

Calcule a concentração de uma solução aquosa de amônia necessária para iniciar a precipitação de hidróxido de ferro(II) a partir de uma solução de FeCl_2 0,0030 M.

Estratégia Para o hidróxido de ferro(II) precipitar, o produto $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ deve ser maior que o seu K_{ps} . Primeiro calculamos $[\text{OH}^-]$ a partir de $[\text{Fe}^{2+}]$ e do valor de K_{ps} apresentado na Tabela 16.2. Esta é a concentração de OH^- em uma solução saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A seguir, calculamos a concentração de NH_3 que fornecerá esta concentração de íons OH^- . Finalmente, qualquer concentração de NH_3 maior que o valor calculado iniciará a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ porque a solução ficará supersaturada.

Resolução A amônia reage com a água para produzir íons OH^- , que depois reagem com Fe^{2+} para formar $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Os equilíbrios de interesse são



Primeiro obtemos a concentração de OH^- acima da qual $\text{Fe}(\text{OH})_2$ começa a precipitar. Escrevemos

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,6 \times 10^{-14}$$

Como FeCl_2 é um eletrólito forte, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0030 \text{ M}$ e

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 &= \frac{1,6 \times 10^{-14}}{0,0030} = 5,3 \times 10^{-12} \\ [\text{OH}^-] &= 2,3 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

A seguir, calculamos a concentração de NH_3 que fornecerá a concentração $2,3 \times 10^{-6} \text{ M}$ de íons OH^- . Considere x a concentração inicial de NH_3 em mol/L. Resumimos as variações das concentrações resultantes da ionização do NH_3 como segue.

	$\text{NH}_3(aq)$	+	$\text{H}_2\text{O}(l)$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+(aq)$	+	$\text{OH}^-(aq)$
Início (M):	x				0,00		0,00
Varição (M):	$-2,3 \times 10^{-6}$				$+2,3 \times 10^{-6}$		$+2,3 \times 10^{-6}$
Equilíbrio (M):	$(x - 2,3 \times 10^{-6})$				$2,3 \times 10^{-6}$		$2,3 \times 10^{-6}$

Substituindo as concentrações de equilíbrio na expressão da constante de ionização (ver Tabela 15.4),

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \\ 1,8 \times 10^{-5} &= \frac{(2,3 \times 10^{-6})(2,3 \times 10^{-6})}{(x - 2,3 \times 10^{-6})} \end{aligned}$$

Resolvendo x , obtemos

$$x = 2,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Portanto, a concentração do NH_3 deve ser ligeiramente maior que $2,6 \times 10^{-6} \text{ M}$ para iniciar a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Exercício Calcule se haverá ou não formação de um precipitado ao se adicionar 2,0 mL de NH_3 0,60 M a 1,0 L de ZnSO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Problema semelhante: 16.76.

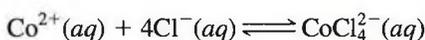
Os ácidos e as bases de Lewis são estudados na Seção 15.12.

De acordo com a nossa definição, o próprio $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ é um íon complexo. Ao escrever $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, nos referimos ao íon Co^{2+} hidratado.

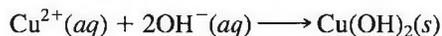
16.10 Equilíbrios de íons complexos e solubilidade

As reações ácido-base de Lewis em que um cátion metálico se combina com uma base de Lewis resultam na formação de íons complexos. Assim, definimos um **íon complexo** como *um íon contendo um cátion metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou íons*. Os íons complexos são cruciais em muitos processos químicos e biológicos. Nesta parte vamos considerar o efeito da formação de íons complexos na solubilidade. No Capítulo 23 discutiremos a química de íons complexos mais detalhadamente.

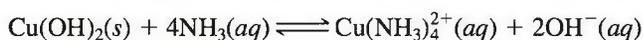
Os metais de transição têm uma tendência particular em formar íons complexos porque têm subcamadas *d* não completamente preenchidas. Esta propriedade permite que eles atuem como ácidos de Lewis em reações com muitas moléculas ou íons que são doadores de elétrons, ou como bases de Lewis. Por exemplo, uma solução de cloreto de cobalto(II) é cor-de-rosa devido à presença dos íons $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Figura 16.10). Quando se adiciona HCl, a solução muda para azul como resultado da formação do íon complexo CoCl_4^{2-} :



O sulfato de cobre(II) (CuSO_4) dissolve-se em água formando uma solução azul. Os íons de cobre(II) hidratados são os responsáveis por esta cor; muitos outros sulfatos (Na_2SO_4 , por exemplo) são incolores. A adição de *algumas gotas* de solução concentrada de amônia a uma solução de CuSO_4 provoca a formação de um precipitado azul-claro, hidróxido de cobre(II):



Os íons OH^{-} são fornecidos pela solução de amônia. Se mais NH_3 for adicionado, o precipitado azul redissolve-se com a formação de uma solução de um azul-escuro muito bonito, desta vez devido à formação do íon complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (Figura 16.11)



Portanto, a formação do íon complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ aumenta a solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

A **constante de formação** K_f (também chamada de *constante de estabilidade*), que é a *constante de equilíbrio de formação do íon complexo*, fornece uma medida da tendência de um íon metálico formar um determinado íon complexo. Quanto maior for K_f , mais estável será o íon complexo. A Tabela 16.4 apresenta as constantes de formação de diversos íons complexos.

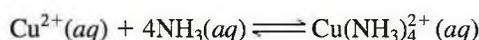


Figura 16.10 (Esquerda) Uma solução aquosa de cloreto de cobalto(II). O cor-de-rosa deve-se à presença de íons $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. (Direita) Depois da adição de uma solução de HCl, a solução se torna azul por causa da formação de íons complexos CoCl_4^{2-} .



Figura 16.11 (Esquerda) Uma solução aquosa de sulfato de cobre(II). (Centro) Depois da adição de algumas gotas de uma solução concentrada de amônia, forma-se um precipitado azul-claro de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. (Direita) Quando é adicionada mais solução concentrada de amônia, o precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dissolve-se para formar o íon complexo azul-escuro $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

A formação do íon $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ pode ser expressa como



sendo a constante de formação

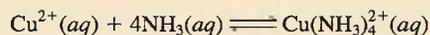
$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,0 \times 10^{13}$$

O valor muito grande de K_f neste caso indica que o íon complexo é bastante estável em solução e explica a baixa concentração de íons cobre(II) no equilíbrio.

Exemplo 16.15

Uma quantidade de 0,20 mol de CuSO_4 foi adicionada a um litro de solução de NH_3 1,20 M. Qual é a concentração de íons Cu^{2+} no equilíbrio?

Estratégia A adição de CuSO_4 à solução de NH_3 resulta na formação de um íon complexo



(Continua)

Tabela 16.4 Constantes de formação de alguns íons complexos em água a 25°C

Íon complexo	Expressão do equilíbrio	Constante de formação (K_f)
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,5 \times 10^7$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \times 10^{21}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \times 10^{25}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,0 \times 10^{13}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$7,1 \times 10^{16}$
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	$2,0 \times 10^6$
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	$1,7 \times 10^{16}$
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	$2,0 \times 10^{30}$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2,5 \times 10^{41}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$5,0 \times 10^{31}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,9 \times 10^9$

(Continuação)

Da Tabela 16.4 vemos que a constante de formação (K_f) para esta reação é muito grande; portanto, a reação está principalmente na forma indicada do lado direito. A concentração de Cu^{2+} no equilíbrio será muito pequena. Uma boa aproximação é supor que todos os íons Cu^{2+} dissolvidos estão essencialmente na forma de íons $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Quantos mols de NH_3 reagirão com 0,20 mol de Cu^{2+} ? Quantos mols de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ serão produzidos? Haverá uma quantidade muito pequena de Cu^{2+} no equilíbrio. Escreva a expressão de K_f do equilíbrio indicado anteriormente para obter $[\text{Cu}^{2+}]$.

Resolução A quantidade de NH_3 consumida na formação do íon complexo é $4 \times 0,20$ mol ou 0,80 mol. (Note que inicialmente há em solução 0,20 mol de Cu^{2+} e são necessárias quatro moléculas de NH_3 para formar um íon complexo com um íon Cu^{2+} .) A concentração de NH_3 no equilíbrio é, portanto, $(1,20 - 0,80)$ mol/L de solução ou 0,40 M, e a do $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é 0,20 mol/L de solução ou 0,20 M, a mesma que a concentração inicial de Cu^{2+} . [Há uma razão molar de 1:1 entre Cu^{2+} e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$]. Como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se dissocia ligeiramente, designamos a concentração de Cu^{2+} no equilíbrio por x e escrevemos

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$5,0 \times 10^{13} = \frac{0,20}{x(0,40)^4}$$

Resolvendo x e recordando que o volume da solução é 1 L, obtemos

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Verificação O valor baixo de $[\text{Cu}^{2+}]$ no equilíbrio, em comparação com 0,20 M, certamente justifica a nossa aproximação.

Exercício Quais são as concentrações de Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e NH_3 no equilíbrio quando 2,50 g de CuSO_4 são dissolvidos em $9,0 \times 10^2$ mL de NH_3 0,30 M?

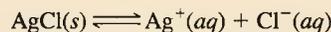
Problema semelhante: 16.79.

O efeito da formação do íon complexo geralmente é o *aumento* da solubilidade de uma substância, conforme mostra o Exemplo 16.16.

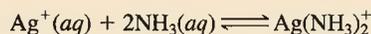
Exemplo 16.16

Calcule a solubilidade molar do AgCl em uma solução de NH_3 1,0 M.

Estratégia AgCl é ligeiramente solúvel em água



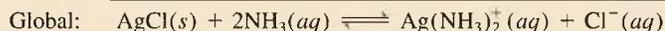
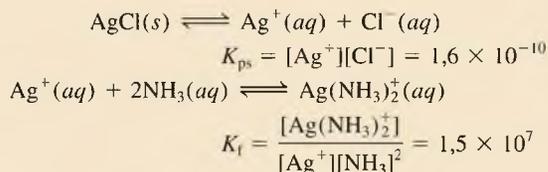
Os íons Ag^+ formam um íon complexo com NH_3 (ver Tabela 16.4)



Combinando estes dois equilíbrios, obtemos o equilíbrio global do processo.

Resolução *Etapa 1:* Inicialmente, as espécies em solução são os íons Ag^+ e Cl^- e NH_3 . A reação entre Ag^+ e NH_3 produz o íon complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

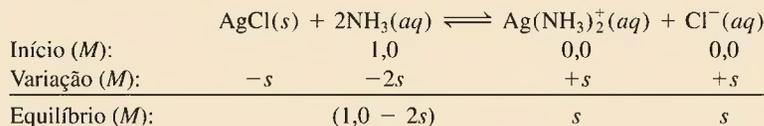
Etapa 2: As reações do equilíbrio são



A constante de equilíbrio K para a reação global é o produto das constantes de equilíbrio das reações individuais (ver Seção 14.2):

$$\begin{aligned} K &= K_{ps}K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \\ &= (1,6 \times 10^{-10})(1,5 \times 10^7) \\ &= 2,4 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Considere s a solubilidade molar de AgCl (mol/L). Resumimos as variações das concentrações que resultam da formação do íon complexo como segue:



Como a constante de formação do $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ é alta, a maioria dos íons prata existe na forma complexa. Na ausência de amônia, temos no equilíbrio $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. Contudo, como resultado da formação do íon complexo, podemos escrever $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-]$.

Etapa 3:

$$K = \frac{(s)(s)}{(1,0 - 2s)^2}$$

$$2,4 \times 10^{-3} = \frac{s^2}{(1,0 - 2s)^2}$$

Tirando a raiz quadrada a ambos os lados, obtemos

$$0,049 = \frac{s}{1,0 - 2s}$$

$$s = 0,045 \text{ M}$$

Etapa 4: No equilíbrio, 0,045 mol de AgCl dissolve-se em 1 L de solução de NH_3 1,0 M.

Verificação A solubilidade molar do AgCl em água pura é $1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Portanto, a formação do íon complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ aumenta a solubilidade do AgCl (Figura 16.12).

Exercício Calcule a solubilidade molar do AgBr em uma solução de NH_3 1,0 M.

Problema semelhante: 16.82.

Revisão de conceitos

Qual dos seguintes compostos, quando adicionado à água, aumenta a solubilidade de CdS ? (a) LiNO_3 , (b) Na_2SO_4 , (c) KCN , (d) NaClO_3 .

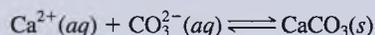


A formação da casca de ovo

A formação da casca de um ovo de galinha é um exemplo fascinante de um processo de precipitação natural.

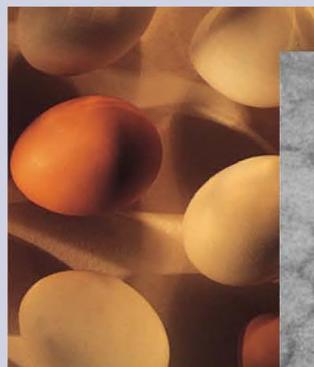
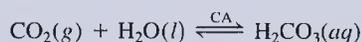
A casca de um ovo médio pesa cerca de 5 g e é 40% cálcio. A maior parte do cálcio de uma casca de ovo é acumulada em um período de 16 horas, ou seja, ele é depositado a uma velocidade de cerca de 125 mg por hora. Nenhuma galinha consegue consumir cálcio tão depressa a fim de satisfazer essa demanda. Em vez disso, ele vai ser fornecido por massas ósseas especiais nos ossos longos da galinha, que acumulam grandes reservas de cálcio para a formação da casca do ovo. (O componente inorgânico do cálcio do osso é o fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, um composto insolúvel.) Se uma galinha for alimentada com uma dieta baixa em cálcio, as cascas dos seus ovos tornam-se progressivamente mais finas; ela talvez terá de mobilizar 10% da quantidade total de cálcio dos seus ossos só para pôr um ovo! Quando a sua alimentação se mantém baixa em cálcio, a produção de ovos acaba parando.

A casca de ovo é principalmente formada por calcita, uma forma cristalina de carbonato de cálcio (CaCO_3). Normalmente, os íons necessários, Ca^{2+} e CO_3^{2-} , são transportados pelo sangue para a glândula da casca. A calcificação é uma reação de precipitação:

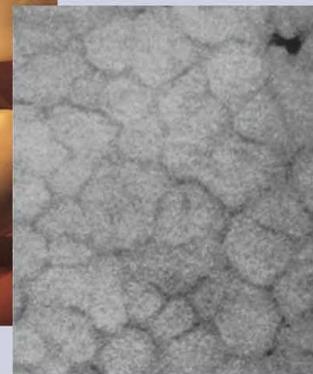


No sangue, os íons livres de Ca^{2+} estão em equilíbrio com íons cálcio ligados a proteínas. À medida que os íons livres são usados pela glândula da casca, mais vão ser fornecidos pela dissociação do cálcio ligado às proteínas.

Os íons carbonato necessários para a formação da casca do ovo são um subproduto metabólico. O dióxido de carbono produzido durante o metabolismo é convertido em ácido carbônico (H_2CO_3) pela enzima anidrase carbônica (CA):

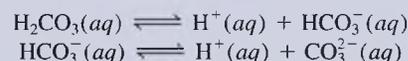


Ovos de galinha.



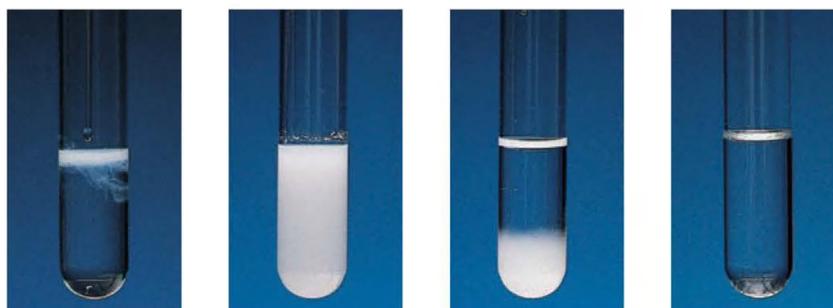
Micrografia de raios X de uma casca de ovo, mostrando colunas de calcita.

O ácido carbônico ioniza-se por etapas, produzindo íons carbonato:

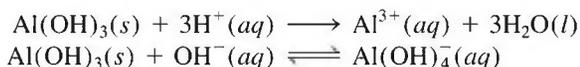


As galinhas não transpiram, tendo de arquejar para se resfriarem. Arquejar expela mais CO_2 do corpo da galinha do que a respiração normal. De acordo com o princípio de Le Châtelier, arquejar deslocará o equilíbrio $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{CO}_3$, indicando anteriormente, da direita para a esquerda, baixando a concentração dos íons CO_3^{2-} em solução, o que resulta em cascas de ovo finas. Um remédio para este problema é dar de beber às galinhas água carbonatada nos dias de tempo quente. O CO_2 dissolvido na água adiciona CO_2 aos fluidos do corpo da galinha e desloca o equilíbrio $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{CO}_3$ para a direita.

Figura 16.12 Da esquerda para a direita: formação de precipitado de AgCl quando uma solução de AgNO_3 é adicionada a uma solução de NaCl . Com a adição da solução de NH_3 , o precipitado de AgCl dissolve-se na forma solúvel $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.



Finalmente, notamos que há uma classe de hidróxidos, chamados *hidróxidos anfóteros*, que podem reagir tanto com ácidos quanto com bases. Exemplos são $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Assim, $\text{Al}(\text{OH})_3$ reage com ácidos e bases como segue:



O aumento da solubilidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em um meio básico é o resultado da formação do íon complexo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, em que $\text{Al}(\text{OH})_3$ atua como ácido de Lewis e OH^- atua como base de Lewis. Outros hidróxidos anfóteros comportam-se de maneira semelhante.

Todos os hidróxidos anfóteros são compostos insolúveis.

16.11 Aplicação do princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa

Na Seção 4.6, discutimos o princípio da análise gravimétrica, pelo qual medimos a quantidade de um íon em uma amostra desconhecida. Vamos agora discutir brevemente a *análise qualitativa*, ou seja, a *determinação dos tipos de íons presentes em uma solução*. Vamos nos centrar nos cátions.

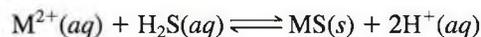
Há cerca de 20 cátions comuns que podem ser analisados facilmente em solução aquosa. Estes cátions são divididos em cinco grupos de acordo com os produtos de solubilidade dos seus sais insolúveis (Tabela 16.5). Uma vez que uma solução desconhecida pode conter desde um até 20 íons, qualquer análise deve ser feita sistematicamente do grupo 1 até o grupo 5. Vamos considerar o procedimento geral para a separação destes 20 íons pela adição de reagentes precipitantes a uma solução desconhecida.

Não confunda os grupos da Tabela 16.5, que se baseiam nos produtos de solubilidade, com os da Tabela Periódica, que se baseiam nas configurações eletrônicas dos elementos.

Tabela 16.5 Separação dos cátions em grupos de acordo com as suas reações de precipitação com vários reagentes

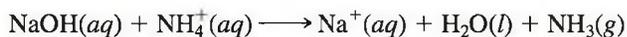
Grupo	Cátion	Reagentes precipitantes	Composto insolúvel	K_{ps}
1	Ag^+	HCl	AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$
	Hg_2^{2+}		Hg_2Cl_2	$3,5 \times 10^{-18}$
	Pb^{2+}		PbCl_2	$2,4 \times 10^{-4}$
2	Bi^{3+}	H ₂ S em soluções ácidas	Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$
	Cd^{2+}		CdS	$8,0 \times 10^{-28}$
	Cu^{2+}		CuS	$6,0 \times 10^{-37}$
	Hg^{2+}		HgS	$4,0 \times 10^{-54}$
	Sn^{2+}		SnS	$1,0 \times 10^{-26}$
3	Al^{3+}	H ₂ S em soluções básicas	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,8 \times 10^{-33}$
	Co^{2+}		CoS	$4,0 \times 10^{-21}$
	Cr^{3+}		$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$3,0 \times 10^{-29}$
	Fe^{2+}		FeS	$6,0 \times 10^{-19}$
	Mn^{2+}		MnS	$3,0 \times 10^{-14}$
	Ni^{2+}		NiS	$1,4 \times 10^{-24}$
	Zn^{2+}		ZnS	$3,0 \times 10^{-23}$
4	Ba^{2+}	Na_2CO_3	BaCO_3	$8,1 \times 10^{-9}$
	Ca^{2+}		CaCO_3	$8,7 \times 10^{-9}$
	Sr^{2+}		SrCO_3	$1,6 \times 10^{-9}$
5	K^+	Não há	Nenhum	
	Na^+		Nenhum	
	NH_4^+		Nenhum	

- **Cátions do Grupo 1.** Quando se adiciona HCl diluído à solução desconhecida, apenas precipitam os íons Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} como cloretos insolúveis. Os outros íons, cujos cloretos são solúveis, permanecem em solução.
- **Cátions do Grupo 2.** Depois de remover os cloretos precipitados por filtração, faz-se reagir sulfeto de hidrogênio com a solução ácida desconhecida. Nesta condição, a concentração do íon S^{2-} em solução é insignificante. Portanto, a precipitação de sulfetos metálicos pode ser representada por



A adição de ácido à solução desloca este equilíbrio para a esquerda, de modo que apenas os sulfetos metálicos menos solúveis, isto é, os que têm os valores de K_{ps} mais baixos, precipitarão. Estes são: Bi_2S_3 , CdS , CuS , HgS e SnS (ver Tabela 16.5).

- **Cátions do Grupo 3.** Então, adiciona-se hidróxido de sódio à solução para torná-la básica. Em uma solução básica, o equilíbrio indicado anteriormente desloca-se para a direita. Portanto, os sulfetos mais solúveis (CoS , FeS , MnS , NiS , ZnS) agora precipitarão. Note que os íons Al^{3+} e Cr^{3+} na verdade precipitam como hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, e não como sulfetos, porque os hidróxidos são menos solúveis. A solução é então filtrada para remover os sulfetos e os hidróxidos insolúveis.
- **Cátions do Grupo 4.** Depois de todos os cátions dos grupos 1, 2 e 3 terem sido removidos da solução, adiciona-se carbonato de sódio à solução básica para precipitar os íons Ba^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} como BaCO_3 , CaCO_3 e SrCO_3 . Estes precipitados também são removidos da solução por filtração.
- **Cátions do Grupo 5.** Nesta etapa, os únicos cátions que possivelmente se mantêm em solução são Na^+ , K^+ e NH_4^+ . A presença de NH_4^+ pode ser determinada por adição de hidróxido de sódio:



A amônia gasosa é detectada ou pelo seu odor característico, ou pela observação da mudança de cor, de vermelho para azul, de um pedaço de papel de tornassol quando colocado acima da solução (não em contato com ela). Para confirmar a presença dos íons Na^+ e K^+ , geralmente usamos um teste da chama da seguinte forma: um pedaço de fio de platina (escolhe-se a platina por ela ser inerte) é umedecido com a solução e mantido sobre a chama de um bico de Bunsen. Cada tipo de íon metálico dá uma cor característica quando aquecido desta maneira. Por exemplo, a cor emitida pelos íons Na^+ é amarela, a dos íons K^+ é violeta e a dos íons Cu^{2+} é verde.

A Figura 16.10 resume este esquema de separação dos íons metálicos.

Dois pontos relacionados à análise qualitativa devem ser destacados. Primeiro, a separação dos cátions em grupos é feita do modo mais seletivo possível; isto é, os ânions adicionados como reagentes devem ser tais que precipitem o menor número de tipos de cátions. Por exemplo, todos os cátions do grupo 1 também formam sulfetos insolúveis. Assim, se H_2S tivesse reagido com a solução no princípio, poderiam ter precipitado sete sulfetos diferentes (os sulfetos dos grupos 1 e 2), o que seria indesejável. Em segundo lugar, a remoção dos cátions em cada etapa deve ser feita do modo mais completo possível. Por exemplo, se não adicionarmos HCl suficiente à solução desconhecida para remover todos os cátions do grupo 1, eles precipitarão com os cátions do grupo 2 como sulfetos insolúveis, interferindo na análise química posterior e levando a conclusões erradas.

Como o NaOH é introduzido no Grupo 3 e o Na_2CO_3 é introduzido no Grupo 4, o teste da chama para os íons Na^+ é realizado utilizando a solução original.



Figura 16.13 Da esquerda para a direita: cores da chama do lítio, sódio, potássio e cobre.

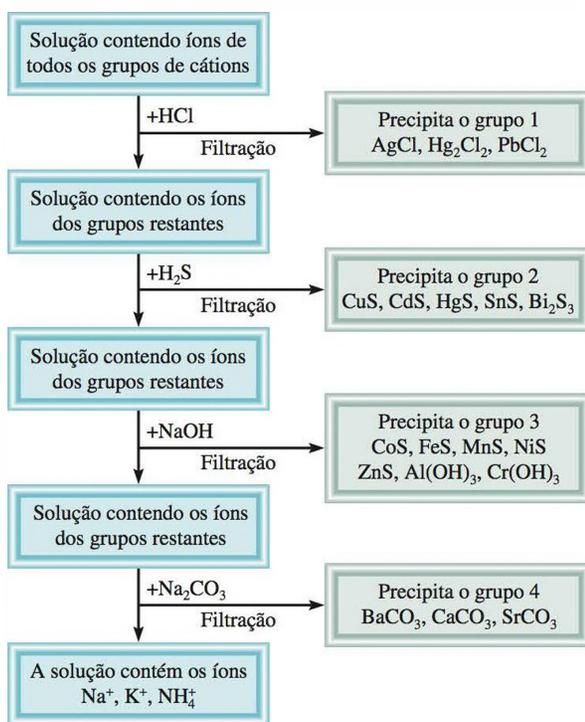


Figura 16.14 Um diagrama da separação de cátions em análise qualitativa.

Equações-chave

$$pK_a = -\log K_a \quad (16.3) \quad \text{Definição de } pK_a$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad (16.4) \quad \text{Equação de Henderson-Hasselbalch.}$$

Resumo de fatos e conceitos

- O efeito do íon comum tende a reprimir a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca. Esta ação pode ser explicada pelo princípio de Le Châtelier.
- Uma solução tampão é uma solução de um ácido fraco e a sua base conjugada fraca ou de uma base fraca e o seu ácido conjugado fraco; a solução reage com pequenas quantidades de ácido ou base adicionadas, de modo que o pH da solução permanece praticamente constante. Os sistemas tampão desempenham um papel vital na manutenção do pH dos fluidos fisiológicos.
- O pH no ponto de equivalência de uma titulação ácido-base depende da hidrólise do sal formado na reação de neutralização. Em titulações ácido forte-base forte, o pH no ponto de equivalência é 7; em titulações ácido fraco-base forte, o pH no ponto de equivalência é maior que 7; em titulações ácido forte-base fraca, o pH no ponto de equivalência é inferior a 7.
- Indicadores ácido-base são ácidos ou bases orgânicos fracos que mudam de cor perto do ponto de equivalência em uma reação de neutralização ácido-base.
- O produto de solubilidade K_{ps} exprime o equilíbrio entre um sólido e os seus íons em solução. Pode-se obter a solubilidade a partir de K_{ps} e vice-versa.
- A presença de um íon comum diminui a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel.
- A solubilidade de sais ligeiramente solúveis contendo ânions básicos aumenta quando a concentração do íon hidrogênio aumenta. A solubilidade de sais com ânions de ácidos fortes não é afetada pelo pH.
- A combinação de um cátion metálico com uma base de Lewis em solução dá origem à formação de íons complexos. A constante de formação K_f mede a tendência de um determinado íon complexo se formar. A formação de um íon complexo pode aumentar a solubilidade de uma substância insolúvel.
- A análise qualitativa é a identificação de cátions e ânions em solução.

Palavras-chave

Análise qualitativa, p. 763
Constante de formação (K_f),
p. 758

Efeito do íon comum, p. 723
Íon complexo, p. 758
Ponto final, p. 741

Produto de solubilidade (K_{ps}),
p. 745
Solubilidade, p. 747

Solubilidade molar, p. 747
Solução tampão, p. 726

Questões e problemas*

Efeito do íon comum

Questões de revisão

- Use o princípio de Le Châtelier para explicar como o efeito do íon comum afeta o pH de uma solução.
- Descreva o efeito no pH (aumenta, diminui ou não varia) de cada uma das seguintes adições: (a) acetato de potássio a uma solução de ácido acético; (b) nitrato de amônio a uma solução de amônia; (c) formiato de sódio (HCOONa) a uma solução de ácido fórmico (HCOOH); (d) cloreto de potássio a uma solução de ácido clorídrico; (e) iodeto de bário a uma solução de ácido iodídrico.
- Defina $\text{p}K_a$ de um ácido fraco. Qual é a relação entre o valor de $\text{p}K_a$ e a força do ácido? Faça o mesmo para uma base fraca.
- Os $\text{p}K_a$ s de dois ácidos monopróticos HA e HB são 5,9 e 8,1, respectivamente. Qual dos dois é o ácido mais forte?

Problemas

- Determine o pH de (a) uma solução de CH_3COOH 0,40 M, (b) uma solução formada por CH_3COOH 0,40 M e CH_3COONa 0,20 M.
- Determine o pH de (a) uma solução de NH_3 0,20 M, (b) uma solução formada por NH_3 0,20 M e NH_4Cl 0,30 M.

Soluções tampão

Questões de revisão

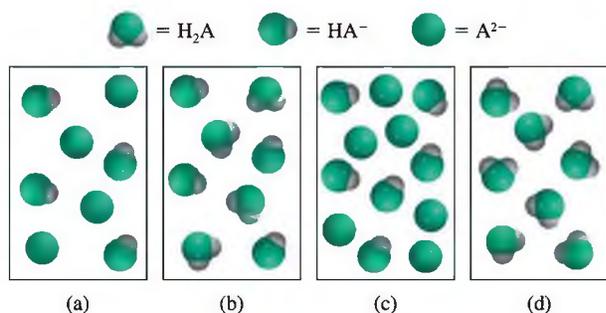
- O que é uma solução tampão? O que constitui uma solução tampão?
- Qual das seguintes soluções tem a maior capacidade tampão? (a) CH_3COONa 0,40 M/ CH_3COOH 0,20 M, (b) CH_3COONa 0,40 M/ CH_3COOH 0,60 M e (c) CH_3COONa 0,30 M/ CH_3COOH 0,60 M.

Problemas

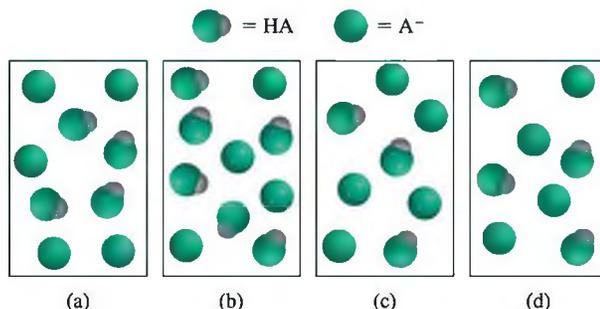
- Quais das seguintes soluções podem atuar como tampão? (a) KCl/HCl , (b) $\text{KHSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, (c) $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, (d) $\text{KNO}_2/\text{HNO}_2$.
- Quais das seguintes soluções podem atuar como tampão? (a) KCN/HCN , (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$, (c) $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$, (d) NaI/HI .

* Supõe-se a temperatura de 25°C em todos os problemas.

- 16.11** Calcule o pH do sistema tampão constituído por NH_3 0,15 M / NH_4Cl 0,35 M.
- 16.12** Calcule o pH das seguintes soluções tampão: (a) CH_3COONa 2,0 M / CH_3COOH 2,0 M, (b) CH_3COONa 0,20 M / CH_3COOH 0,20 M. Qual é o tampão mais eficaz? Por quê?
- 16.13** O pH de um tampão bicarbonato-ácido carbônico é 8,00. Calcule a razão entre a concentração do ácido carbônico (H_2CO_3) e a do íon bicarbonato (HCO_3^-).
- 16.14** Qual é o pH do tampão Na_2HPO_4 0,10 M / KH_2PO_4 0,15 M?
- 16.15** O pH do tampão acetato de sódio-ácido acético é 4,50. Calcule a razão $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$.
- 16.16** O pH do plasma sanguíneo é 7,40. Supondo que o principal sistema tampão é $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$, calcule a razão $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$. Este tampão é mais eficiente quando se adiciona um ácido ou uma base?
- 16.17** Calcule o pH de um tampão NH_3 0,20 M / NH_4Cl 0,20 M. Qual é o pH do tampão depois da adição de 10,0 mL de HCl 0,10 M a 65,0 mL do tampão?
- 16.18** Calcule o pH de 1,00 L do tampão CH_3COONa 1,00 M / CH_3COOH 1,00 M antes e depois da adição de (a) 0,080 mol de NaOH , (b) 0,12 mol de HCl . (Suponha que não há variação de volume.)
- 16.19** Um ácido diprótico, H_2A , tem as seguintes constantes de ionização: $K_{a1} = 1,1 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 2,5 \times 10^{-6}$. Qual das combinações você escolheria para preparar uma solução tampão de pH 5,80: $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ ou $\text{Na}_2\text{A}/\text{NaHA}$?
- 16.20** Pede-se a um estudante para preparar uma solução tampão de pH = 8,60, usando um dos seguintes ácidos fracos: HA ($K_a = 2,7 \times 10^{-3}$), HB ($K_a = 4,4 \times 10^{-6}$), HC ($K_a = 2,6 \times 10^{-9}$). Que ácido ele deveria escolher? Por quê?
- 16.21** Os seguintes diagramas contêm um ou mais dos compostos: H_2A , NaHA e Na_2A , dos quais o H_2A é um ácido diprótico fraco. (1) Qual das soluções pode ser uma solução tampão? (2) Qual é a solução tampão mais eficaz? As moléculas de água e os íons Na^+ foram omitidos para simplificar.



- 16.22** Os seguintes diagramas representam soluções contendo um ácido fraco HA ($pK_a = 5,00$) e o seu sal de sódio NaA . (1) Calcule o pH das soluções. (2) Qual é o pH depois da adição de 0,1 mol de íons H^+ à solução (a)? (3) Qual é o pH depois da adição de 0,1 mol de íons OH^- à solução (d)? Considere que cada esfera representa 0,1 mol.



- 16.23** Qual é a quantidade de NaOH (em mols) que deve ser adicionada a 1 L de uma solução tampão 1,8 M de ácido acético e 1,2 M de acetato de sódio para formar uma solução tampão com o pH 5,22? Pressuponha que o volume se mantém constante.
- 16.24** Qual é a quantidade de HCl (em mols) que deve ser adicionada a 1 L de uma solução tampão 0,84 M de amônia e 0,96 M de cloreto de amônio para formar uma solução tampão com um pH 8,56? Pressuponha que o volume se mantém constante.

Titulações ácido-base

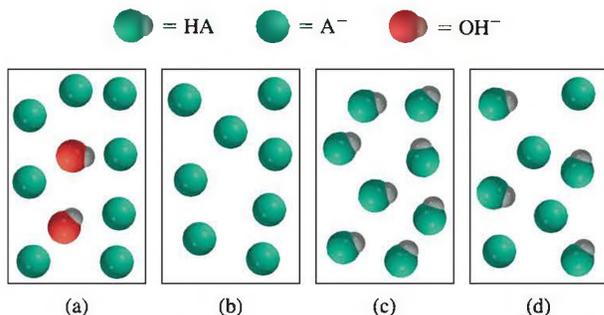
Questões de revisão

- 16.25** Descreva brevemente o que acontece em uma titulação ácido-base.
- 16.26** Desenhe curvas de titulação ácido-base para as seguintes titulações: (a) HCl com NaOH , (b) HCl com CH_3NH_2 , (c) CH_3COOH com NaOH . Em cada caso, a base é adicionada ao ácido em um erlenmeyer. Os seus gráficos devem apresentar o pH no eixo y e o volume da base adicionada no eixo x.

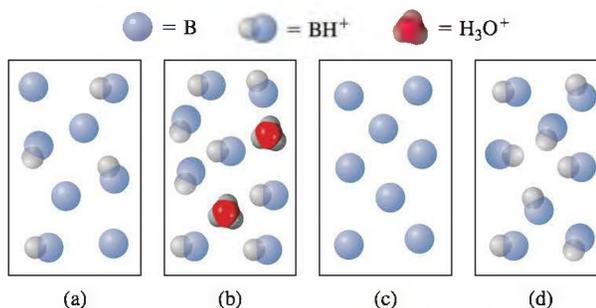
Problemas

- 16.27** Uma amostra de 0,2688 g de um ácido monoprótico neutraliza 16,4 mL de solução de KOH 0,08133 M. Calcule a massa molar do ácido.
- 16.28** Dissolveram-se 5,00 g de um ácido diprótico em água até completar exatamente 250 mL. Calcule a massa molar do ácido sabendo que a neutralização de 25,0 mL desta solução requer 11,1 mL de KOH 1,00 M. Assuma que ambos os prótons do ácido foram titulados.

- 16.29** Em um experimento de titulação, 12,5 mL de H_2SO_4 0,500 M neutralizam 50,0 mL de NaOH. Qual é a concentração da solução de NaOH?
- 16.30** Em um experimento de titulação, 20,4 mL de HCOOH 0,883 M neutralizam 19,3 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Qual é a concentração da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$?
- 16.31** Uma amostra de 0,1276 g de um ácido monoprotico foi dissolvida em 25,0 mL de água e titulada com uma solução de NaOH 0,0633 M. O volume de base necessário para levar a solução ao ponto de equivalência foi 18,4 mL. (a) Calcule a massa molar do ácido. (b) Depois da adição de 10,0 mL de base, o valor do pH era 5,87. Qual é o K_a do ácido desconhecido?
- 16.32** Uma solução foi preparada misturando $5,00 \times 10^2$ mL de NaOH 0,167 M com $5,00 \times 10^2$ mL de CH_3COOH 0,100 M. Calcule as concentrações de equilíbrio de H^+ , CH_3COOH , CH_3COO^- , OH^- e Na^+ .
- 16.33** Calcule o pH no ponto de equivalência da seguinte titulação: HCl 0,20 M com metilamina (CH_3NH_2) 0,20 M. (Ver Tabela 15.4.)
- 16.34** Calcule o pH no ponto de equivalência da seguinte titulação: HCOOH 0,10 M com NaOH 0,10 M.
- 16.35** Titularam-se 25,0 mL de uma solução de CH_3COOH 0,100 M com uma solução de KOH 0,200 M. Calcule o pH depois das seguintes adições de solução de KOH: (a) 0,0 mL, (b) 5,0 mL, (c) 10,0 mL, (d) 12,5 mL, (e) 15,0 mL.
- 16.36** Titularam-se 10,0 mL de uma solução de NH_3 0,300 M com uma solução de HCl 0,100 M. Calcule o pH depois das seguintes adições de solução de HCl: (a) 0,0 mL, (b) 10,0 mL, (c) 20,0 mL, (d) 30,0 mL, (e) 40,0 mL.
- 16.37** Os diagramas a seguir representam soluções em diferentes estágios de titulação de um ácido fraco HA com NaOH. Identifique a solução que corresponde (1) ao estado inicial antes da adição de NaOH, (2) a meio caminho do ponto de equivalência, (3) ao ponto de equivalência, (4) além do ponto de equivalência. O pH será maior do que, menor do que ou igual a 7 no ponto de equivalência? As moléculas de água e os íons Na^+ foram omitidos para simplificar.



- 16.38** Os diagramas a seguir representam soluções em diferentes estágios de titulação de uma base fraca B (como NH_3) com HCl. Identifique a solução que corresponde (1) ao estado inicial antes da adição de HCl, (2) a meio caminho do ponto de equivalência, (3) ao ponto de equivalência, (4) além do ponto de equivalência. O pH será maior do que, menor do que ou igual a 7 no ponto de equivalência? As moléculas de água e os íons Cl^- foram omitidos para simplificar.



- 16.39** Titula-se uma solução 0,054 M de HNO_2 com uma solução de KOH. Qual é $[\text{H}^+]$ a meio caminho do ponto de equivalência?
- 16.40** Um aluno titula um ácido monoprotico desconhecido com uma solução de NaOH em uma bureta. Depois de adicionar 12,35 mL de NaOH, a leitura do pH da solução dava 5,22. O ponto de equivalência é alcançado a 24,70 mL de NaOH. Qual é o K_a do ácido?

Indicadores ácido-base

Questões de revisão

- 16.41** Explique como atua um indicador ácido-base em uma titulação. Quais são os critérios para escolher um indicador para uma dada titulação ácido-base?
- 16.42** A quantidade de indicador usada em uma titulação ácido-base deve ser pequena. Por quê?

Problemas

- 16.43** Com os dados da Tabela 16.1, especifique que indicador(es) você usaria para as seguintes titulações: (a) HCOOH com NaOH, (b) HCl com KOH, (c) HNO_3 com CH_3NH_2 .
- 16.44** Um estudante fez uma titulação ácido-base ao adicionar uma solução de NaOH de uma bureta a um erlenmeyer contendo uma solução de HCl e usou fenolftaleína como indicador. No ponto de equivalência, observou uma cor rosa-avermelhado pálido. Contudo, passados alguns minutos, a solução voltou gradualmente a ficar incolor. O que você acha que aconteceu?
- 16.45** A constante de ionização K_a de um indicador HIn é $1,0 \times 10^{-6}$. A cor da forma não ionizada é vermelha e a da forma ionizada é amarela. Qual é a cor deste indicador em uma solução cujo pH é 4,00?

- 16.46** O K_a de um indicador é $2,0 \times 10^{-6}$. A cor de HIn é verde e a de In^- é vermelho. Algumas gotas de indicador foram adicionadas a uma solução de HCl , que depois foi titulada com uma solução de NaOH . A que valor de pH o indicador mudará de cor?

Equilíbrios de solubilidade

Questões de revisão

- 16.47** Use o BaSO_4 para distinguir entre solubilidade, solubilidade molar e produto de solubilidade.
- 16.48** Por que em geral não falamos de valores de K_{ps} de compostos iônicos solúveis?
- 16.49** Escreva equações balanceadas e expressões do produto de solubilidade dos equilíbrios de solubilidade dos seguintes compostos: (a) CuBr , (b) ZnC_2O_4 , (c) Ag_2CrO_4 , (d) Hg_2Cl_2 , (e) AuCl_3 , (f) $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 16.50** Escreva a expressão do produto de solubilidade do composto iônico A_xB_y .
- 16.51** Como prever se haverá a formação de um precipitado quando se misturam duas soluções?
- 16.52** O cloreto de prata tem K_{ps} maior do que o carbonato de prata (ver Tabela 16.2). Isso significa que AgCl também tem uma solubilidade molar maior do que Ag_2CO_3 ?

Problemas

- 16.53** Calcule a concentração dos íons nas seguintes soluções saturadas: (a) $[\text{I}^-]$ em solução de AgI com $[\text{Ag}^+] = 9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$, (b) $[\text{Al}^{3+}]$ em solução de $\text{Al}(\text{OH})_3$ com $[\text{OH}^-] = 2,9 \times 10^{-9} \text{ M}$.
- 16.54** A partir dos valores de solubilidade dados, calcule os produtos de solubilidade dos seguintes compostos: (a) SrF_2 , $7,3 \times 10^{-2} \text{ g/L}$, (b) Ag_3PO_4 , $6,7 \times 10^{-3} \text{ g/L}$.
- 16.55** A solubilidade molar do MnCO_3 é $4,2 \times 10^{-6} \text{ M}$. Qual é o K_{ps} deste composto?
- 16.56** A solubilidade de um composto iônico MX (massa molar = 346 g) é $4,63 \times 10^{-3} \text{ g/L}$. Qual é o K_{ps} do composto?
- 16.57** A solubilidade de um composto iônico M_2X_3 (massa molar = 288 g) é $3,6 \times 10^{-17} \text{ g/L}$. Qual é o K_{ps} do composto?
- 16.58** Use os dados da Tabela 16.2 para calcular a solubilidade molar do CaF_2 .
- 16.59** Qual é o pH de uma solução saturada de hidróxido de zinco?
- 16.60** O pH de uma solução saturada de um hidróxido metálico, MOH , é $9,68$. Calcule o K_{ps} do composto.
- 16.61** BaCO_3 precipitará ao adicionar $20,0 \text{ mL}$ de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $0,10 \text{ M}$ a $50,0 \text{ mL}$ de Na_2CO_3 $0,10 \text{ M}$?
- 16.62** Foram misturados 75 mL de NaF $0,060 \text{ M}$ com 25 mL de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $0,15 \text{ M}$. Calcule as concentrações de NO_3^- , Na^+ , Sr^{2+} e F^- na solução final. (K_{ps} do $\text{SrF}_2 = 2,0 \times 10^{-10}$.)

Precipitação fracionada

Problemas

- 16.63** NaI sólido foi lentamente adicionado a uma solução de Cu^+ $0,010 \text{ M}$ e Ag^+ $0,010 \text{ M}$. (a) Que composto começará a precipitar primeiro? (b) Calcule $[\text{Ag}^+]$ quando CuI começar a precipitar. (c) Que porcentagem de Ag^+ permanece em solução neste ponto?
- 16.64** Calcule a faixa de pH aproximada apropriada para a separação dos íons Fe^{3+} e Zn^{2+} por precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de uma solução que é inicialmente $0,010 \text{ M}$ tanto em Fe^{3+} como em Zn^{2+} . Pressuponha uma precipitação de 99% de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Efeito do íon comum e solubilidade

Questões de revisão

- 16.65** Como o efeito do íon comum influencia os equilíbrios de solubilidade? Use o princípio de Le Châtelier para explicar a diminuição da solubilidade de CaCO_3 em uma solução de Na_2CO_3 .
- 16.66** A solubilidade molar do AgCl em AgNO_3 $6,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ é $2,5 \times 10^{-8} \text{ M}$. Para obter K_{ps} a partir destes dados, quais das seguintes hipóteses são razoáveis?
- (a) K_{ps} é o mesmo que solubilidade.
- (b) O valor do K_{ps} do AgCl é o mesmo em AgNO_3 $6,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ e em água pura.
- (c) A solubilidade do AgCl é independente da concentração de AgNO_3 .
- (d) A $[\text{Ag}^+]$ em solução não varia significativamente com a adição de AgCl a AgNO_3 $6,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- (e) A $[\text{Ag}^+]$ em solução, depois da adição de AgCl a AgNO_3 $6,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, é a mesma que seria em água pura.

Problemas

- 16.67** Quantos gramas de CaCO_3 se dissolverão em $3,0 \times 10^2 \text{ mL}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,050 \text{ M}$?
- 16.68** O produto de solubilidade do PbBr_2 é $8,9 \times 10^{-6}$. Determine a solubilidade molar (a) em água pura, (b) em uma solução de KBr $0,20 \text{ M}$, (c) em uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,20 \text{ M}$.
- 16.69** Calcule a solubilidade molar de AgCl em $1,00 \text{ L}$ de solução contendo $10,0 \text{ g}$ de CaCl_2 dissolvido.
- 16.70** Calcule a solubilidade molar de BaSO_4 (a) em água, (b) em uma solução contendo íons SO_4^{2-} $1,0 \text{ M}$.

pH e solubilidade

Problemas

- 16.71** Quais dos seguintes compostos iônicos serão mais solúveis em solução ácida do que em água? (a) BaSO_4 , (b) PbCl_2 , (c) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (d) CaCO_3 .

- 16.72** Quais dos seguintes compostos serão mais solúveis em solução ácida do que em água? (a) CuI, (b) Ag₂SO₄, (c) Zn(OH)₂, (d) BaC₂O₄, (e) Ca₃(PO₄)₂.
- 16.73** Compare a solubilidade molar do Mg(OH)₂ em água e em uma solução tamponada a pH 9,0.
- 16.74** Calcule a solubilidade molar do Fe(OH)₂ em uma solução tamponada a (a) pH 8,00, (b) pH 10,00.
- 16.75** O produto de solubilidade do Mg(OH)₂ é $1,2 \times 10^{-11}$. Qual é a concentração mínima de OH⁻ que deve ser atingida (por exemplo, adicionando NaOH) para diminuir a concentração de Mg²⁺ em uma solução de Mg(NO₃)₂ para um valor inferior a $1,0 \times 10^{-10}$ M?
- 16.76** Calcule se haverá ou não formação de um precipitado ao adicionar 2,00 mL de NH₃ 0,60 M a 1,0 L de FeSO₄ $1,0 \times 10^{-3}$ M.

Solubilidade e equilíbrios de íons complexos

Questões de revisão

- 16.77** Explique a formação de complexos na Tabela 16.4 em termos da teoria ácido-base de Lewis.
- 16.78** Dê um exemplo do efeito geral da formação de um íon complexo na solubilidade.

Problemas

- 16.79** Ao dissolver 2,50 g de CuSO₄ em $9,0 \times 10^2$ mL de NH₃ 0,30 M, quais serão as concentrações de Cu²⁺, Cu(NH₃)₄²⁺ e NH₃ no equilíbrio?
- 16.80** Calcule as concentrações de Cd²⁺, Cd(CN)₄²⁻ e CN⁻ no equilíbrio ao dissolver 0,50 g de Cd(NO₃)₂ em $5,0 \times 10^2$ mL de NaCN 0,50 M.
- 16.81** Se NaOH for adicionado a Al³⁺ 0,010 M, qual será a espécie predominante no equilíbrio: Al(OH)₃ ou Al(OH)₄⁻? O pH da solução é 14,00. [*K_f* do Al(OH)₄⁻ = $2,0 \times 10^{33}$.]
- 16.82** Calcule a solubilidade molar de AgI em uma solução de NH₃ 1,0 M.
- 16.83** Os íons Ag⁺ e Zn²⁺ formam complexos com NH₃. Escreva as equações balanceadas das reações. No entanto, Zn(OH)₂ é solúvel em NaOH 6 M e AgOH não é. Explique.
- 16.84** Explique, com equações iônicas balanceadas, por que (a) CuI₂ se dissolve em solução de amônia, (b) AgBr se dissolve em solução de NaCN, (c) HgCl₂ se dissolve em solução de KCl.

Análise qualitativa

Questões de revisão

- 16.85** Resuma o procedimento geral da análise qualitativa.
- 16.86** Dê dois exemplos de íons metálicos em cada grupo (de 1 a 5) no esquema da análise qualitativa.

Problemas

- 16.87** Em uma análise do grupo 1, um estudante obteve um precipitado contendo AgCl e PbCl₂. Sugira um reagente que o permita separar AgCl (s) de PbCl₂ (s).

- 16.88** Em uma análise do grupo 1, um estudante adicionou HCl a uma solução desconhecida para obter [Cl⁻] = 0,15 M. Precipitou um pouco de PbCl₂. Calcule a concentração de Pb²⁺ que permaneceu em solução.
- 16.89** Tanto o KCl como o NH₄Cl são sólidos brancos. Sugira um reagente que lhe permita distinguir estes dois compostos.
- 16.90** Descreva um teste simples que lhe permita distinguir AgNO₃ (s) e Cu(NO₃)₂ (s).

Problemas adicionais

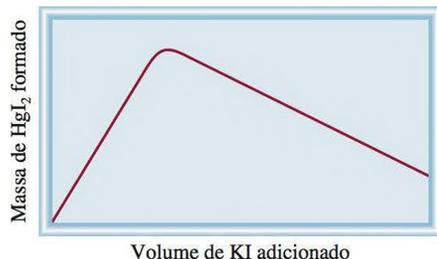
- 16.91** Para constituir um tampão eficaz, as concentrações do ácido e da base conjugada não devem diferir em mais do que um fator de 10, isto é,

$$10 \geq \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \geq 0,1$$

(a) Demonstre que o *intervalo do tampão*, ou seja, o intervalo de concentração ao longo do qual o tampão é eficaz, é dado por $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$. (b) Calcule o intervalo do pH para os seguintes sistemas tampão: (a) acetato, (b) nitrito, (c) bicarbonato, (d) fosfato.

- 16.92** O p*K_a* do indicador alaranjado de metila é 3,46. Qual é a faixa de pH em que este indicador muda de 90% HIn para 90% In⁻?
- 16.93** A impureza de iodeto em uma amostra de 4,50 g de um nitrato metálico foi precipitada como iodeto de prata. Se forem necessários 5,54 mL de uma solução de AgNO₃ 0,186 M para a precipitação, calcule a porcentagem em massa de iodeto na amostra.
- 16.94** Uma solução tampão de sódio e ácido acético foi preparada adicionando uma solução de HCl 0,020 M a 500 mL de CH₃COONa 0,020 M e depois diluindo-se a mistura das soluções para 1,0 L. Calcule o volume original da solução de HCl necessária para preparar uma solução tampão de pH 5,00.
- 16.95** Desenhe a curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte como a representada na Figura 16.5. Indique no seu gráfico o volume de base usado até o ponto de equivalência e até meio caminho do ponto de equivalência, isto é, o ponto em que metade do ácido foi neutralizado. Mostre como medir o pH da solução no meio caminho do ponto de equivalência. Usando a Equação (16.4), explique como determinar o p*K_a* do ácido por meio deste processo.
- 16.96** Um volume de 200 mL de solução de NaOH foi adicionado a 400 mL de solução de HNO₂ 2,00 M. O pH da solução final ficou 1,50 unidade acima do da solução ácida original. Calcule a molaridade da solução de NaOH.
- 16.97** O p*K_a* do ácido butírico (HBut) é 4,7. Calcule *K_b* do íon butirato (But⁻).
- 16.98** Uma solução foi preparada misturando-se $5,00 \times 10^2$ mL de NaOH 0,167 M com $5,00 \times 10^2$ mL de HCOOH 0,100 M. Calcule as concentrações de equilíbrio de H⁺, HCOOH, HCOO⁻, OH⁻ e Na⁺.

- 16.99** $\text{Cd}(\text{OH})_2$ é um composto insolúvel. Ele dissolve-se em excesso de solução de NaOH . Escreva a equação iônica balanceada para esta reação. Que tipo de reação é esta?
- 16.100** Um estudante misturou 50,0 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1,00 M com 86,4 mL de H_2SO_4 0,494 M. Calcule a massa de BaSO_4 formado e o pH da solução mista.
- 16.101** Para quais das seguintes reações a constante de equilíbrio é chamada de produto de solubilidade?
- (a) $\text{Zn}(\text{OH})_2(s) + 2\text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(aq)$
- (b) $3\text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$
- (c) $\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$
- (d) $\text{PbI}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{I}^-(aq)$
- 16.102** Uma chaleira de 2,0 L contém 116 g de depósito de calcário (CaCO_3). Quantas vezes você teria de encher completamente a chaleira com água destilada para remover todo o depósito?
- 16.103** Foram misturados volumes iguais de solução de AgNO_3 0,12 M e de ZnCl_2 0,14 M. Calcule as concentrações de equilíbrio de Ag^+ , Cl^- , Zn^{2+} e NO_3^- .
- 16.104** Calcule a solubilidade de Ag_2CO_3 (em g/L).
- 16.105** Calcule a faixa aproximada de pH apropriada para separar Mg^{2+} e Zn^{2+} pela precipitação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ de uma solução que é inicialmente 0,010 M em Mg^{2+} e Zn^{2+} .
- 16.106** Titulou-se um volume de 25,0 mL de HCl 0,100 M com uma solução de CH_3NH_2 0,100 M adicionada de uma bureta. Calcule os valores de pH da solução (a) depois da adição de 10,0 mL da solução de CH_3NH_2 , (b) depois da adição de 25,0 mL da solução de CH_3NH_2 , (c) depois da adição de 35,0 mL da solução de CH_3NH_2 .
- 16.107** A solubilidade molar do $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ em uma solução de NaIO_3 0,10 M é $2,4 \times 10^{-11}$ mol/L. Qual é o K_{ps} do $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$?
- 16.108** Ao adicionar uma solução de KI a uma solução de cloreto de mercúrio(II), forma-se um precipitado [iodeto de mercúrio(II)]. Um estudante representou a massa do precipitado *versus* o volume de solução de KI adicionado e obteve o seguinte gráfico. Explique o aspecto do gráfico.

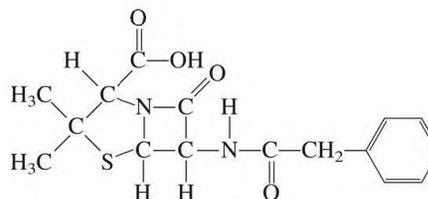


- 16.109** O bário é uma substância tóxica que pode danificar seriamente a função cardíaca. Um paciente bebe uma suspensão aquosa de 20 g de BaSO_4 para fazer uma

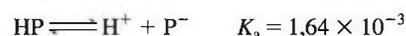
radiografia do tubo gastrointestinal. Se esta substância estivesse em equilíbrio com os 5,0 L de sangue no corpo do paciente, qual seria $[\text{Ba}^{2+}]$? Suponha que a temperatura é 25°C . Por que não se escolhe $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ para este procedimento?

- 16.110** O pK_a da fenolftaleína é 9,10. Em que faixa de pH este indicador muda de 95% de HIn para 95% de In^- ?
- 16.111** NaBr sólido foi adicionado lentamente a uma solução de Cu^+ 0,010 M e Ag^+ 0,010 M. (a) Que composto começará a precipitar primeiro? (b) Calcule $[\text{Ag}^+]$ quando CuBr começa a precipitar. (c) Que porcentagem de Ag^+ fica em solução neste ponto?
- 16.112** O ácido cacodílico é $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$. A sua constante de ionização é $6,4 \times 10^{-7}$. (a) Calcule o pH de 50,0 mL de uma solução 0,10 M do ácido. (b) Calcule o pH de 25,0 mL de $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na}$ 0,15 M. (c) Misture as soluções das partes (a) e (b). Calcule o pH da solução resultante.
- 16.113** As técnicas radioquímicas são úteis na previsão do produto de solubilidade de muitos compostos. Em uma experiência, 50,0 mL de uma solução de AgNO_3 0,010 M contendo um isótopo de prata com radioatividade de 74,025 contagens por min por mL foram misturados com 100 mL de uma solução de NaIO_3 0,030 M. A solução mista foi diluída para 500 mL e filtrada para remover todo o precipitado de AgIO_3 . Verificou-se que a solução restante tinha uma radioatividade de 44,4 contagens por min por mL. Qual é o K_{ps} do AgIO_3 ?
- 16.114** Pode-se determinar a massa molar de um certo carbonato metálico, MCO_3 , ao adicionar um excesso de ácido HCl para reagir com todo o carbonato e ao fazer uma "titulação retroativa" do ácido que resta com uma solução de NaOH . (a) Escreva equações para estas reações. (b) Em uma certa experiência, 18,68 mL de HCl 5,653 M foram adicionados a uma amostra de 3,542 g de MCO_3 . O excesso de HCl requereu 12,06 mL de NaOH 1,789 M para ser neutralizado. Calcule a massa molar de carbonato e identifique M .
- 16.115** As reações ácido-base geralmente são completas. Confirme esta afirmação calculando a constante de equilíbrio para cada um dos seguintes casos: (a) Um ácido forte reagindo com uma base forte. (b) Um ácido forte reagindo com uma base fraca (NH_3). (c) Um ácido fraco (CH_3COOH) reagindo com uma base forte. (d) Um ácido fraco (CH_3COOH) reagindo com uma base fraca (NH_3). (Sugestão: ácidos fortes existem como íons H^+ e bases fortes existem como íons OH^- em solução. Procure os valores de K_a , K_b e K_w .)
- 16.116** Calcule x , o número de moléculas de água no ácido oxálico hidratado, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a partir dos seguintes dados: dissolveram-se 5,00 g do composto até exatamente 250 mL de solução e 25,0 mL desta solução requereram 15,9 mL de solução de NaOH 0,500 M para serem neutralizados.

- 16.117** Descreva como você prepararia 1 L de um sistema tampão CH_3COONa 0,20 M / CH_3COOH 0,20 M (a) pela mistura de uma solução de CH_3COOH com uma solução de CH_3COONa , (b) pela reação de uma solução de CH_3COOH com uma solução de NaOH e (c) pela reação de uma solução de CH_3COONa com uma solução de HCl .
- 16.118** A fenolftaleína é o indicador comum para a titulação de um ácido forte com uma base forte. (a) Se o $\text{p}K_a$ da fenolftaleína for 9,10, qual é a razão da forma não ionizada do indicador (incolor) em relação à forma ionizada (rosa avermelhado) a pH 8,00? (b) Se forem usadas 2 gotas de fenolftaleína 0,060 M em uma titulação que envolva um volume de 50,0 mL, qual será a concentração da forma ionizada a pH 8,00? (Suponha que 1 gota = 0,050 mL.)
- 16.119** As pinturas a óleo que contêm compostos de chumbo(II) como constituintes dos seus pigmentos escurecem ao longo dos anos. Sugira uma razão química para a mudança de cor.
- 16.120** Que reagentes você empregaria para separar os seguintes pares de íons em solução? (a) Na^+ e Ba^{2+} , (b) K^+ e Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} e Hg^{2+} .
- 16.121** Procure os valores de K_{ps} para BaSO_4 e SrSO_4 na Tabela 16.2. Calcule as concentrações de Ba^{2+} , Sr^{2+} e SO_4^{2-} em uma solução saturada em ambos os compostos.
- 16.122** Em princípio, podem ser usados os óxidos anfóteros, como Al_2O_3 e BeO , para preparar soluções tampão porque eles possuem propriedades tanto ácidas como básicas (ver Seção 15.11). Explique por que estes compostos são pouco úteis como componentes de um tampão.
- 16.123** CaSO_4 ($K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$) tem K_{ps} maior do que Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1,4 \times 10^{-5}$). Pode-se dizer que CaSO_4 também tem maior solubilidade (g/L)?
- 16.124** Quando se junta suco de limão ao chá, a sua cor torna-se mais clara. Em parte, a mudança de cor deve-se à diluição, mas a principal razão para essa mudança é uma reação ácido-base. Qual é a reação? (Sugestão: o chá contém "polifenóis" que são ácidos fracos e o suco de limão contém ácido cítrico.)
- 16.125** Quantos mililitros de NaOH 1,0 M devem ser adicionados a 200 mL de NaH_2PO_4 0,10 M para preparar uma solução tampão com pH 7,50?
- 16.126** A concentração máxima de íons Pb^{2+} permitida em água potável é 0,05 ppm (isto é, 0,05 g de Pb^{2+} em um milhão de gramas de água). Esta norma será excedida se uma fonte de água subterrânea estiver em equilíbrio com o mineral anglesita, PbSO_4 ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-8}$)?
- 16.127** A penicilina G (ácido benzilpenicilínico), um dos antibióticos mais comuns, que tem a estrutura representada a seguir:



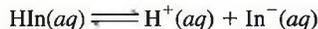
é um ácido monoprotico fraco:



onde HP representa o ácido e P^- a base conjugada. A penicilina G é produzida pelos bolores que crescem em tanques de fermentação a 25°C e em uma faixa de pH de 4,5 a 5,0. A forma natural deste antibiótico é obtida pela extração do caldo de fermentação com um solvente orgânico em que o ácido é solúvel. (a) Identifique o átomo de hidrogênio ácido. (b) Em uma etapa da purificação, o extrato orgânico da penicilina G natural é tratado com uma solução tampão a pH = 6,50. Qual é a razão da base conjugada da penicilina G em relação ao ácido nesse pH? Você esperaria que a base conjugada fosse mais solúvel em água do que o ácido? (c) A penicilina G não é apropriada para administração oral, mas o sal de sódio (NaP) sim, por ser solúvel. Calcule o pH de uma solução de NaP 0,12 M que se forma ao se dissolver uma pastilha que contém o sal em um copo de água.

- 16.128** Qual das seguintes soluções tem a mais elevada $[\text{H}^+]$? (a) HF 0,10 M, (b) HF 0,10 M em NaF 0,10 M, (c) HF 0,10 M em SbF_5 0,10 M. (Sugestão: SbF_5 reage com F^- para formar o íon complexo SbF_6^- .)
- 16.129** As curvas de distribuição mostram como as frações do ácido não ionizado e da sua base conjugada variam em função do pH do meio. Desenhe curvas de distribuição do CH_3COOH e da sua base conjugada CH_3COO^- em solução. O seu gráfico deve apresentar a fração no eixo y e o pH no eixo x. Quais são as frações e o pH no ponto onde estas duas curvas se intersectam?
- 16.130** A água contendo os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} é chamada de água dura e é imprópria para algumas aplicações domésticas e industriais porque estes íons reagem com o sabão formando sais insolúveis ou coágulos. Um modo de remover os íons Ca^{2+} da água dura é adicionar soda de lavagem ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). (a) A solubilidade molar do CaCO_3 é $9,3 \times 10^{-5}$ M. Qual é a sua solubilidade molar em uma solução de Na_2CO_3 0,050 M? (b) Por que os íons Mg^{2+} não são removidos por este processo? (c) Os íons Mg^{2+} são removidos como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pela adição de cal apagada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] à água para produzir uma solução saturada. Calcule o pH de uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (d) Qual é a concentração de íons Mg^{2+} a este pH? (e) Em geral, qual dos íons (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) você removeria primeiro? Por quê?

16.131 Considere a ionização do seguinte indicador ácido-base:



O indicador muda de cor de acordo com as razões das concentrações do ácido em relação à sua base conjugada conforme descrito na página 742. Mostre que a faixa de pH em que o indicador muda da cor ácida para a cor básica é $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$, onde K_a é a constante de ionização do ácido.

16.132 As proteínas são constituídas por aminoácidos. Estes compostos contêm pelo menos um grupo amina ($-\text{NH}_2$) e um grupo carboxila ($-\text{COOH}$). Considere a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). A glicina pode estar em uma de três formas, dependendo do pH da solução:

Completamente protonada: $\text{NH}_3^+\text{—CH}_2\text{—COOH}$

Íon dipolar: $\text{NH}_3^+\text{—CH}_2\text{—COO}^-$

Completamente ionizada: $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$

Preveja a forma predominante da glicina a pH 1,0; 7,0 e 12,0. O $\text{p}K_a$ do grupo carboxila é 2,3 e o do grupo amônio ($-\text{NH}_3^+$) é 9,6.

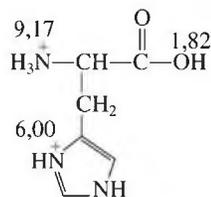
16.133 (a) Descreva como você determinaria o $\text{p}K_b$ da base da Figura 16.6. (b) Deduza uma equação análoga à de Henderson-Hasselbalch que relacione o pOH com o $\text{p}K_b$ de uma base fraca B e do seu ácido conjugado HB^+ . Desenhe uma curva de titulação que mostre a variação do pOH da solução da base *versus* o volume de um ácido forte adicionado de uma bureta. Descreva como você determinaria o $\text{p}K_b$ a partir desta curva. (Sugestão: $\text{p}K_b = -\log K_b$)

16.134 Titularam-se 25,0 mL de uma solução de HF 0,20 M com uma solução de NaOH 0,20 M. Calcule o volume da solução de NaOH adicionada quando o pH da solução é (a) 2,85, (b) 3,15, (c) 11,89. Ignore a hidrólise do sal.

16.135 Desenhe curvas de distribuição para uma solução aquosa de ácido carbônico. O seu gráfico deve mostrar as frações das espécies presentes no eixo y e o pH no eixo x. Note que a qualquer pH, apenas duas das três espécies (H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-}) estão presentes em concentrações apreciáveis. Use os valores de $\text{p}K_a$ da Tabela 15.5.

16.136 Uma das formas de distinguir uma solução tampão com uma solução ácida é por diluição. (a) Considere uma solução tampão de CH_3COOH 0,500 M e CH_3COONa 0,500 M. Calcule o seu pH e o pH depois de ter sido diluída 10 vezes. (b) Compare o resultado de (a) com o pH de uma solução de CH_3COOH 0,500 M antes e depois de ter sido diluída 10 vezes.

16.137 A histidina é um dos 20 aminoácidos encontrados nas proteínas. Apresenta-se a seguir uma molécula de histidina completamente protonada onde os números representam os valores de $\text{p}K_a$ dos grupos ácidos.



(a) Mostre a ionização da histidina na solução. (Sugestão: o íon H^+ surgirá primeiro a partir do grupo ácido mais forte e será seguido pelo segundo grupo ácido mais forte e assim por diante.) (b) Um íon de dipolo é um íon no qual as espécies têm igual número de cargas positivas e negativas. Identifique o íon de dipolo em (a). (c) O pH no qual o íon predomina é designado por ponto isoelétrico, representado por pI . O ponto isoelétrico representa os valores médios de $\text{p}K_a$ que antecipam e se seguem à formação do íon de dipolo. Calcule o pI da histidina. (d) O grupo histidina desempenha um papel importante no tamponamento do sangue (ver *Química em Ação* na página 734). Qual dos pares conjugados ácido-base apresentados em (a) é responsável por esta ação?

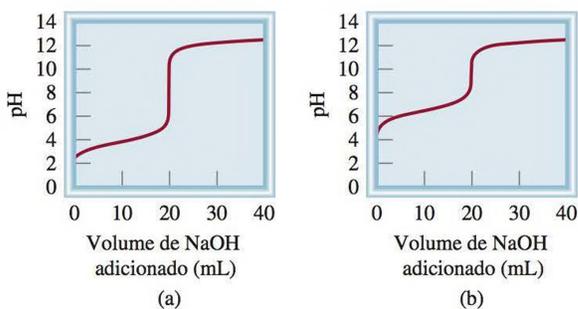
16.138 Uma amostra com 0,96 L de HCl a 372 mmHg e a 22°C foi borbulhada em 0,034 L de NH_3 0,57 M. Qual é o pH da solução resultante? Pressuponha que o volume da solução se mantém constante e que o HCl se dissolve totalmente na solução.

16.139 (a) Pressupondo a dissociação completa e que não há formação de pares de íons, calcule o ponto de congelamento de uma solução de NaI 0,50 m. (b) Qual é o ponto de congelamento depois da adição de HgI_2 , um composto insolúvel, à solução suficiente para reagir com todos os íons livres I^- na solução? Pressuponha que o volume se mantém constante.

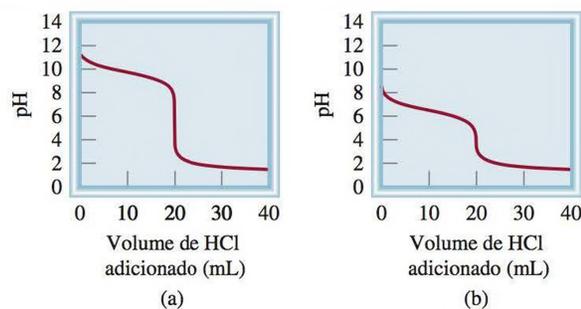
16.140 Calcule a massa máxima (em gramas) de cada um dos seguintes sais solúveis que podem ser adicionados a 200 mL de MgCl_2 0,100 M sem provocar a formação de um precipitado: (a) Na_2CO_3 , (b) AgNO_3 , (c) KOH. Pressuponha que o volume se mantém constante.

16.141 Tratou-se 1,0 L de uma solução saturada de carbonato de prata a 5°C com ácido clorídrico suficiente para decompor o composto. O dióxido de carbono gerado foi recolhido em um frasco de 19 mL e exerce uma pressão de 114 mmHg a 25°C. Qual é o K_{ps} do Ag_2CO_3 a 5°C?

16.142 As duas curvas mostradas no diagrama a seguir representam a titulação de dois ácidos fracos de mesma concentração com uma base forte, por exemplo, NaOH. Use três observações para determinar qual dos dois ácidos é o mais forte.



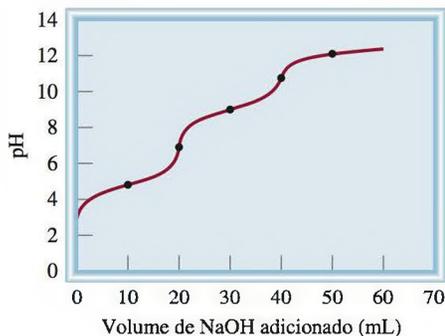
16.143 As duas curvas mostradas no diagrama a seguir representam a titulação de duas bases fracas de mesma concentração com um ácido forte, por exemplo, HCl. Use três observações para determinar qual das duas bases é a mais forte.



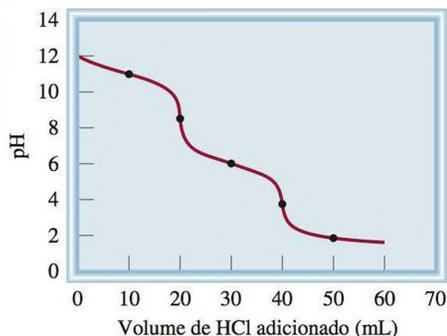
16.144 Misturou-se 100 mL de uma solução de CuSO_4 0,100 M com 100 mL de uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,100 M. Calcule as concentrações dos íons na mistura de soluções.

Interpretação, modelagem & estimativa

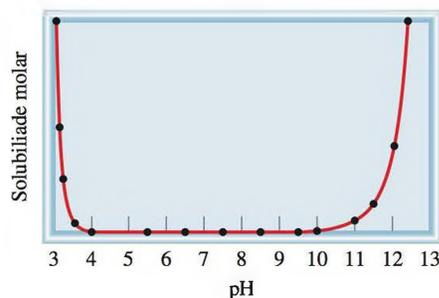
16.145 A curva de titulação mostrada a seguir representa a titulação de um ácido diprótico fraco (H_2A) em função de NaOH. Identifique as principais espécies presentes nos pontos assinalados e estime os valores de $\text{p}K_{a_1}$ e de $\text{p}K_{a_2}$ do ácido.



16.146 A curva de titulação mostrada a seguir representa a titulação de um ácido dibásico fraco (por exemplo, um composto que contenha dois grupos $-\text{NH}_2$) em função de HCl. Identifique as principais espécies presentes nos pontos assinalados e estime os valores de $\text{p}K_{b_1}$ e de $\text{p}K_{b_2}$ da base.



16.147 Use as equações apropriadas para justificar a solubilidade do hidróxido de alumínio anfótero $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ com pH reduzido e elevado.



16.148 A partir da Tabela 16.2, constatamos que o brometo de prata (AgBr) tem um produto de solubilidade superior ao do hidróxido de ferro(II) $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$. Isto significa que o AgBr é mais solúvel do que o $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

16.149 A aspirina é um ácido fraco com $\text{p}K_a = 3,5$. Qual é a razão da aspirina neutra (protonada) em relação à aspirina desprotonada nos seguintes fluidos corporais: (a) saliva, (b) suco gástrico no estômago e (c) sangue?

Respostas dos exercícios

16.1 4,01; 2,15. **16.2** (a) e (c). **16.3** 9,17; 9,20. **16.4** Pese Na_2CO_3 e NaHCO_3 na razão molar de 0,60 para 1,0. Dissolva em água suficiente para perfazer 1L de solução. **16.5** (a) 2,19, (b) 3,95, (c) 8,02, (d) 11,39. **16.6** 5,92. **16.7** (a) Azul de bromofenol, alaranjado de metila, vermelho de metila e azul de clorofenol; (b) todos exceto azul de timol, azul de bromofenol e alaranjado de metila; (c) vermelho de cresol e fenolftaleína.

16.8 $2,0 \times 10^{-14}$. **16.9** $1,9 \times 10^{-3}$ g/L. **16.10** Não. **16.11** (a) $> 1,6 \times 10^{-9}$ M, (b) $> 2,6 \times 10^{-6}$ M. **16.12** (a) $1,7 \times 10^{-4}$ g/L, (b) $1,4 \times 10^{-7}$ g/L. **16.13** (a) Mais solúvel em solução ácida, (b) mais solúvel em solução ácida, (c) aproximadamente igual. **16.14** Será formado um precipitado de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. **16.15** $[\text{Cu}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-13}$ M, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,017$ M, $[\text{NH}_3] = 0,23$ M. **16.16** $3,5 \times 10^{-3}$ mol/L.

Um ovo cozido

A maioria de nós já comeu ovos cozidos. São fáceis de cozinhar e nutritivos. Mas qual foi a última vez que você pensou no processo de cozinhar um ovo ou olhou cuidadosamente para um ovo cozido? Muitas transformações químicas e físicas interessantes ocorrem enquanto um ovo cozinha.

Um ovo de galinha é um sistema bioquímico complicado, mas vamos nos concentrar aqui nas três partes mais importantes que vemos quando abrimos um ovo: a casca, a clara do ovo, ou *albumina*, e a gema. A casca protege os componentes internos do exterior, mas contém muitos poros microscópicos através dos quais pode passar o ar. A albumina é cerca de 88% de água e 12% proteína. A gema contém 50% de água, 34% de gordura, 16% de proteína e uma pequena quantidade de ferro na forma de íons Fe^{2+} .

As proteínas são polímeros formados por aminoácidos. Em solução, cada cadeia longa de uma molécula de proteína enrola-se de modo que as partes hidrofóbicas da molécula estão enterradas no interior e as partes hidrofílicas estão no exterior, em contato com a solução. Este é o estado estável ou *nativo* de uma proteína que a permite realizar funções fisiológicas normais. O calor provoca o desenrolamento das moléculas de proteína, ou a sua desnaturação. Substâncias químicas, como os ácidos e sais (NaCl), também podem desnaturar as proteínas. Para evitar o contato com a água, as partes hidrofóbicas das proteínas desnaturadas agrupam-se ou coagulam formando um sólido semirígido opaco branco. O aquecimento também decompõe algumas proteínas, de modo que o enxofre que elas contêm se combina com o hidrogênio para formar sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás de cheiro desagradável que algumas vezes se detecta quando se parte a casca de um ovo cozido.

A foto a seguir mostra um ovo que foi fervido por cerca de 12 minutos e outro que cozinhou demais. Note que o exterior da gema que cozinhou demais é verde.

Qual é a base química das transformações observadas quando se cozinha um ovo?

Questões químicas

1. Um problema frequentemente encontrado com ovos cozidos é que as cascas se racham em água. O processo recomendado para cozinhar ovos é colocar os ovos em água fria e depois levar a água à fervura. O que faz as cascas racharem neste caso? Como picar a casca com uma agulha impede as cascas de rachar? Um modo menos satisfatório de cozinhar ovos é colocar ovos à temperatura ambiente ou ovos frios

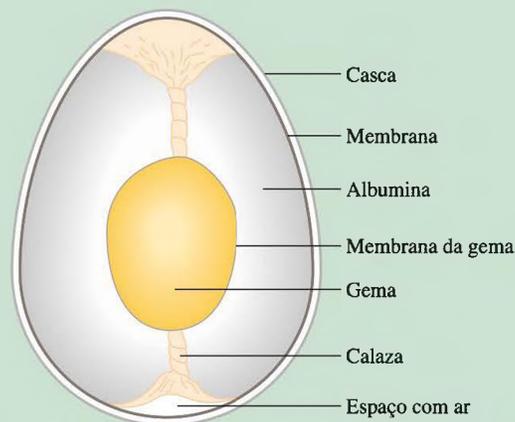
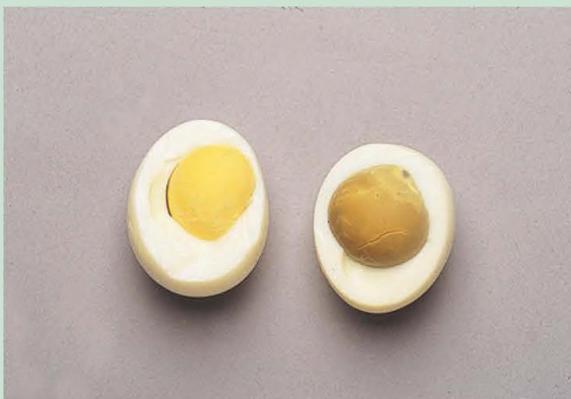


Diagrama esquemático de um ovo. As calazas são cordões que agarram a gema à casca e a mantêm centralizada.

da geladeira em água fervendo. Que mecanismo adicional pode fazer as cascas racharem?

2. Quando uma casca de ovo racha durante o cozimento, um pouco da clara de ovo escapa para a água quente formando “correntes” disformes. Um cozinheiro experiente adiciona sal ou vinagre à água antes de aquecer os ovos para minimizar a formação das correntes. Explique o fundamento químico desta ação.
3. Identifique a substância verde da camada exterior da gema de um ovo cozido demais e escreva uma equação que represente a sua formação. A “gema verde” pode ser eliminada ou minimizada se o ovo cozido demais for lavado com água fria imediatamente depois de ter sido tirado da água fervente. Como esta ação remove a substância verde?
4. O modo de distinguir um ovo cru de um ovo cozido, sem partir as cascas, é rodar os ovos. Como este método funciona?



Um ovo cozido durante 12 minutos (esquerda) e um ovo cozido demais (direita).



Sulfeto de ferro(II).

17

Entropia, energia livre e equilíbrio



As leis da termodinâmica estabelecem o limite máximo para a quantidade de calor que pode ser convertida em trabalho, como no caso do motor de combustão interna de um automóvel.

- 17.1 As três leis da termodinâmica
- 17.2 Processos espontâneos
- 17.3 Entropia
- 17.4 A segunda lei da termodinâmica
- 17.5 Energia livre de Gibbs
- 17.6 Energia livre e equilíbrio químico
- 17.7 Termodinâmica nos sistemas vivos

Neste capítulo

- Este capítulo começa com a análise das três leis da termodinâmica e da natureza dos processos espontâneos. (17.1 e 17.2)
- Veremos posteriormente que a entropia é a função termodinâmica que prevê a espontaneidade de uma reação. Em nível molecular, a entropia de um sistema pode em princípio ser calculada a partir do número de microestados associados com o sistema. Constatamos que, na prática, a entropia é determinada por métodos calorimétricos e que os valores de entropia padrão de muitas substâncias são conhecidos. (17.3)
- A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia do universo aumenta em um processo espontâneo e permanece inalterada em um processo de equilíbrio. Vamos aprender formas de calcular a variação de entropia de um sistema e de sua vizinhança, que em conjunto são responsáveis pela alteração da entropia do universo. Discutiremos também a terceira lei da termodinâmica, que permite determinar o valor absoluto de entropia de uma substância. (17.4)
- Vamos ver que uma nova função termodinâmica, chamada de energia livre de Gibbs, é necessária para se ter o foco no sistema. A alteração da energia livre de Gibbs pode ser usada para prever a espontaneidade e o equilíbrio. Para as alterações efetuadas sob condições padrão, a alteração na energia livre de Gibbs está relacionada com a constante de equilíbrio de uma reação. (17.5 e 17.6)
- Concluímos o capítulo com a análise de como a termodinâmica se aplica aos sistemas vivos. Veremos que o princípio de reações acopladas desempenha um papel fundamental em muitos processos biológicos. (17.7)

A termodinâmica é uma disciplina científica vasta e de grande impacto que lida com a interconversão de calor e outras formas de energia. A termodinâmica permite utilizar informações obtidas a partir de experiências sobre um sistema e tirar conclusões acerca de outros aspectos desse mesmo sistema sem a necessidade de realizar mais experiências. Por exemplo, no Capítulo 6 vimos que é possível calcular a entalpia de reação a partir das entalpias padrão de formação das moléculas dos reagentes e produtos. Este capítulo introduz a segunda lei da termodinâmica e a função energia livre de Gibbs (discutindo sua relação com o equilíbrio químico).

17.1 As três leis da termodinâmica

No Capítulo 6 vimos a primeira das três leis da termodinâmica, a qual diz que a energia pode ser convertida de uma forma para outra, mas não pode ser criada ou destruída. Uma medida destas variações é a quantidade de calor liberada ou absorvida por um sistema durante um processo à pressão constante, que os químicos definem como uma variação de entalpia (ΔH).

A segunda lei da termodinâmica explica por que os processos químicos tendem a favorecer uma dada direção. A terceira lei é uma extensão da segunda lei e será examinada sucintamente na Seção 17.4.

17.2 Processos espontâneos

Um dos principais objetivos do estudo da termodinâmica, no que diz respeito à química, é ser capaz de prever se uma reação ocorrerá ou não quando se juntam os reagentes sob um conjunto específico de condições (por exemplo, a uma determinada temperatura, pressão e concentração). Este conhecimento é importante se estivermos sintetizando compostos em um laboratório de pesquisa, fabricando produtos químicos em escala industrial ou tentando compreender os intricados processos biológicos em uma célula. Uma reação que *ocorre* sob um dado conjunto de condições é chamada de *espontânea*. Se a reação não ocorre nas condições especificadas, diz-se que ela é não espontânea. Observamos diariamente processos físicos e químicos espontâneos, por exemplo:

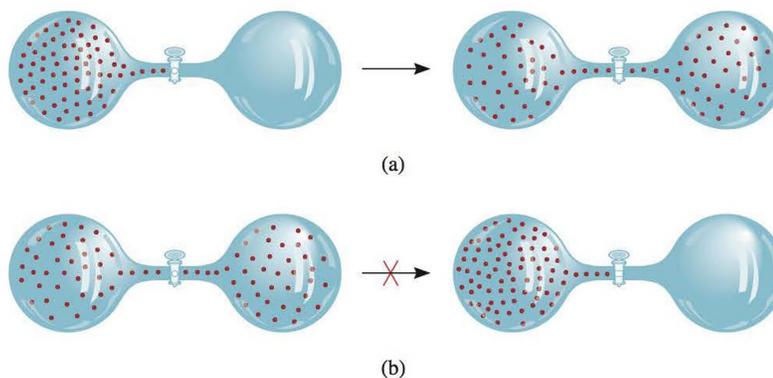
- Uma queda de água sempre corre encosta abaixo, nunca encosta acima, espontaneamente.
- Um torrão de açúcar dissolve-se espontaneamente em uma xícara de café, mas o açúcar dissolvido não reaparece espontaneamente na forma original.
- A água solidifica espontaneamente abaixo de 0°C e o gelo funde espontaneamente acima de 0°C (a 1 atm).
- O calor flui de um objeto mais quente para outro mais frio, mas o inverso nunca acontece espontaneamente.
- A expansão de um gás para dentro de um balão sob vácuo é um processo espontâneo [Figura 17.1(a)]. O processo inverso, isto é, a acumulação de todas as moléculas em um único balão, não é espontâneo [Figura 17.1(b)].
- Um pedaço de sódio metálico reage violentamente com a água para formar hidróxido de sódio e hidrogênio gasoso. No entanto, o hidrogênio gasoso não reage com o hidróxido de sódio para formar água e sódio.
- O ferro exposto à água e ao oxigênio forma ferrugem, mas a ferrugem não se transforma espontaneamente em ferro.

Uma reação espontânea não significa necessariamente uma reação instantânea.



Um processo espontâneo e um não espontâneo.
© Harry Bliss. Publicado originalmente na New Yorker Magazine.

Figura 17.1 (a) Um processo espontâneo. Depois de a válvula ser aberta, as moléculas distribuem-se uniformemente entre os dois balões. (b) Um processo não espontâneo. Depois de a válvula ser aberta, as moléculas reúnem-se preferencialmente em um dos balões.

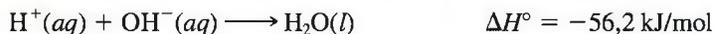


Estes exemplos mostram que processos que acontecem espontaneamente em uma direção não podem, sob às mesmas condições, ocorrer espontaneamente na direção oposta.

Se supusermos que um processo espontâneo ocorre de modo a diminuir a energia de um sistema, podemos explicar por que uma bola rola ladeira abaixo e por que as molas de um relógio se desenrolam. De modo semelhante, inúmeras reações químicas exotérmicas são espontâneas. Um exemplo é a combustão do metano:



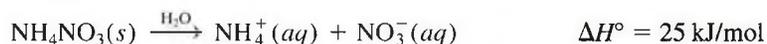
Outro exemplo é a reação de neutralização ácido-base:



Mas considere uma transição sólido-líquido tal como



Neste caso, falha a suposição de que um processo espontâneo sempre diminui a energia de um sistema. A experiência diz que o gelo funde espontaneamente acima de 0°C mesmo que o processo seja endotérmico. Outro exemplo que contradiz a nossa suposição é a dissolução do nitrato de amônio em água:



Este processo é espontâneo e, no entanto, também é endotérmico. A decomposição do óxido de mercúrio (II) é uma reação endotérmica não espontânea à temperatura ambiente, mas torna-se espontânea quando se aumenta a temperatura:



A partir de um estudo dos exemplos mencionados e de muitos outros casos, chegamos à seguinte conclusão: a exotermicidade favorece a espontaneidade de uma reação, mas não a garante. Assim como é possível para uma reação endotérmica ser espontânea, também é possível uma reação exotérmica ser não espontânea. Em outras palavras, não podemos concluir se uma reação química ocorrerá ou não espontaneamente considerando apenas as variações da energia do sistema. Para fazer este tipo de previsão, precisamos de outra grandeza termodinâmica: a *entropia*.



O HgO decompõe-se em Hg e O_2 quando é aquecido.

17.3 Entropia

De modo a prever a espontaneidade de um processo, devemos introduzir uma nova quantidade termodinâmica, chamada de entropia. A *entropia* (S) é muitas vezes descrita como *a medida do espalhamento ou da dispersão da energia de um*

Devido à barreira de energia de ativação, é necessário fornecer energia para iniciar esta reação.

sistema entre as várias maneiras que o sistema pode utilizar para conter energia. Quanto maior for a dispersão, maior será a entropia. A maioria dos processos é acompanhada por uma alteração da entropia. Um copo com água quente tem uma determinada quantidade de entropia devido à dispersão de energia entre os vários estados de energia das moléculas da água (por exemplo, estados de energia associados ao movimento translacional, rotacional e vibratório das moléculas de água). Se a água for deixada repousando sobre uma mesa, ela perde calor para a vizinhança mais fria. Conseqüentemente, há um aumento geral da entropia por causa da dispersão de energia por muitos estados de energia das moléculas de ar.

Como outro exemplo, considere a situação representada na Figura 17.1. Antes de a válvula ser aberta, o sistema possui uma determinada quantidade de entropia. Quando se abre a válvula, as moléculas de gás passam a ter acesso ao volume combinado de ambos os balões. O aumento do volume para a movimentação resulta em uma diminuição da diferença entre os níveis de energia translacional das moléculas. Por conseguinte, a entropia do sistema aumenta porque o espaço reduzido entre os níveis de energia provoca uma maior dispersão entre os níveis de energia.

A análise da mecânica quântica mostra que o espaçamento entre os níveis de energia translacional é inversamente proporcional ao volume do recipiente e à massa das moléculas.

Microestados e entropia

Antes de apresentar a segunda lei da termodinâmica, que relaciona a alteração de entropia (aumento) com os processos espontâneos, precisamos de uma definição apropriada de entropia. Logo, vamos considerar um sistema simples de quatro moléculas distribuídas entre dois compartimentos iguais, conforme mostrado na Figura 17.2. Há apenas uma combinação para ter todas as moléculas no compartimento da esquerda, quatro combinações para ter três moléculas no compartimento da esquerda e uma no compartimento da direita, e seis combinações para ter duas moléculas em cada um dos dois compartimentos. As 11 combinações possíveis para colocar as moléculas são chamadas de estados microscópicos, ou microestados, e cada conjunto de microestados semelhantes é chamado de distribuição¹. Como podemos ver, a distribuição III é a mais provável porque há seis

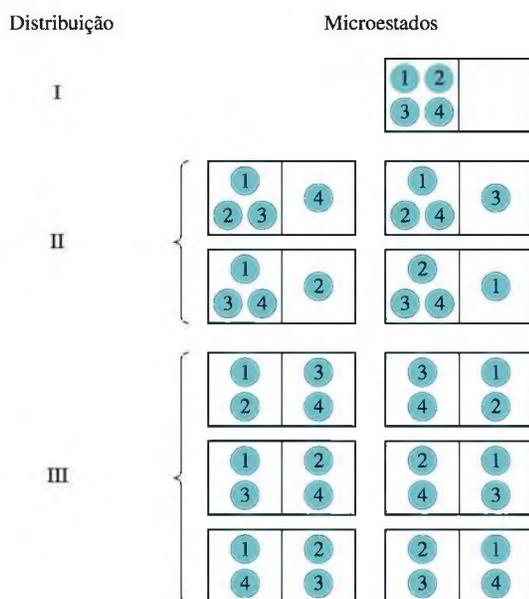


Figura 17.2 Algumas combinações possíveis para colocar quatro moléculas em dois compartimentos iguais. A distribuição I pode ser realizada apenas por uma única combinação (as quatro moléculas no compartimento da esquerda) e tem um microestado. A distribuição II pode ser realizada por quatro combinações e tem quatro microestados. A distribuição III pode ser efetuada por seis combinações e tem seis microestados.

¹ Na realidade, há ainda outras distribuições possíveis para colocar as quatro moléculas nos dois compartimentos. Podemos ter todas as moléculas no compartimento da direita (uma combinação) e três moléculas no compartimento da direita e uma no compartimento da esquerda (quatro combinações). No entanto, as distribuições representadas na Figura 17.2 são suficientes para a nossa discussão.



Em Viena, na Áustria, na lápide de Ludwig Boltzmann, está gravada a sua famosa equação. “log” representa “log_e”, que é o logaritmo natural ou ln.

microestados ou seis combinações diferentes para realizá-la e a distribuição I é a menos provável porque tem um microestado e, portanto, há apenas uma combinação que a realiza. Com base nesta análise, concluímos que a probabilidade de ocorrência de uma dada distribuição (estado) depende do número de combinações (microestados) pelo qual a distribuição pode ser feita. À medida que o número de moléculas se aproxima da escala macroscópica, não é difícil ver que elas se distribuirão igualmente entre os dois compartimentos porque esta distribuição tem muito mais microestados do que todas as outras distribuições possíveis.

Em 1868, Boltzmann mostrou que a entropia de um sistema está relacionada com o logaritmo natural do número de microestados (W):

$$S = k \ln W \quad (17.1)$$

em que k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K). Assim, quanto maior for W , maior será a entropia do sistema. A entropia é uma função de estado, tal como a entalpia (ver Seção 6.3). Considere um determinado processo em um sistema. A variação de entropia do processo, ΔS , é

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (17.2)$$

onde S_i e S_f são, respectivamente, as entropias dos estados inicial e final do sistema. Da Equação (17.1), podemos escrever

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W_f - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_f}{W_i} \end{aligned} \quad (17.3)$$

onde W_i e W_f são os números de microestados correspondentes nos estados inicial e final. Assim, se $W_f > W_i$, $\Delta S > 0$ e a entropia do sistema aumenta.

Revisão de conceitos

Consulte a nota de rodapé na página 781 e desenhe as distribuições que faltam na Figura 17.2.

Variações de entropia

Descrevemos anteriormente o aumento da entropia de um sistema como o resultado do aumento da dispersão de energia. Há uma relação entre a descrição qualitativa da entropia em termos de dispersão de energia e da definição quantitativa de entropia em termos de microestados dada pela Equação (17.1). Concluímos que:

- Um sistema com menos microestados (W menor) pelos quais pode dispersar a sua energia (dispersão reduzida) tem uma entropia mais baixa.
- Um sistema com mais microestados (W maior) pelos quais pode dispersar a sua energia (dispersão grande) tem uma entropia mais alta.

A seguir vamos estudar vários processos que levam à mudança da entropia de um sistema em termos da alteração do número de microestados do sistema.

Considere as situações descritas na Figura 17.3. Os átomos ou moléculas em um sólido estão confinados a posições fixas e o número de microestados é pequeno. Após a fusão, estes átomos ou moléculas podem ocupar muito mais posições, visto que se afastam dos pontos da rede cristalina. Consequentemente, o número de microestados aumenta porque agora as partículas têm muito mais combinações acessíveis. Por conseguinte, prevemos que esta transição de fase

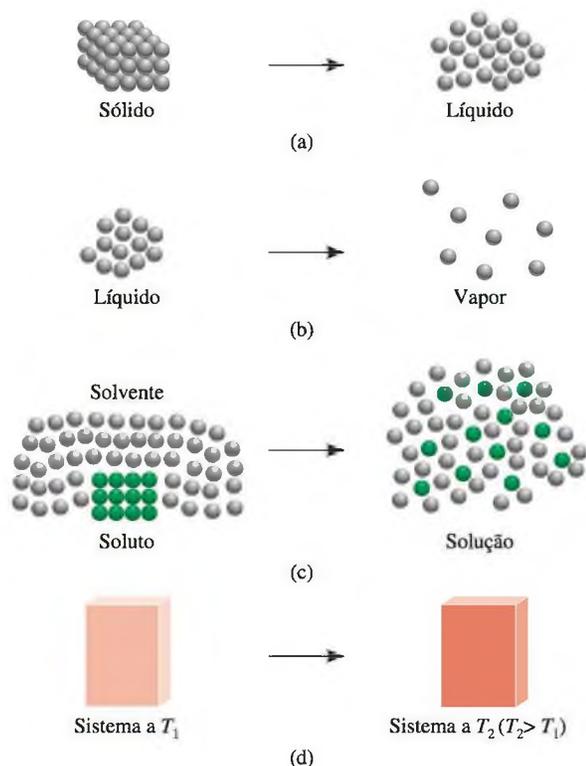
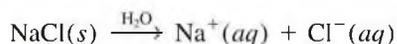


Figura 17.3 Processos que conduzem a um aumento de entropia do sistema: (a) fusão: $S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$; (b) vaporização: $S_{\text{vapor}} > S_{\text{líquido}}$; (c) dissolução: $S_{\text{sol}} > S_{\text{soluto}}$; (d) aquecimento $S_{T_2} > S_{T_1}$.

“ordem \longrightarrow desordem” resulta em um aumento de entropia porque o número de microestados aumentou. De modo semelhante, prevemos que o processo de vaporização também levará a um aumento da entropia do sistema. Contudo, o aumento será consideravelmente maior do que aquele para a fusão, porque as moléculas em fase gasosa ocupam muito mais espaço, logo, há muito mais microestados do que na fase líquida. O processo de dissolução normalmente conduz a um aumento de entropia. Quando um cristal de açúcar se dissolve em água, a estrutura do sólido altamente ordenada e parte da estrutura ordenada da água são destruídas. Assim, a solução tem um número maior de microestados do que o soluto e o solvente puros. Quando um sólido iônico, como o NaCl, se dissolve em água, há duas contribuições para o aumento de entropia: o processo de dissolução (a mistura do soluto com o solvente) e a dissociação do composto em íons:



Mais partículas conduzem a um número maior de microestados. No entanto, também devemos considerar a hidratação, a qual torna as moléculas de água mais ordenadas em torno dos íons. Este processo diminui a entropia porque reduz o número de microestados das moléculas do solvente. Para íons pequenos com cargas elevadas, como Al^{3+} e Fe^{3+} , a diminuição de entropia devido à hidratação pode ultrapassar o aumento de entropia devido à mistura e dissociação, de modo que a variação global de entropia pode realmente ser negativa. O aquecimento também aumenta a entropia de um sistema. Além do movimento translacional, as moléculas também podem executar movimentos rotacionais e movimentos vibracionais (Figura 17.14). À medida que a temperatura aumenta, as energias associadas a todos os tipos de movimento molecular aumentam. Este aumento de energia é distribuído ou disperso entre os níveis de energia quantizados. Consequentemente, a temperaturas elevadas, mais microestados estarão acessíveis; logo, a entropia de um sistema sempre aumenta com um aumento de temperatura.

Figura 17.4 (a) Movimento vibracional de uma molécula de água. Os átomos são deslocados como mostram as setas e depois invertem as suas direções para completar um ciclo de vibração. (b) Movimento rotacional de uma molécula de água em torno de um eixo do átomo de oxigênio. As moléculas também podem vibrar e rodar de outras formas.

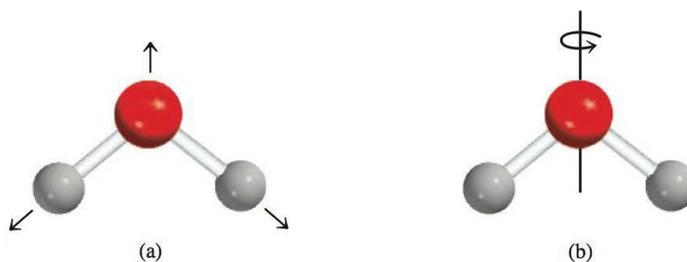


Tabela 17.1 Valores de entropia padrão (S°) para algumas substâncias a 25°C

Substância	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69,9
H ₂ O(g)	188,7
Br ₂ (l)	152,3
Br ₂ (g)	245,3
I ₂ (s)	116,7
I ₂ (g)	260,6
C (diamante)	2,4
C (grafite)	5,69
CH ₄ (metano)	186,2
C ₂ H ₆ (etano)	229,5
He(g)	126,1
Ne(g)	146,2

O movimento de um átomo em torno do seu próprio (spinning) eixo não constitui um movimento de rotação porque não desloca a posição do núcleo.

Entropia padrão

A Equação (17.1) fornece uma interpretação molecular útil da entropia. No entanto, ela não é normalmente utilizada para calcular a entropia de um sistema porque é difícil determinar o número de microestados de um sistema macroscópico contendo muitas moléculas. Em vez disso, a entropia é obtida por métodos calorimétricos. De fato, como veremos em seguida, é possível determinar o valor absoluto da entropia de uma substância, chamada de entropia absoluta, o que não conseguimos fazer para a energia ou entalpia. A *entropia padrão* é a entropia absoluta de uma substância a 1 atm e geralmente a 25°C. (Lembre-se de que um estado padrão se refere apenas a 1 atm. A razão de especificar 25°C é que muitos processos são realizados à temperatura ambiente.) A Tabela 17.1 lista as entropias padrão de alguns elementos e compostos; o Apêndice 3 fornece uma lista mais extensa.² As unidades de entropia são J/K ou J/K · mol para 1 mol de substância. Usamos joules em vez de kilojoules porque os valores da entropia costumam ser bastante pequenos. As entropias dos elementos e compostos são todas positivas (isto é, $S^\circ > 0$). Em contrapartida, a entalpia padrão de formação (ΔH_f°) dos elementos é arbitrariamente considerada igual a zero e para os compostos pode ser positiva ou negativa.

Na Tabela 17.1, vemos que a entropia padrão do vapor de água é maior do que a da água líquida. De modo semelhante, o vapor de bromo tem uma entropia padrão mais elevada do que o bromo líquido, e o vapor de iodo tem uma entropia padrão maior do que o iodo sólido. Para substâncias diferentes na mesma fase, a complexidade molecular determina aquelas que têm entropias maiores. Tanto o diamante como a grafite são sólidos, mas o diamante tem uma estrutura mais ordenada, de modo que o número de microestados é menor (ver Figura 11.28). Logo, o diamante tem uma entropia padrão menor do que a grafite. Considere os gases naturais metano e etano. O etano tem uma estrutura mais complexa e, portanto, mais modos de movimentos moleculares, o que também aumenta seus microestados. Assim, o etano tem uma entropia padrão maior do que o metano. O hélio e o neônio são ambos gases monoatômicos, os quais não podem executar movimentos rotacionais ou vibracionais, mas o neônio tem uma entropia padrão maior do que o hélio porque a sua massa molar é maior. Os átomos mais pesados têm níveis de energia menos espaçados, portanto, há uma maior dispersão dos átomos pelos níveis. Consequentemente, há mais microestados associados a estes átomos.

² Como a entropia de um íon individual não pode ser estudada experimentalmente, os químicos atribuíram arbitrariamente o valor zero para a entropia do íon de hidrogênio em solução. Com base nesta escala, pode-se então determinar a entropia do íon cloreto (a partir de medições do HCl) que, por sua vez, permite a determinação da entropia do íon de sódio (a partir de medições do NaCl), e assim por diante. A partir dos valores do Apêndice 3, você vai reparar que alguns íons têm valores positivos de entropia, enquanto outros têm valores negativos. Os sinais são determinados pelo grau de hidratação em relação ao íon hidrogênio. Se um íon tiver um grau de hidratação maior do que o íon hidrogênio, então a entropia do íon tem um valor negativo. O oposto vale para os íons com entropias positivas.

Exemplo 17.1

Calcule se a variação de entropia é maior ou menor do que zero para cada um dos seguintes processos: (a) congelamento do etanol, (b) evaporação do bromo líquido à temperatura ambiente, (c) dissolução da glicose em água, (d) resfriamento do nitrogênio gasoso de 80°C para 20°C.

Estratégia Para determinar a variação de entropia para cada caso, verificamos se o número de microestados do sistema aumenta ou diminui. O sinal de ΔS será positivo se houver um aumento do número de microestados e negativo se o número de microestados diminuir.

- Resolução**
- (a) Após o congelamento, as moléculas de etanol são mantidas em posições fixas. Esta transição de fase reduz o número de microestados e, portanto, a entropia diminui; isto é, $\Delta S < 0$.
- (b) A evaporação do bromo aumenta o número de microestados porque as moléculas de Br_2 podem ocupar muito mais posições no espaço circundante. Assim, $\Delta S > 0$.
- (c) A glicose é um não eletrólito. O processo de dissolução conduz a uma dispersão maior da matéria devido à mistura das moléculas de glicose e água, portanto, esperamos que $\Delta S > 0$.
- (d) O processo de resfriamento diminui vários movimentos moleculares, o que leva a uma diminuição do número de microestados, assim, $\Delta S < 0$.

Exercício Determine como varia a entropia de um sistema para cada um dos seguintes processos: (a) condensação do vapor de água, (b) formação de cristais de sacarose a partir de uma solução supersaturada, (c) aquecimento do hidrogênio gasoso de 60°C para 80°C, e (d) sublimação do gelo seco.



O bromo é um líquido fumegante à temperatura ambiente.

Problema semelhante: 17.5.

17.4 A segunda lei da termodinâmica

A conexão entre entropia e espontaneidade de uma reação é expressa pela **segunda lei da termodinâmica**: *a entropia do universo aumenta em um processo espontâneo e mantém-se invariável em um processo de equilíbrio*. Uma vez que o universo é constituído pelo sistema e por sua vizinhança, a variação de entropia do universo (ΔS_{univ}) para qualquer processo é a soma das variações de entropia do sistema (ΔS_{sis}) e da sua vizinhança (ΔS_{viz}). Matematicamente, expressamos a segunda lei da termodinâmica do seguinte modo:

$$\text{Para um processo espontâneo: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0 \quad (17.4)$$

$$\text{Para um processo de equilíbrio: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0 \quad (17.5)$$

Para um processo espontâneo, a segunda lei diz que ΔS_{univ} tem de ser maior do que zero, mas não coloca qualquer restrição nos valores de ΔS_{sis} ou ΔS_{viz} . Assim, é possível que ΔS_{sis} ou ΔS_{viz} seja negativo, desde que a soma destas duas quantidades seja maior do que zero. Para um processo de equilíbrio, ΔS_{univ} é zero. Neste caso, ΔS_{sis} e ΔS_{viz} têm de ser iguais em valor absoluto, mas de sinais opostos. E se para algum processo hipotético determinarmos que ΔS_{univ} é negativo? O significado disso é que o processo não é espontâneo na direção descrita. Pelo contrário, é espontâneo na direção *oposta*.

Variações de entropia no sistema

Para calcular ΔS_{univ} , precisamos saber ΔS_{sis} e ΔS_{viz} . Consideremos primeiro ΔS_{sis} . Suponhamos que o sistema é representado pela seguinte reação:



O simples ato de falar acerca da entropia aumenta o seu valor no universo.

Como no caso da entalpia de uma reação [ver Equação (6.18)], a **entropia padrão de reação** $\Delta S_{\text{reac}}^{\circ}$ é dada pela *diferença entre as entropias padrão dos produtos e dos reagentes*:

$$\Delta S_{\text{reac}}^{\circ} = [cS^{\circ}(\text{C}) + dS^{\circ}(\text{D})] - [aS^{\circ}(\text{A}) + bS^{\circ}(\text{B})] \quad (17.6)$$

ou, em geral, utilizando Σ para representar o somatório e m e n para os coeficientes estequiométricos na reação:

$$\Delta S_{\text{reac}}^{\circ} = \Sigma nS^{\circ}(\text{produtos}) - \Sigma mS^{\circ}(\text{reagentes}) \quad (17.7)$$

Os valores de entropia padrão de inúmeros compostos foram medidos em $\text{J/K} \cdot \text{mol}$. Para calcular $\Delta S_{\text{reac}}^{\circ}$ (que é $\Delta S_{\text{sis}}^{\circ}$), consultamos os seus valores no Apêndice 3 e procedemos de acordo com o Exemplo 17.2.

Exemplo 17.2

A partir dos valores de entropia padrão no Apêndice 3, calcule as variações de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C .

- (a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 (b) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
 (c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$

Estratégia Para calcular a entropia padrão de uma reação, consideramos os valores das entropias padrão dos reagentes e produtos no Apêndice 3 e aplicamos a Equação (17.7). Como no caso da entalpia de reação [ver Equação (6.18)], os coeficientes estequiométricos não têm unidades, portanto, $\Delta S_{\text{reac}}^{\circ}$ é expresso em $\text{J/K} \cdot \text{mol}$.

Resolução

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \Delta S_{\text{reac}}^{\circ} &= [S^{\circ}(\text{CaO}) + S^{\circ}(\text{CO}_2)] - [S^{\circ}(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(39,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Assim, quando 1 mol de CaCO_3 se decompõe para formar 1 mol de CaO e 1 mol de CO_2 gasoso, há um aumento de entropia igual a $160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad \Delta S_{\text{reac}}^{\circ} &= [2S^{\circ}(\text{NH}_3)] - [S^{\circ}(\text{N}_2) + 3S^{\circ}(\text{H}_2)] \\ &= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Este resultado mostra que quando 1 mol de nitrogênio gasoso reage com 3 mols de hidrogênio gasoso para formar 2 mols de amônia gasosa, há uma diminuição de entropia igual a $-199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad \Delta S_{\text{reac}}^{\circ} &= [2S^{\circ}(\text{HCl})] - [S^{\circ}(\text{H}_2) + S^{\circ}(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Assim, a formação de 2 mols de HCl gasoso a partir de 1 mol de H_2 gasoso e 1 mol de Cl_2 gasoso resulta em um pequeno aumento de entropia igual a $20 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

Comentário Os valores de $\Delta S_{\text{reac}}^{\circ}$ aplicam-se todos ao sistema.

Exercício Calcule a variação de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C :

- (a) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$
 (b) $3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
 (c) $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Os resultados do Exemplo 17.2 são consistentes com os observados para muitas outras reações. Quando considerados em conjunto, eles sustentam as seguintes regras:

- Se uma reação produz mais moléculas de gás do que consome [Exemplo 17.2(a)], ΔS° é positivo.
- Se o número total de moléculas de gás diminui [Exemplo 17.2(b)], ΔS° é negativo.
- Se não há uma variação global do número de moléculas de gás [Exemplo 17.2(c)], então ΔS° pode ser positivo ou negativo, mas será relativamente pequeno em termos numéricos.

Omitiu-se o índice "reac" para simplificar.

Estas conclusões fazem sentido, dado que os gases têm invariavelmente uma entropia maior do que os líquidos e sólidos. Para reações envolvendo apenas líquidos e sólidos, é mais difícil prever o sinal de ΔS° , mas em muitos desses casos um aumento do número total de moléculas e/ou íons é acompanhado por um aumento de entropia.

O Exemplo 17.3 mostra como o conhecimento da natureza dos reagentes e produtos permite prever as variações de entropia.

Exemplo 17.3

Preveja se a variação de entropia do sistema em cada uma das seguintes reações é positiva ou negativa:

- (a) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 (b) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
 (c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$

Estratégia Pede-se para prever, não calcular, o sinal da variação de entropia nas reações. Os fatores que conduzem a um aumento de entropia são: (1) a transição de uma fase condensada para uma fase de vapor e (2) uma reação que produza mais moléculas de produtos do que moléculas de reagentes na mesma fase. Também é importante comparar a complexidade relativa das moléculas dos reagentes e produtos. Em geral, quanto mais complexa for a estrutura molecular, maior será a entropia do composto.

- Resolução** (a) Duas moléculas de reagente combinam-se para formar uma molécula de produto. Ainda que H_2O seja uma molécula mais complexa do que H_2 e O_2 , como efetivamente há uma molécula a menos e gases são convertidos em líquido, esses eventos garantem que o número de microestados diminua, logo, ΔS° é negativo.
 (b) Um sólido é convertido em dois produtos gasosos. Portanto, ΔS° é positivo.
 (c) O mesmo número de moléculas está envolvido nos reagentes e produtos. Além disso, todas as moléculas são diatômicas, portanto, de complexidade semelhante. Assim, não podemos prever o sinal de ΔS° , mas sabemos que as variações devem ser pequenas em valor absoluto.

Problemas semelhantes: 17.13, 17.14.

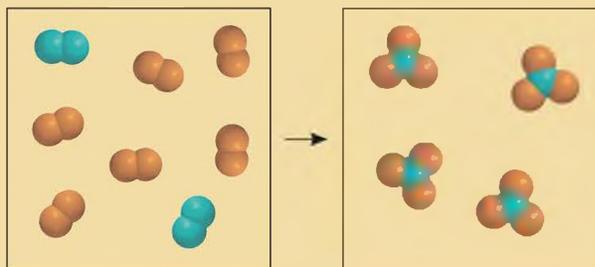
Exercício Discuta qualitativamente o sinal esperado para a variação de entropia em cada um dos seguintes processos:

- (a) $\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{I}(\text{g})$
 (b) $2\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{ZnO}(\text{s})$
 (c) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g})$

Revisão de conceitos

Considere a reação na fase gasosa de A_2 (azul) e de B_2 (laranja) para formar AB_3 .

- (a) Escreva a equação balanceada da reação.
 (b) Qual é o sinal do ΔS da reação?

**Variações de entropia na vizinhança do sistema**

A seguir vamos ver como ΔS_{viz} é calculada. Quando o sistema realiza um processo exotérmico, o calor transferido para a vizinhança do sistema acentua os movimentos das moléculas da vizinhança. Assim, há um aumento do número de microestados e a entropia da vizinhança aumenta. Inversamente, um processo endotérmico no sistema absorve calor da vizinhança e, portanto, a entropia desta diminui porque os movimentos moleculares se tornam menos acentuados (Figura 17.5). Para processos à pressão constante, a variação de calor é igual à variação de entalpia do sistema, ΔH_{sis} . Por conseguinte, a variação de entropia da vizinhança, ΔS_{viz} , é proporcional a ΔH_{sis} :

$$\Delta S_{\text{viz}} \propto -\Delta H_{\text{sis}}$$

O sinal negativo é utilizado porque se o processo for exotérmico, ΔH_{sis} é negativo e ΔS_{viz} é uma quantidade positiva, indicando um aumento de entropia. Por outro lado, para um processo endotérmico, ΔH_{sis} é positivo e o sinal negativo assegura que a entropia da vizinhança diminui.

A variação de entropia para uma dada quantidade de calor absorvida também depende da temperatura. Se a temperatura da vizinhança for elevada, as

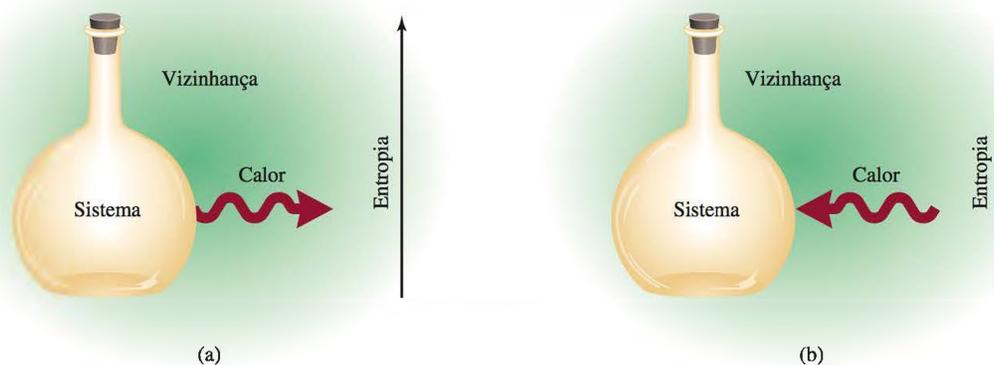
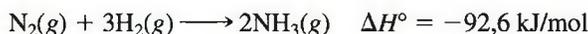


Figura 17.5 (a) Um processo exotérmico transfere calor do sistema para a vizinhança e resulta em um aumento de entropia da vizinhança. (b) Um processo endotérmico absorve calor da vizinhança provocando uma diminuição de entropia da vizinhança.

moléculas já são bastante energéticas. Assim, a absorção de calor pela vizinhança, devido a um processo exotérmico no sistema, terá um impacto relativamente pequeno no movimento molecular e no aumento resultante da entropia da vizinhança. No entanto, se a temperatura da vizinhança for baixa, então a adição da mesma quantidade de calor causará um aumento mais drástico dos movimentos moleculares e então um aumento de entropia maior. Como analogia, alguém tossindo em um restaurante movimentado não incomodará demasiado as pessoas, mas alguém tossindo em uma biblioteca incomodará definitivamente muita gente. A partir da relação inversa entre ΔS_{viz} e a temperatura T (em kelvin) – isto é, quanto maior for a temperatura, menor será ΔS_{viz} e vice-versa – podemos reescrever a relação anterior como

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \quad (17.8)$$

Apliquemos o procedimento para calcular ΔS_{sis} e ΔS_{viz} na síntese da amônia e verificar se a reação é espontânea a 25°C:



Do Exemplo 17.2(b), temos que $\Delta S_{\text{sis}} = -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, e substituindo ΔH_{sis} ($-92,6 \text{ kJ/mol}$) na Equação (17.8), obtemos

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{-(-92,6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

A variação de entropia do universo é

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Visto que ΔS_{univ} é positiva, prevemos que a reação é espontânea a 25°C. É importante enfatizar que o fato de a reação ser espontânea não significa que ela ocorrerá a uma velocidade observável. A síntese da amônia é, de fato, extremamente lenta à temperatura ambiente. A termodinâmica pode indicar se uma reação será espontânea ou não sob condições específicas, mas não com que rapidez ela ocorrerá. As velocidades das reações são o objeto da cinética química (ver Capítulo 13).

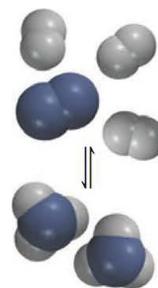
A terceira lei da termodinâmica e entropia absoluta

Finalmente, é apropriado considerar sucintamente a *terceira lei da termodinâmica* em relação à determinação de valores de entropia. Até agora relacionamos a entropia com o número de microestados – quanto maior for o número de microestados de um sistema, maior será a entropia do sistema. Considere uma substância perfeitamente cristalina no zero absoluto (0 K). Nestas condições, o movimento molecular é mantido em um mínimo e o número de microestados (W) é igual a um (há apenas um modo de colocar os átomos ou as moléculas para formar um cristal perfeito). A partir da Equação (17.1), escrevemos

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0 \end{aligned}$$

De acordo com a *terceira lei da termodinâmica*, a entropia de uma substância perfeitamente cristalina é zero à temperatura de zero absoluto. A liberdade dos movimentos moleculares, e também o número de microestados, aumentam à medida que a temperatura aumenta. Assim, a entropia de qualquer substância

Esta equação, que pode ser derivada das leis da termodinâmica, supõe que o sistema e a vizinhança estão ambos à temperatura T .



Síntese do NH_3 a partir de N_2 e H_2 .

a uma temperatura acima de 0 K é maior do que zero. Note também que se um cristal é impuro ou se tem defeitos, a sua entropia é maior do que zero mesmo a 0 K, porque ele não será perfeitamente ordenado e o número de microestados será maior do que um.

O aspecto importante acerca da terceira lei da termodinâmica é que ela permite determinar as entropias *absolutas* das substâncias. Sabendo que a entropia de uma substância cristalina pura é zero a 0 K, podemos medir o aumento de entropia quando a substância for aquecida de 0 K até, digamos, 298 K. A variação de entropia é dada por

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f\end{aligned}$$

O aumento de entropia pode ser calculado a partir da variação de temperatura e da capacidade calorífica da substância, mais as variações devidas a quaisquer transições de fase.

porque S_i é zero. A entropia de uma substância a 298 K, então, é dada por ΔS ou S_f , a qual se designa por entropia absoluta porque este é o valor *verdadeiro* e não um valor derivado utilizando alguma referência arbitrária, como no caso da entalpia padrão de formação. Assim, os valores de entropia mencionados até aqui e os listados no Apêndice 3 são todos entropias absolutas. Visto que as medições são realizadas a 1 atm, referimo-nos normalmente às entropias absolutas como entropias padrão. Em contrapartida, não podemos obter a energia ou entalpia absolutas de uma substância porque o valor zero de energia ou entalpia é indefinido. A Figura 17.6 mostra a variação (aumento) de entropia de uma substância com a temperatura. No zero absoluto, ela tem o valor zero de entropia (supondo que é uma substância perfeitamente cristalina). À medida que é aquecida, a sua entropia aumenta gradualmente porque a agitação molecular é maior. No ponto de fusão, há um aumento considerável de entropia com a formação do estado líquido. Continuando o aquecimento, a entropia do líquido aumenta novamente devido à acentuação dos movimentos moleculares. No ponto de ebulição, há um grande aumento de entropia causado pela transição líquido-vapor. Acima desta temperatura, a entropia do gás continua a aumentar com a subida de temperatura.

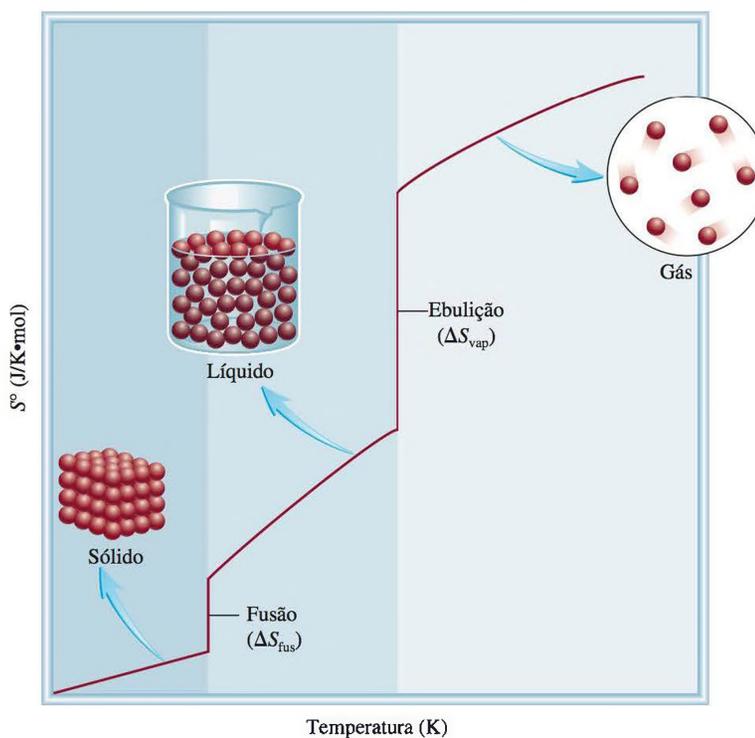


Figura 17.6 Aumento de entropia de uma substância à medida que a temperatura sobe a partir de zero absoluto.

17.5 Energia livre de Gibbs

A segunda lei da termodinâmica diz que uma reação espontânea aumenta a entropia do universo; isto é, $\Delta S_{\text{univ}} > 0$. No entanto, de modo a determinar o sinal de ΔS_{univ} para uma reação, precisamos calcular ΔS_{sis} e ΔS_{viz} . Em geral, estamos normalmente interessados apenas no que acontece em um dado sistema e não na sua vizinhança. Logo, se considerarmos somente o sistema e não a sua vizinhança, precisamos de outra função termodinâmica que nos ajude a determinar se uma reação ocorrerá ou não espontaneamente.

A partir da Equação (17.4), sabemos que para um processo espontâneo, temos

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$$

Substituindo ΔS_{viz} por $-\Delta H_{\text{sis}}/T$, escrevemos

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T} > 0$$

Multiplicando ambos os membros da igualdade por T , obtemos

$$T\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta H_{\text{sis}} + T\Delta S_{\text{sis}} > 0$$

Agora, temos um critério para uma reação espontânea que é expresso apenas em termos das propriedades do sistema (ΔH_{sis} e ΔS_{sis}). Podemos rearranjar a equação anterior multiplicando ambos os membros por -1 e substituindo o sinal $>$ pelo sinal $<$:

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} < 0$$

Esta equação indica que um processo que se realiza à pressão constante e à temperatura T é espontâneo se as variações de entalpia e entropia do sistema forem tais que $\Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$ é menor do que zero.

De modo a expressar a espontaneidade de uma reação mais diretamente, introduzimos uma nova função termodinâmica, chamada de **energia livre de Gibbs**³ (G), **energia de Gibbs** ou simplesmente **energia livre**:

$$G = H - TS \quad (17.9)$$

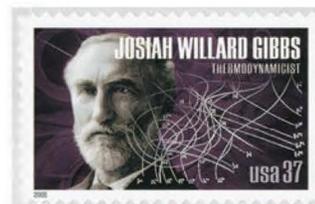
Todas as grandezas na Equação (17.9) pertencem ao sistema, e T é a temperatura do sistema. Note que G tem unidades de energia (H e TS têm ambas unidades de energia) e, tal como H e S , G é uma função de estado.

A variação de energia de Gibbs (ΔG) de um sistema à *temperatura constante* é

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17.10)$$

Neste contexto, a energia de Gibbs é a **energia disponível para produzir trabalho**. Assim, se uma dada reação for acompanhada por uma liberação de energia utilizável (isto é, se ΔG for negativo), este fato por si só garante que a reação é espontânea e não há necessidade de se preocupar com o que sucede no resto do universo.

A variação do sinal de desigualdade quando multiplicamos a equação por -1 deve-se ao fato de $1 > 0$ e $-1 < 0$.



Um selo comemorativo de 2005 em homenagem a Gibbs.

A palavra "livre" no termo "energia livre" não significa "sem custo".

³ Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico americano. Um dos fundadores da termodinâmica, Gibbs era um indivíduo modesto e reservado que passou quase toda a sua vida profissional na Universidade de Yale. Por ter publicado a maior parte dos seus trabalhos em revistas pouco conhecidas, Gibbs nunca ganhou a notoriedade que o seu contemporâneo e admirador James Maxwell teve. Mesmo hoje, poucas pessoas fora das áreas da química e da física ouviram falar dele.



A eficiência das máquinas térmicas

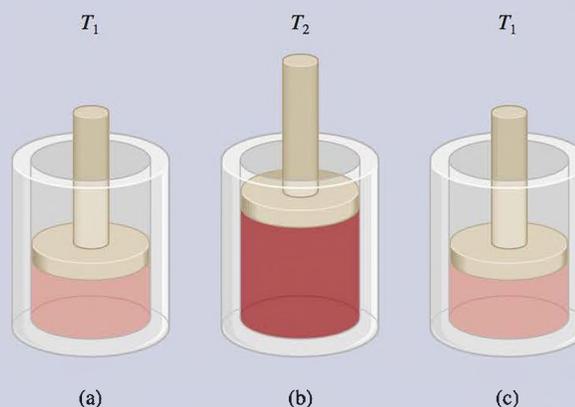
Uma máquina converte energia em trabalho: *uma máquina térmica converte energia térmica em trabalho*. As máquinas térmicas desempenham um papel essencial na nossa sociedade tecnológica, abrangendo desde os motores de automóveis até as turbinas gigantes que propulsionam geradores para a produção de eletricidade. Qualquer que seja o tipo da máquina térmica, o seu nível de eficiência é de grande importância; isto é, para uma dada quantidade de energia térmica, que quantidade útil de trabalho pode ser fornecida pela máquina? A segunda lei da termodinâmica ajuda a responder a esta questão.

A figura mostra uma máquina térmica simples. Um êmbolo, sem peso, está adaptado a um cilindro inicialmente à temperatura T_1 . Em seguida, o cilindro é aquecido até uma temperatura mais elevada T_2 . O gás no cilindro expande-se e empurra o êmbolo. Finalmente, o cilindro é resfriado até T_1 e o sistema retorna ao seu estado inicial. Pela repetição deste ciclo, o movimento de sobe-e-desce do êmbolo pode ser utilizado para produzir trabalho mecânico.

Uma característica única das máquinas térmicas é que o seu funcionamento exige que uma parte da energia, na forma de calor, seja liberada para a vizinhança. Não é possível continuar a produzir trabalho com o êmbolo na posição superior sem que se resfrie o cilindro até T_1 . O processo de resfriamento remove uma parte da energia térmica que de outro modo

seria convertida em trabalho, limitando assim a eficiência das máquinas térmicas.

A figura na página 793 mostra os processos de transferência de calor em uma máquina térmica. Inicialmente, uma certa quantidade de calor flui do reservatório térmico ou fonte



Uma máquina térmica simples. (a) A máquina está inicialmente à temperatura T_1 . (b) Quando aquecida até T_2 , o êmbolo é empurrado para cima devido à expansão do gás. (c) Quando resfriada até T_1 , o êmbolo regressa à sua posição original.

Note que tudo o que fizemos foi organizar a expressão para a variação de entropia do universo e igualar a variação de energia de Gibbs do sistema (ΔG) com $-T\Delta S_{\text{univ}}$, de modo a evidenciar apenas as variações no sistema. Agora podemos resumir as condições para a espontaneidade e equilíbrio à temperatura e pressão constantes em termos de ΔG como segue:

- $\Delta G < 0$ A reação é espontânea no sentido direto.
- $\Delta G > 0$ A reação é não espontânea no sentido direto. A reação no sentido inverso é espontânea.
- $\Delta G = 0$ O sistema está em equilíbrio. Não há variação global das propriedades do sistema.

Tabela 17.2 Convenções para estados padrão

Estado da matéria	Estado padrão
Gás	Pressão de 1 atm
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G_f^\circ = 0$
Solução	Concentração 1 molar

* A forma alotrópica mais estável a 1 atm e 25°C.

Variações de energia livre de Gibbs padrão

A *energia livre de Gibbs padrão de reação* ($\Delta G_{\text{reac}}^\circ$) é a variação de energia de Gibbs quando uma reação ocorre sob condições padrão, isto é, quando os reagentes nos seus estados padrão são convertidos em produtos nos seus estados padrão. A Tabela 17.2 resume as convenções utilizadas pelos químicos para definir os estados padrão de substâncias puras, bem como de soluções. Para calcular $\Delta G_{\text{reac}}^\circ$ partimos da equação



Transferência de calor durante o funcionamento de uma máquina térmica.

quente (à temperatura T_q) para a máquina. À medida que a máquina realiza trabalho, uma parte do calor perde-se para a vizinhança, ou para a fonte fria (à temperatura T_f). Por definição, a eficiência (ou o rendimento) de uma máquina térmica é

$$\text{eficiência} = \frac{\text{trabalho útil produzido}}{\text{energia fornecida}} \times 100\%$$

Uma análise baseada na segunda lei da termodinâmica mostra que a eficiência também pode ser expressa como

$$\begin{aligned} \text{eficiência} &= \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right) \times 100\% \\ &= \frac{T_q - T_f}{T_q} \times 100\% \end{aligned}$$

Assim, a eficiência de uma máquina térmica é dada pela diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria (ambas em kelvin), dividida pela temperatura da fonte quente. Na prática, podemos fazer $(T_q - T_f)$ tão grande quanto possível, mas como T_f não pode ser zero e T_q não pode ser infinito, a eficiência de uma máquina térmica nunca pode ser 100%.

Em uma usina de produção, é utilizado vapor superaquecido a cerca de 560°C (ou 833 K) para mover uma turbina que gera eletricidade. A temperatura da fonte fria é cerca de 38°C (ou 311 K). A eficiência é dada por

$$\begin{aligned} \text{eficiência} &= \frac{833 \text{ K} - 311 \text{ K}}{833 \text{ K}} \times 100\% \\ &= 63\% \end{aligned}$$

Na prática, devido à fricção, às perdas de calor e a outras complicações, a eficiência máxima de uma turbina a vapor é apenas cerca de 40%. Assim, a cada tonelada de carvão utilizada na usina elétrica, 0,40 tonelada gera eletricidade enquanto o resto termina no aquecimento do ambiente!

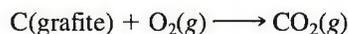
A variação de energia de Gibbs padrão para esta reação é dada por

$$\Delta G_{\text{reac}}^\circ = [c\Delta G_f^\circ(\text{C}) + d\Delta G_f^\circ(\text{D})] - [a\Delta G_f^\circ(\text{A}) + b\Delta G_f^\circ(\text{B})] \quad (17.11)$$

ou, em geral,

$$\Delta S_{\text{reac}}^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reagentes}) \quad (17.12)$$

onde n e m são os coeficientes estequiométricos. O termo ΔG_f° é a **energia livre de Gibbs padrão de formação** de um composto, isto é, a *variação de energia de Gibbs que ocorre quando 1 mol do composto é sintetizado a partir dos seus elementos nos seus estados padrão*. Para a combustão da grafite:



a variação de energia livre de Gibbs padrão [da Equação (17.12)] é:

$$\Delta S_{\text{reac}}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - [\Delta G_f^\circ(\text{C, grafite}) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$$

Como no caso da entalpia padrão de formação (p. 254), definimos a energia livre de Gibbs padrão de formação de qualquer elemento na sua forma alotrópica mais estável a 1 atm e 25°C como zero. Assim

$$\Delta G_f^\circ(\text{C, grafite}) = 0 \quad \text{e} \quad \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) = 0$$

Portanto, a variação de energia de Gibbs padrão para a reação é igual, neste caso, à energia de Gibbs padrão de formação do CO_2 :

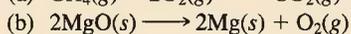
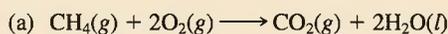
$$\Delta G_{\text{reac}}^{\circ} = \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2)$$

O Apêndice 3 lista os valores de $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}$ para vários compostos.

O Exemplo 17.4 mostra como fazer os cálculos das variações de energia livre de Gibbs padrão.

Exemplo 17.4

Calcule as variações de energia de Gibbs padrão para as seguintes reações a 25°C .



Estratégia Para calcular a variação de energia livre de Gibbs padrão de uma reação, consultamos as energias de Gibbs padrão de formação de reagentes e produtos no Apêndice 3 e aplicamos a Equação (17.12). Note que os coeficientes estequiométricos não têm unidades, portanto, $\Delta G_{\text{reac}}^{\circ}$ é expresso em kJ/mol, e $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}$ para O_2 é igual a zero porque é a forma alotrópica mais estável do oxigênio a 1 atm e 25°C .

Resolução (a) De acordo com a Equação (17.12), escrevemos

$$\Delta G_{\text{reac}}^{\circ} = [\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_4) + 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)]$$

A partir dos dados no Apêndice 3, escrevemos:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reac}}^{\circ} &= [(-394,4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237,2 \text{ kJ/mol})] - \\ & \quad [(-50,8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})] \\ &= -818,0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

(b) A equação é

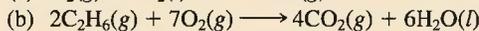
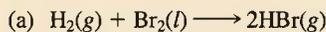
$$\Delta G_{\text{reac}}^{\circ} = [2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{Mg}) + \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)] - [2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{MgO})]$$

A partir dos dados no Apêndice 3, escrevemos

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reac}}^{\circ} &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-569,6 \text{ kJ/mol})] \\ &= 1139 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Problemas semelhantes: 17.17, 17.18.

Exercício Calcule as variações de energia de Gibbs padrão para as seguintes reações a 25°C :



Aplicações da Equação (17.10)

De acordo com a Equação (17.10), precisamos conhecer ambos os valores de ΔH e de ΔS para prever o sinal de ΔG . Um valor negativo de ΔH (uma reação exotérmica) e um valor positivo de ΔS (uma reação que provoca um aumento do número de microestados do sistema) tendem a fazer ΔG negativo, ainda que a temperatura também possa influenciar a *direção* de uma reação espontânea. Os quatro resultados possíveis desta relação são:

- Se ambos os valores de ΔH e ΔS são positivos, então ΔG será negativo apenas quando o termo $T\Delta S$ for maior do que ΔH . Esta condição é satisfeita quando T for elevado.
- Se ΔH é positivo e ΔS é negativo, ΔG será sempre positivo, independentemente do valor da temperatura.

Tabela 17.3 Fatores que afetam o sinal de ΔG na relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Exemplo
+	+	A reação realiza-se espontaneamente a temperaturas elevadas. A temperaturas baixas, a reação é espontânea no sentido inverso.	$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
+	-	ΔG é sempre positivo. A reação é espontânea no sentido inverso para todos os valores de temperatura.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
-	+	ΔG é sempre negativo. A reação realiza-se espontaneamente para todos os valores de temperatura.	$2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
-	-	A reação processa-se espontaneamente a temperaturas baixas. A temperaturas elevadas, a reação inversa torna-se espontânea.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$

- Se ΔH é negativo e ΔS é positivo, então ΔG será sempre negativo, independentemente do valor da temperatura.
- Se ΔH é negativo e ΔS é negativo, então ΔG será negativo apenas quando $T\Delta S$ for menor do que ΔH . Esta condição é satisfeita quando T for baixo.

As temperaturas que tornarão ΔG negativo para o primeiro e último casos dependem dos valores reais de ΔH e ΔS do sistema. A Tabela 17.3 resume os efeitos das possibilidades descritas.

Revisão de conceitos

- Sob que circunstâncias uma reação endotérmica irá progredir espontaneamente?
- Explique por que, em muitas reações nas quais tanto o reagente como o produto estão na fase de solução, ΔH com frequência dá uma boa pista acerca da espontaneidade de de uma reação a 298 K.

Antes de aplicar a variação de energia livre para prever a espontaneidade de reações, é útil distinguir entre ΔG e ΔG° . Suponha que realizamos uma reação em solução com todos os reagentes nos seus estados padrão (isto é, todos com concentração 1 M). Logo que a reação começa, as condições padrão não existem mais para os reagentes ou produtos porque as suas concentrações são diferentes de 1 M. Sob condições de estados não padrão, temos de utilizar o sinal de ΔG em vez do sinal de ΔG° para prever a direção da reação. O sinal de ΔG° , por outro lado, indica se a formação de reagentes ou de produtos é ou não favorecida quando o sistema reacional atingir o equilíbrio. Assim, um valor negativo de ΔG° indica que a reação favorece a formação de produtos, enquanto um valor positivo de ΔG° indica que haverá mais reagentes do que produtos no equilíbrio.

Vamos considerar agora duas aplicações específicas da Equação (17.10).

Temperatura e reações químicas

O óxido de cálcio (CaO), também chamado cal viva, é uma substância inorgânica extremamente valiosa utilizada na fabricação de aço, na produção do metálico cálcio, na indústria do papel, no tratamento de águas e controle da poluição. É preparada pela decomposição da pedra calcária (CaCO_3) em um forno a altas temperaturas:



A reação é reversível, e CaO combina-se prontamente com CO_2 para formar CaCO_3 . A pressão de CO_2 em equilíbrio com CaCO_3 e CaO aumenta com a temperatura. Na preparação industrial de cal viva, o sistema nunca é mantido em equi-

Na Seção 17.6 veremos uma equação que relaciona ΔG° com a constante de equilíbrio K .



A produção de cal viva (CaO) a partir da pedra calcária (CaCO_3) em um forno rotativo.

líbrio; em vez disso, CO_2 é constantemente removido do forno para deslocar o equilíbrio da esquerda para a direita, promovendo a formação de óxido de cálcio.

A informação prática importante para o químico é a temperatura à qual a decomposição do CaCO_3 se torna apreciável (isto é, a temperatura à qual a reação começa a favorecer a formação de produtos). Podemos fazer uma estimativa segura desta temperatura da seguinte maneira. Calculamos primeiro ΔH° e ΔS° para a reação a 25°C , utilizando os valores no Apêndice 3. Para determinar ΔH° , aplicamos a Equação (6.18):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(-635,6 \text{ kJ/mol}) + (-393,5 \text{ kJ/mol})] - (-1206,9 \text{ kJ/mol}) \\ &= 177,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Em seguida, aplicamos a Equação (17.6) para calcular ΔS° :

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - S^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= [(39,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Da Equação (17.10)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

obtemos

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 177,8 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= 130,0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Visto que ΔG° é uma quantidade grande e positiva, concluímos que a formação de produtos não é favorecida pela reação a 25°C (ou 298 K). Na verdade, a pressão de CO_2 é tão baixa à temperatura ambiente que não pode ser medida. A fim de tornar ΔG° negativo, temos de encontrar primeiro a temperatura à qual ΔG° é zero; isto é,

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\begin{aligned}\text{ou } T &= \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \\ &= \frac{(177,8 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \\ &= 1108 \text{ K ou } 835^\circ\text{C}\end{aligned}$$

A uma temperatura mais elevada do que 835°C , ΔG° torna-se negativo, indicando que a reação favorece agora a formação de CaO e CO_2 . Por exemplo, a 840°C , ou 1113 K,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 177,8 \text{ kJ/mol} - (1113 \text{ K})(160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= -0,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Vale a pena mencionar dois aspectos acerca deste cálculo. Primeiro, utilizamos os valores de ΔH° e ΔS° a 25°C para calcular variações que ocorrem a uma temperatura muito mais elevada. Dado que ΔH° e ΔS° dependem ambos da temperatura, esta aproximação não nos dará um valor acurado de ΔG° , mas é suficientemente boa para uma primeira estimativa. Segundo, não devemos pensar que nada acontece abaixo de 835°C , e que a 835°C o CaCO_3 começa subitamente a decompor-se; longe disso. O fato de ΔG° ser positivo a uma tempe-

ratura abaixo de 835°C não significa que CO₂ não seja produzido, mas sim que a pressão do CO₂ formado a essa temperatura será inferior a 1 atm (o seu valor padrão; ver Tabela 17.2). Conforme a Figura 17.7 mostra, a pressão de CO₂ primeiro aumenta muito devagar com a temperatura; ela torna-se facilmente mensurável acima de 700°C. A importância de 835°C é que se trata da temperatura à qual a pressão de equilíbrio de CO₂ atinge o valor de 1 atm. Acima de 835°C, a pressão de equilíbrio de CO₂ excede 1 atm.

Transições de fase

À temperatura em que uma transição de fase ocorre (isto é, no ponto de fusão ou no ponto de ebulição), o sistema está em equilíbrio ($\Delta G = 0$), portanto, a Equação (17.10) torna-se

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ 0 &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

ou

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Vamos considerar o equilíbrio gelo-água. Para a transição gelo \longrightarrow água, ΔH é a entalpia molar de fusão (ver Tabela 11.8) e T é o ponto de fusão. A variação de entropia é, portanto,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{gelo} \rightarrow \text{água}} &= \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} \\ &= 22,0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Assim, quando 1 mol de gelo funde a 0°C, há um aumento de entropia de 22,0 J/K · mol. O aumento de entropia é consistente com o aumento de microestados quando se transita do sólido para o líquido. Inversamente, para a transição água \longrightarrow gelo, a diminuição de entropia é dada por

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{água} \rightarrow \text{gelo}} &= \frac{-6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} \\ &= -22,0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Em laboratório, realizamos normalmente variações unidirecionais, isto é, transições do gelo para a água ou da água para o gelo. Podemos calcular a variação de entropia em cada caso utilizando a equação $\Delta S = \Delta H/T$, desde que a temperatura permaneça em 0°C. Podemos aplicar o mesmo procedimento para a transição água \longrightarrow vapor. Neste caso, ΔH é a entalpia de vaporização e T é o ponto de ebulição da água. O Exemplo 17.5 examina as transições de fase do benzeno.

Exemplo 17.5

As entalpias molares de fusão e de vaporização do benzeno são 10,9 kJ/mol e 31,0 kJ/mol, respectivamente. Calcule as variações de entropia para as transições sólido \longrightarrow líquido e líquido \longrightarrow vapor do benzeno. A 1 atm, o benzeno funde a 5,5°C e ferve a 80,1°C.

Estratégia As formas sólida e líquida do benzeno estão em equilíbrio no ponto de fusão, portanto, $\Delta G = 0$. Da Equação (17.10), temos $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ ou $\Delta S = \Delta H/T$. Para calcular a variação de entropia para a transição sólido \longrightarrow líquido do benzeno, escrevemos $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T_f$. ΔH_{fus} é positivo para um processo endotérmico, assim, ΔS_{fus} também é positivo como esperado para uma transição de um sólido para um líquido. O mesmo procedimento se aplica à transição líquido \longrightarrow vapor do benzeno. Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

(Continua)

A constante de equilíbrio desta reação é $K_p = P_{\text{CO}_2}$.

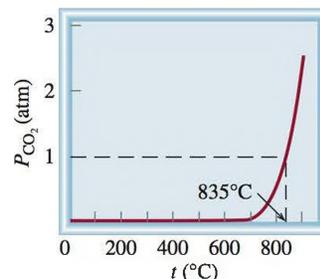


Figura 17.7 Pressão de equilíbrio de CO₂ em função da temperatura durante a decomposição de CaCO₃. Esta curva é calculada supondo que ΔH° e ΔS° da reação não variam com a temperatura.

A fusão do gelo é um processo endotérmico (ΔH é positivo) e o congelamento da água é um processo exotérmico (ΔH é negativo).



Benzeno líquido e sólido em equilíbrio a 5,5°C.

(Continuação)

Resolução A variação de entropia para a fusão de 1 mol de benzeno a 5,5°C é

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{fus}} &= \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f} \\ &= \frac{(10,9 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(5,5 + 273) \text{ K}} \\ &= 39,1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

De modo semelhante, a variação de entropia para vaporizar 1 mol de benzeno a 80,1°C é

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{vap}} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \\ &= \frac{(31,0 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(80,1 + 273) \text{ K}} \\ &= 87,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Comentário Como a vaporização cria mais microestados do que o processo de fusão, $\Delta S_{\text{vap}} > \Delta S_{\text{fus}}$.

Exercício As entalpias molares de fusão e de vaporização do argônio são 1,3 kJ/mol e 6,3 kJ/mol, e os pontos de fusão e de ebulição são -190°C e -186°C , respectivamente. Calcule as variações de entropia de fusão e de vaporização.

Problema semelhante: 17.64.

Revisão de conceitos

Considere a sublimação do iodo (I_2) a 45°C no recipiente fechado mostrado a seguir. Se a entalpia de sublimação for 62,4 kJ/mol, qual é o ΔS da sublimação?



17.6 Energia livre e equilíbrio químico

Conforme mencionado, durante uma reação química, nem todos os reagentes e produtos estarão nos seus estados padrão. Assim, a relação entre ΔG e ΔG° , a qual pode ser derivada pela termodinâmica, é

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (17.13)$$

onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$), T é a temperatura absoluta da reação e Q é o quociente de reação (ver p. 641). Vemos que ΔG depende de duas quantidades: ΔG° e $RT \ln Q$. Para uma dada reação à temperatura T , o valor de

Repare que as unidades de ΔG e ΔG° são kJ/mol, onde a unidade "por mol" anula a de R .

ΔG° é fixo, mas o de $RT \ln Q$ não, porque Q varia de acordo com a composição da mistura reacional. Vamos considerar dois casos especiais:

Caso 1: Um grande valor negativo de ΔG° tenderá a fazer ΔG também negativo. Assim, a reação global se realizará da esquerda para a direita até que se forme uma quantidade significativa de produto. Nesta altura, o termo $RT \ln Q$ se tornará suficientemente positivo para compensar o valor negativo do termo ΔG° em magnitude.

Caso 2: Um grande valor positivo do termo ΔG° tenderá a fazer ΔG também positivo. Assim, a reação global se realizará da direita para a esquerda até que se forme uma quantidade significativa de reagente. Nesta altura, o termo $RT \ln Q$ se tornará suficientemente negativo para compensar o valor positivo do termo ΔG° em magnitude.

No equilíbrio, por definição, $\Delta G = 0$ e $Q = K$, em que K é a constante de equilíbrio. Assim,

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

ou

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (17.14)$$

Nesta equação, K_p é utilizado para gases e K_c para reações em solução. Note que quanto maior for K , mais negativo será ΔG° . A Equação (17.14) é uma das equações termodinâmicas mais importantes para os químicos porque permite determinar a constante de equilíbrio de uma reação se soubermos a variação de energia de Gibbs padrão e vice-versa.

É importante ressaltar que a Equação (17.14) relaciona a constante de equilíbrio com a variação de energia de Gibbs *padrão* ΔG° e não com a variação de energia de Gibbs *real* ΔG . A variação real de energia de Gibbs do sistema se altera à medida que a reação progride e torna-se zero no equilíbrio. Por outro lado, ΔG° é uma constante para uma determinada reação a uma dada temperatura. A Figura 17.8 mostra gráficos da energia de Gibbs de um sistema reacional em função do progresso da reação para dois tipos de reação. Como podemos ver, se $\Delta G^\circ < 0$, os produtos são favorecidos em relação aos reagentes no equilíbrio.

Mais cedo ou mais tarde uma reação reversível atingirá o equilíbrio.

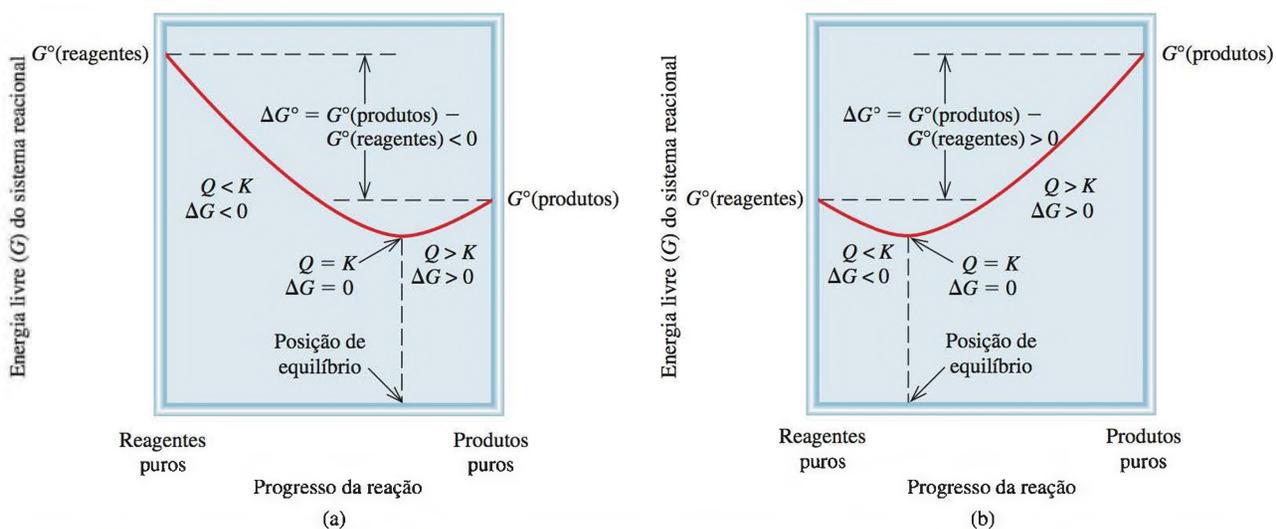


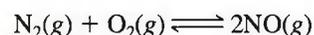
Figura 17.8 (a) $\Delta G^\circ < 0$. No equilíbrio, há uma conversão significativa dos reagentes em produtos. (b) $\Delta G^\circ > 0$. No equilíbrio, os reagentes são favorecidos em relação aos produtos. Em ambos os casos, a reação global realiza-se da esquerda para a direita em direção ao equilíbrio (reagentes para produtos) se $Q < K$, e da direita para a esquerda (produtos para reagentes) se $Q > K$. No equilíbrio, $Q = K$.

Tabela 17.4 Relação entre ΔG° e K como previsto pela Equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

K	$\ln K$	ΔG°	Comentários
> 1	Positivo	Negativo	No equilíbrio, os produtos são favorecidos em relação aos reagentes.
$= 1$	0	0	No equilíbrio, os produtos e os reagentes são igualmente favorecidos.
< 1	Negativo	Positivo	No equilíbrio, os reagentes são favorecidos em relação aos produtos.

Inversamente, se $\Delta G^\circ > 0$, haverá mais reagentes do que produtos no equilíbrio. A Tabela 17.4 resume as três relações possíveis entre ΔG° e K , conforme previsto pela Equação (17.14). Lembre-se desta diferença importante: é o sinal de ΔG e não o de ΔG° que determina a direção da espontaneidade de uma reação. O sinal de ΔG° apenas indica as quantidades relativas de produtos e reagentes quando o equilíbrio for atingido e não a direção da reação global.

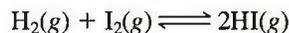
Para reações que tenham constantes de equilíbrio muito grandes ou muito pequenas, é geralmente muito difícil, se não impossível, medir os valores de K por meio do registro das concentrações de todas as espécies reacionais. Considere, por exemplo, a formação do óxido de nitrogênio a partir de nitrogênio e oxigênio:



A 25°C, a constante de equilíbrio K_p é

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = 4,0 \times 10^{-31}$$

O valor muito pequeno de K_p significa que a concentração de NO no equilíbrio será extremamente baixa. Neste caso, a constante de equilíbrio é obtida de forma mais conveniente a partir de ΔG° . (Como vimos, ΔG° pode ser calculado a partir de ΔH° e ΔS° .) Por outro lado, a constante de equilíbrio para a formação do iodeto de hidrogênio a partir de hidrogênio e iodo aproxima-se da unidade à temperatura ambiente:

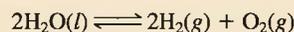


Para esta reação, é mais fácil medir K_p e então calcular ΔG° utilizando a Equação (17.14) do que medir ΔH° e ΔS° e usar a Equação (17.10).

Os Exemplos 17.6-17.8 ilustram o uso das Equações (17.13) e (17.14).

Exemplo 17.6

Utilizando os dados no Apêndice 3, calcule a constante de equilíbrio (K_p) da seguinte reação a 25°C:



Estratégia De acordo com a Equação (17.14), a constante de equilíbrio da reação está relacionada com a variação de energia de Gibbs padrão; isto é, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Assim, primeiro calculamos ΔG° seguindo o procedimento do Exemplo 17.4. Então, podemos calcular K_p . Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

Resolução De acordo com a Equação (17.12),

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reac}}^{\circ} &= [2\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2) + \Delta G_f^{\circ}(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-237,2 \text{ kJ/mol})] \\ &= 474,4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Utilizando a Equação (17.14)

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reac}}^{\circ} &= -RT \ln K_p \\ 474,4 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} &= -(8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln K_p \\ \ln K_p &= -191,5 \\ K_p &= e^{-191,5} = 7 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

Comentário Esta constante de equilíbrio extremamente pequena é consistente com o fato de a água não se decompor espontaneamente em hidrogênio e oxigênio gasosos a 25°C. Assim, um grande valor positivo de ΔG° favorece os reagentes em relação aos produtos.

Exercício Calcule a constante de equilíbrio (K_p) da reação a 25°C.

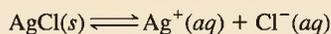


Para calcular K_p , introduza $-191,5$ na sua calculadora e depois pressione a tecla “e” ou “inv(erse) ln x.”

Problemas semelhantes: 17.23 e 17.26.

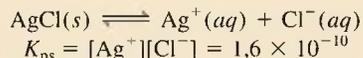
Exemplo 17.7

No Capítulo 16 discutimos o produto de solubilidade de substâncias ligeiramente solúveis. Utilizando o produto de solubilidade do cloreto de prata a 25°C ($1,6 \times 10^{-10}$), calcule ΔG° para a reação



Estratégia De acordo com a Equação (17.14), a constante de equilíbrio da reação está relacionada com a variação de energia livre padrão; isto é, $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$. Visto que se trata de um equilíbrio heterogêneo, o produto de solubilidade (K_{ps}) é a constante de equilíbrio. Calculamos a variação de energia livre padrão a partir do valor de K_{ps} do AgCl. Que unidade de temperatura deve ser utilizada?

Resolução O equilíbrio de solubilidade do AgCl é

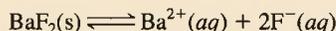


Utilizando a Equação (17.14), obtemos:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -(8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln (1,6 \times 10^{-10}) \\ &= 5,6 \times 10^4 \text{ J/mol} \\ &= 56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Comentário O grande valor positivo de ΔG° indica que AgCl é ligeiramente solúvel e que o equilíbrio está deslocado em grande parte para a esquerda.

Exercício Calcule ΔG° para o processo a seguir a 25°C:



O valor de K_{ps} do BaF_2 é $1,7 \times 10^{-6}$.

Problema semelhante: 17.25.

Exemplo 17.8

A constante de equilíbrio (K_p) da reação



é 0,113 a 298 K, a qual corresponde a uma variação de energia de Gibbs padrão de 5,40 kJ/mol. Em uma certa experiência, as pressões iniciais são $P_{\text{NO}_2} = 0,122$ atm e $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,453$ atm. Calcule ΔG para a reação a estas pressões e preveja a direção da reação global até atingir o equilíbrio.

Estratégia A partir das informações dadas, vemos que nem o reagente nem o produto estão no seu estado padrão de 1 atm. Para determinar a direção da reação global, temos que calcular a variação de energia de Gibbs em condições não padrão (ΔG) utilizando a Equação (17.13) e o valor de ΔG° dado. Note que as pressões parciais são expressas como grandezas adimensionais no quociente de reação Q_p porque foram divididas pelo valor padrão de 1 atm (ver p. 629 e Tabela 17.2).

Resolução A Equação (17.13) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= 5,40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0,122)^2}{0,453} \\ &= 5,40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8,46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3,06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3,06 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Como $\Delta G < 0$, a reação global prossegue da esquerda para a direita para atingir o equilíbrio.

Comentário Note que, embora $\Delta G^\circ > 0$, a reação pode favorecer inicialmente a formação do produto se houver uma concentração pequena (pressão) do produto em relação à do reagente. Confirme a previsão mostrando que $Q_p < K_p$.

Exercício O K_p da reação $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ é $4,3 \times 10^{-4}$ a 375°C. Em uma experiência, as pressões iniciais são $P_{\text{H}_2} = 0,40$ atm, $P_{\text{N}_2} = 0,86$ atm e $P_{\text{NH}_3} = 4,4 \times 10^{-3}$ atm. Calcule ΔG para a reação e preveja a direção da reação global.

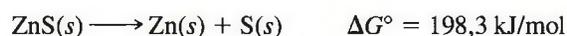
Problemas semelhantes: 17.27 e 17.28.

Revisão de conceitos

Uma reação tem ΔH° positivo e ΔS° negativo. A constante de equilíbrio (K) desta reação é maior do que 1, igual a 1 ou menor do que 1?

17.7 Termodinâmica nos sistemas vivos

Muitas reações bioquímicas têm um valor positivo de ΔG° , contudo, são essenciais para a manutenção da vida. Nos sistemas vivos, estas reações são acopladas a um processo energeticamente favorável, isto é, um processo que tem um valor negativo de ΔG° . O princípio das *reações acopladas* baseia-se em um conceito simples: podemos utilizar uma reação termodinamicamente favorável para promover uma reação não favorável. Considere um processo industrial. Suponha que desejamos extrair zinco do minério esfalerita (ZnS). A reação seguinte não funcionará porque tem um grande valor positivo de ΔG° :



A termodinâmica de um elástico

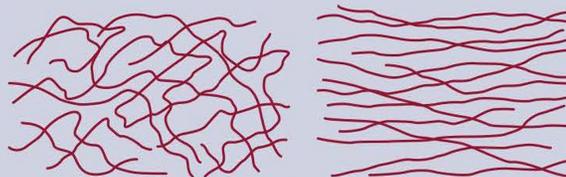
Todos conhecemos a utilidade de um elástico. Mas nem todas as pessoas sabem que um elástico possui algumas propriedades termodinâmicas muito importantes baseadas na sua estrutura.

Você pode realizar facilmente as seguintes experiências com um elástico que tenha pelo menos 0,5 cm de largura. Estique rapidamente o elástico e encoste-o nos seus lábios. Você sentirá um leve aquecimento. A seguir, inverta o processo. Estique o elástico e mantenha-o esticado durante alguns segundos. Então, alivie rapidamente a tensão e encoste o elástico nos seus lábios. Desta vez você sentirá um leve resfriamento. Uma análise termodinâmica destas duas experiências indica algo sobre a estrutura molecular da borracha.

Rearranjando a Equação (17.10) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), obtemos

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

O aquecimento (um processo exotérmico) devido ao alongamento significa que $\Delta H < 0$, e uma vez que o alongamento não é espontâneo (isto é, $\Delta G > 0$ e $-\Delta G < 0$), $T\Delta S$ tem de ser negativo. Como a temperatura absoluta, T , é sempre positiva, concluímos que ΔS , devido ao alongamento, tem de

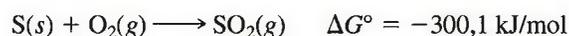


(a) Moléculas de borracha no seu estado normal. Repare no alto nível de desordem e no grande número de microestados (entropia elevada). (b) Sob tensão, as moléculas alinham-se de modo ordenado e o número de microestados diminui (entropia baixa).

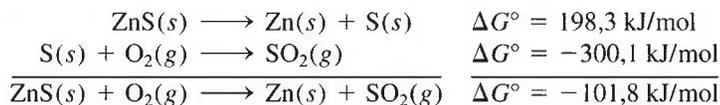
ser negativo. Logo, a borracha no seu estado natural é mais desordenada (tem mais microestados) do que quando se encontra sob tensão.

Quando a tensão é removida, o elástico esticado retorna espontaneamente à sua forma original; isto é, ΔG é negativo e $-\Delta G$ é positivo. O resfriamento indica que se trata de um processo endotérmico ($\Delta H > 0$), de modo que $T\Delta S$ é positivo. Assim, a entropia do elástico aumenta quando passa do estado esticado para o estado natural.

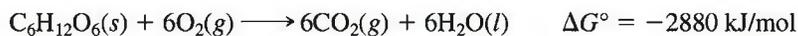
Por outro lado, a combustão do enxofre para formar dióxido de enxofre é favorável devido ao seu grande valor negativo de ΔG° :



Pelo acoplamento dos dois processos, conseguimos realizar a separação do zinco a partir do sulfeto de zinco. Na prática, isso significa aquecer ZnS em contato com o ar de modo que a tendência do S para formar SO_2 promova a decomposição de ZnS:



As reações acopladas desempenham um papel crucial na nossa sobrevivência. Nos sistemas biológicos, as enzimas facilitam uma vasta variedade de reações não espontâneas. Por exemplo, no corpo humano, as moléculas dos alimentos, representadas pela glicose ($C_6H_{12}O_6$), são convertidas em dióxido de carbono e água durante o metabolismo com uma liberação substancial de energia de Gibbs:

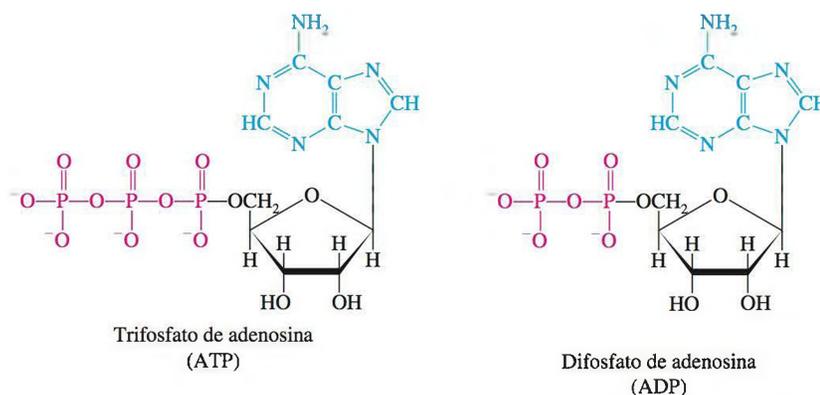


Em uma célula viva, esta reação não ocorre em uma única etapa (como seria ao queimar glicose em uma chama); em vez disso, a molécula de glicose é quebrada com a ajuda de enzimas em uma série de etapas. Grande parte da energia livre liberada ao longo do processo é utilizada para sintetizar trifosfato de adenosina

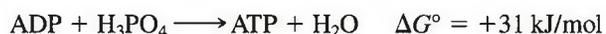


Uma analogia mecânica para reações acopladas. Podemos fazer o peso menor mover-se para cima (um processo não espontâneo) por meio do seu acoplamento com a queda de um peso maior.

Figura 17.9 Estrutura de ATP e ADP em formas ionizadas. O grupo adenina está em azul, o grupo ribose em preto e o grupo fosfato em vermelho. Note que o ADP tem um grupo fosfato a menos do que o ATP.



(ATP, de “adenosine triphosphate”) a partir de difosfato de adenosina (ADP, de “adenosine diphosphate”) e ácido fosfórico (Figura 17.9):

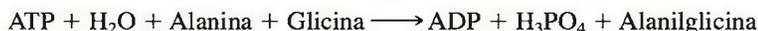


A função do ATP é armazenar energia de Gibbs até que seja requerida pelas células. Em condições apropriadas, o ATP sofre hidrólise para dar ADP e ácido fosfórico, com uma liberação de 31 kJ/mol de energia de Gibbs, que pode ser utilizada para promover reações energeticamente não favoráveis, como a síntese de proteínas.

As proteínas são polímeros constituídos por aminoácidos. A síntese em etapas de uma molécula de proteína envolve a ligação de aminoácidos. Considere a formação do dipeptídeo (uma unidade de dois aminoácidos) alanilglicina a partir de alanina e glicina. Esta reação representa a primeira etapa na síntese de uma molécula de proteína:



Como vemos, esta reação não favorece a formação do produto e, portanto, apenas um pouco do dipeptídeo se formaria no equilíbrio. No entanto, com a ajuda de uma enzima, a reação é acoplada à hidrólise do ATP como segue:



A variação global de energia livre é dada por $\Delta G^\circ = -31 \text{ kJ/mol} + 29 \text{ kJ/mol} = -2 \text{ kJ/mol}$, o que significa que a reação acoplada favorece agora a formação do produto, e uma quantidade apreciável de alanilglicina será formada sob esta condição. A Figura 17.10 mostra as interconversões ATP-ADP que atuam como armazenamento de energia (a partir do metabolismo) e liberação de energia livre (a partir da hidrólise do ATP) para promover reações essenciais.

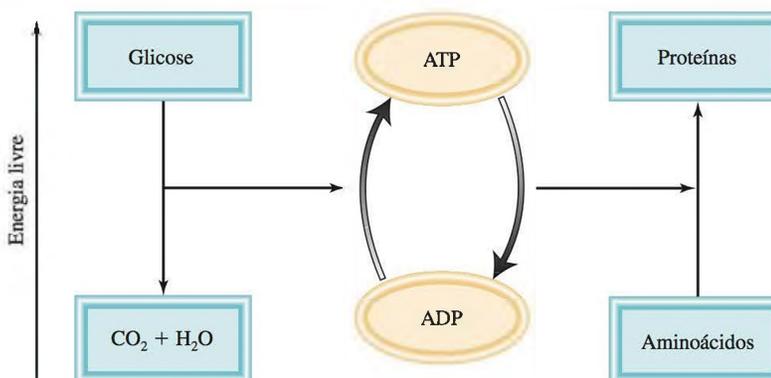


Figura 17.10 Representação esquemática da síntese de ATP e reações acopladas em sistemas vivos. A conversão da glicose em dióxido de carbono e água durante o metabolismo libera energia livre. A energia livre liberada é utilizada para converter ADP em ATP. As moléculas de ATP são então utilizadas como uma fonte de energia para promover reações desfavoráveis, como a síntese de proteínas a partir de aminoácidos.

Equações-chave

$S = k \ln W$	(17.1)	Relaciona a entropia com o número de microestados.
$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$	(17.4)	Segunda lei da termodinâmica (processos espontâneos).
$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$	(17.5)	Segunda lei da termodinâmica (processos de equilíbrio).
$\Delta S_{\text{reac}}^{\circ} = \sum n S^{\circ}(\text{produtos}) - \sum m S^{\circ}(\text{reagentes})$	(17.7)	Varição de entropia padrão de uma reação.
$G = H - TS$	(17.9)	Definição da energia livre de Gibbs.
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(17.10)	Varição de energia livre à temperatura constante.
$\Delta G_{\text{reac}}^{\circ} = \sum n \Delta G^{\circ} f(\text{produtos}) - \sum m \Delta G^{\circ} f(\text{reagentes})$	(17.12)	Varição de energia livre padrão de uma reação.
$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$	(17.13)	Relação entre a variação de energia livre e a variação de energia livre padrão e o quociente de reação.
$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$	(17.14)	Relação entre a variação de energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio.

Resumo de fatos e conceitos

- A entropia é descrita como uma medida das diferentes formas pelas quais um sistema pode dispersar a sua energia. Qualquer processo espontâneo tem de levar a um aumento na entropia do universo (segunda lei da termodinâmica).
- A entropia padrão de uma reação química pode ser calculada a partir das entropias absolutas de reagentes e produtos.
- A terceira lei da termodinâmica estabelece que a entropia de uma substância perfeitamente cristalina é zero à temperatura de 0 K. Esta lei permite medir as entropias absolutas das substâncias.
- Nas condições de temperatura e pressão constantes, a variação de energia livre ΔG é menor do que zero para processos espontâneos e maior do que zero para processos não espontâneos. Em um processo de equilíbrio, $\Delta G = 0$.
- Para um processo químico ou físico à temperatura e pressão constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esta equação pode ser utilizada para prever a espontaneidade de um processo.
- A variação de energia livre padrão de uma reação, ΔG° , pode ser calculada a partir das energias livres padrão de formação de reagentes e produtos.
- A constante de equilíbrio de uma reação e a variação de energia livre padrão da reação estão relacionadas pela equação $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$.
- Muitas reações biológicas são não espontâneas. Elas são conduzidas pela hidrólise do ATP, para a qual ΔG° é negativo.

Palavras-chave

Energia livre (G), p. 791	Energia livre de Gibbs padrão de reação ($\Delta G_{\text{reac}}^{\circ}$), p. 792	Segunda lei da termodinâmica, p. 785
Energia livre de Gibbs (G), p. 791	Entropia (S), p. 780	Terceira lei da termodinâmica, p. 789
Energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG_f°), p. 793	Entropia padrão de reação ($\Delta S_{\text{reac}}^{\circ}$), p. 786	

Questões e problemas

Processos espontâneos e entropia

Questões de revisão

- 17.1** Explique o que significa um processo espontâneo. Dê dois exemplos de processos espontâneos e dois de processos não espontâneos.

- 17.2** Quais dos processos seguintes são espontâneos e quais são não espontâneos? (a) dissolução de sal de cozinha (NaCl) em sopa quente; (b) escalada do Monte Everest; (c) dispersão da fragrância quando se abre a tampa de um frasco de perfume em uma sala; (d) separação do hélio e neônio de uma mistura dos gases.

17.3 Quais dos seguintes processos são espontâneos e quais são não espontâneos a uma dada temperatura?

- (a) $\text{NaNO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(aq)$ solução saturada
 (b) $\text{NaNO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(aq)$ solução insaturada
 (c) $\text{NaNO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(aq)$ solução supersaturada

17.4 Defina entropia. Quais são as unidades de entropia?

Problemas

17.5 Como varia a entropia de um sistema em cada um dos seguintes processos?

- (a) Um sólido funde.
 (b) Um líquido congela.
 (c) Um líquido ferve.
 (d) Um vapor converte-se em um sólido.
 (e) Um vapor condensa-se.
 (f) Um sólido sublima.
 (g) A ureia dissolve-se em água.

17.6 Considere a Figura 17.1. Como o volume dos dois balões é igual, a probabilidade de encontrar uma molécula em qualquer um dos balões é de $\frac{1}{2}$. Calcule a probabilidade de todas as moléculas ficarem no mesmo balão se o número for (a) 2, (b) 100 e (c) 6×10^{23} . Com base nos seus resultados, por que a situação mostrada na Figura 17.1(b) não ocorrerá em um sistema macroscópico?

Segunda lei da termodinâmica

Questões de revisão

- 17.7** Enuncie a segunda lei da termodinâmica em palavras e expresse-a matematicamente.
17.8 Enuncie a terceira lei da termodinâmica e explique a sua utilidade no cálculo de valores de entropia.

Problemas

- 17.9** Para cada par de substâncias listadas a seguir, escolha a que tem o maior valor de entropia padrão a 25°C. Na comparação utiliza-se a mesma quantidade molar. Explique a base da sua escolha. (a) $\text{Li}(s)$ ou $\text{Li}(l)$; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ ou $\text{CH}_3\text{OCH}_3(l)$ (*Sugestão*: que molécula pode ter ligações de hidrogênio?); (c) $\text{Ar}(g)$ ou $\text{Xe}(g)$; (d) $\text{CO}(g)$ ou $\text{CO}_2(g)$; (e) $\text{O}_2(g)$ ou $\text{O}_3(g)$; (f) $\text{NO}_2(g)$ ou $\text{N}_2\text{O}_4(g)$.
17.10 Disponha as seguintes substâncias (1 mol cada) em ordem crescente de entropia a 25°C: (a) $\text{Ne}(g)$, (b) $\text{SO}_2(g)$, (c) $\text{Na}(s)$, (d) $\text{NaCl}(s)$, (e) $\text{H}_2(g)$. Explique seu arranjo.
17.11 Calcule as variações de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C, utilizando os dados no Apêndice 3:
 (a) $\text{S}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{SO}_2(g)$
 (b) $\text{MgCO}_3(s) \longrightarrow \text{MgO}(s) + \text{CO}_2(g)$
17.12 Calcule as variações de entropia padrão para as seguintes reações a 25°C, utilizando os dados no Apêndice 3:

- (a) $\text{H}_2(g) + \text{CuO}(s) \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$
 (b) $2\text{Al}(s) + 3\text{ZnO}(s) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{Zn}(s)$
 (c) $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

17.13 Sem consultar o Apêndice 3, preveja se a variação de entropia é positiva ou negativa para as seguintes reações. Explique suas previsões.

- (a) $2\text{KClO}_4(s) \longrightarrow 2\text{KClO}_3(s) + \text{O}_2(g)$
 (b) $\text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$
 (c) $2\text{Na}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{NaOH}(aq) + \text{H}_2(g)$
 (d) $\text{N}_2(g) \longrightarrow 2\text{N}(g)$

17.14 Diga se o sinal da variação de entropia esperado para cada um dos seguintes processos será positivo ou negativo e explique as suas previsões.

- (a) $\text{PCl}_3(l) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{PCl}_5(s)$
 (b) $2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
 (c) $\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}(g)$
 (d) $\text{U}(s) + 3\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{UF}_6(s)$

Energia livre de Gibbs

Questões de revisão

- 17.15** Defina energia de Gibbs. Quais são as suas unidades?
17.16 Por que é mais conveniente prever a direção de uma reação em termos de ΔG_{sis} em vez de ΔS_{univ} ? Em que condições ΔG_{sis} pode ser usado para prever a espontaneidade de uma reação?

Problemas

- 17.17** Calcule ΔG° para as seguintes reações a 25°C:
 (a) $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g)$
 (b) $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$
 (c) $2\text{C}_2\text{H}_2(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
(Sugestão: considere as energias livres padrão de formação dos reagentes e produtos no Apêndice 3.)
17.18 Calcule ΔG° para as seguintes reações a 25°C:
 (a) $2\text{Mg}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{MgO}(s)$
 (b) $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{SO}_3(g)$
 (c) $2\text{C}_2\text{H}_6(g) + 7\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$
 Veja os dados termodinâmicos no Apêndice 3.
17.19 A partir dos valores de ΔH e ΔS , preveja quais das seguintes reações a 25°C seriam espontâneas: Reação A: $\Delta H = 10,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 30 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; Reação B: $\Delta H = 1,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -113 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. Se alguma das reações for não espontânea a 25°C, a que temperatura ela poderia tornar-se espontânea?
17.20 Determine as temperaturas às quais as reações com os seguintes valores de ΔH e ΔS se tornariam espontâneas: (a) $\Delta H = -126 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 84 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; (b) $\Delta H = -11,7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -105 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

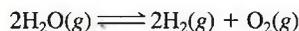
Energia livre e equilíbrio químico

Questões de revisão

- 17.21** Explique a diferença entre ΔG e ΔG° .
- 17.22** Explique por que a Equação (17.14) é de grande importância em química.

Problemas

- 17.23** Calcule K_p para a seguinte reação a 25°C:
- $$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) \quad \Delta G^\circ = 2,60 \text{ kJ/mol}$$
- 17.24** K_w é $1,0 \times 10^{-14}$ para a autoionização da água a 25°C:
- $$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$
- Qual é o valor de ΔG° para o processo?
- 17.25** Considere a reação seguinte a 25°C:
- $$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$$
- Calcule ΔG° da reação. K_p para $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é $1,6 \times 10^{-14}$.
- 17.26** Calcule ΔG° e K_p para a seguinte reação em equilíbrio a 25°C.



- 17.27** (a) Calcule ΔG° e K_p para a seguinte reação em equilíbrio a 25°C. Os valores de ΔG_f° são 0 para $\text{Cl}_2(\text{g})$, -286 kJ/mol para $\text{PCl}_3(\text{g})$ e -325 kJ/mol para $\text{PCl}_5(\text{g})$.



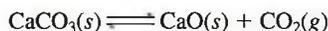
(b) Calcule ΔG da reação se as pressões parciais da mistura inicial forem $P_{\text{PCl}_5} = 0,0029 \text{ atm}$, $P_{\text{PCl}_3} = 0,27 \text{ atm}$ e $P_{\text{Cl}_2} = 0,40 \text{ atm}$.

- 17.28** A constante de equilíbrio (K_p) da reação



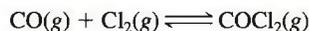
é 4,40 a 2000 K. (a) Calcule ΔG° da reação. (b) Calcule ΔG quando as pressões parciais forem $P_{\text{H}_2} = 0,25 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}_2} = 0,78 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,66 \text{ atm}$ e $P_{\text{CO}} = 1,20 \text{ atm}$.

- 17.29** Considere a decomposição do carbonato de cálcio:



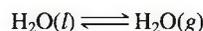
Calcule a pressão de CO_2 em atm em um processo de equilíbrio (a) a 25°C e (b) a 800°C. Suponha que $\Delta H^\circ = 177,8 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = 160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ nesse intervalo de temperatura.

- 17.30** A constante de equilíbrio K_p da reação



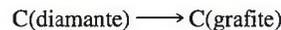
é $5,62 \times 10^{35}$ a 25°C. Calcule ΔG_f° para COCl_2 a 25°C.

- 17.31** A 25°C, ΔG° para o processo



é 8,6 kJ/mol. Calcule a pressão de vapor da água a essa temperatura.

- 17.32** Calcule ΔG° para o processo



A formação da grafite a partir do diamante é um processo favorável a 25°C? Se sim, por que os diamantes não se transformam em grafite?

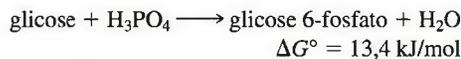
Termodinâmica nos sistemas vivos

Questões de revisão

- 17.33** O que é uma reação acoplada? Qual é a sua importância nas reações biológicas?
- 17.34** Qual é o papel do ATP nas reações biológicas?

Problemas

- 17.35** Considerando o processo metabólico envolvendo a glicose na página 803, calcule o número máximo de mols de ATP que podem ser sintetizados a partir de ADP pela quebra de um mol de glicose.
- 17.36** No metabolismo da glicose, o primeiro passo é a conversão da glicose em glicose 6-fosfato:

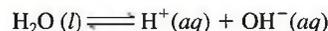


Visto que ΔG° é positivo, esta reação não favorece a formação dos produtos. Mostre como esta reação pode ser provocada pelo seu acoplamento com a hidrólise do ATP. Escreva uma equação para a reação acoplada e faça uma estimativa da constante de equilíbrio do processo acoplado.

Problemas adicionais

- 17.37** Explique o seguinte verso infantil em termos da segunda lei da termodinâmica:
- Humpty Dumpty sentou-se em um muro,
Humpty Dumpty caiu no chão duro.
E todos os homens e cavalos do Rei
Não conseguiram montá-lo outra vez.

- 17.38** Calcule ΔG para a reação

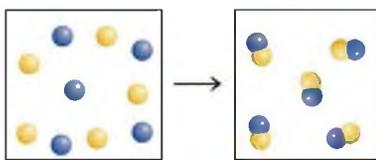


a 25°C e nas seguintes condições:

- (a) $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$
 (b) $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$
 (c) $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 2,0 \times 10^{-8} \text{ M}$
 (d) $[\text{H}^+] = 3,5 \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$

- 17.39** Calcule $\Delta S_{\text{sol}}^\circ$ para os seguintes processos: (a) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ e (b) $\text{FeCl}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^-(\text{aq})$. Dê uma explicação qualitativa para os sinais.

- 17.40** A seguinte reação é espontânea a uma determinada temperatura T . Preveja o sinal de ΔS_{viz} .



- 17.41** Quais das seguintes funções termodinâmicas estão associadas apenas com a primeira lei da termodinâmica: S , E , G e H ?
- 17.42** Um estudante colocou 1 g de cada um de três compostos A, B e C em um recipiente e observou que após uma semana não ocorreu qualquer mudança. Dê algumas explicações possíveis para o fato de não terem ocorrido reações. Suponha que A, B e C são líquidos totalmente miscíveis.
- 17.43** Use os dados do Apêndice 3 para calcular a constante de equilíbrio da reação $\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$ a 25°C . Compare o seu resultado com o valor de K_{ps} na Tabela 16.2.
- 17.44** Preveja os sinais de ΔH , ΔS e ΔG do sistema nos seguintes processos a 1 atm: (a) fusão da amônia a -60°C , (b) fusão da amônia a $-77,7^\circ\text{C}$, (c) fusão da amônia a -100°C . (O ponto de fusão normal da amônia é $-77,7^\circ\text{C}$.)
- 17.45** Considere os seguintes fatos: a água congela espontaneamente a -5°C e 1 atm, e o gelo tem uma estrutura mais ordenada do que a água líquida. Explique como um processo espontâneo pode diminuir a entropia.
- 17.46** O nitrato de amônio (NH_4NO_3) dissolve-se de forma espontânea e endotérmica em água. O que você pode deduzir acerca do sinal de ΔS para o processo de dissolução?
- 17.47** Calcule a pressão de equilíbrio de CO_2 devido à decomposição do carbonato de bário (BaCO_3) a 25°C .
- 17.48** (a) A regra de Trouton estabelece que o quociente entre a entalpia molar de vaporização de um líquido (ΔH_{vap}) e o seu ponto de ebulição é aproximadamente $90 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. Mostre que os seguintes dados estão de acordo com a regra de Trouton e explique por que esta regra é válida:

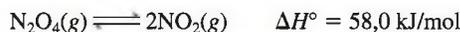
	$t_{\text{eb}} (^\circ\text{C})$	$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJ/mol})$
Benzeno	80,1	31,0
Hexano	68,7	30,8
Mercúrio	357	59,0
Tolueno	110,6	35,2

- (b) Utilize os dados da Tabela 11.6 para calcular o mesmo quociente para o etanol e para a água. Explique por que a regra de Trouton não funciona tão bem para estas duas substâncias como para outros líquidos.
- 17.49** Considerando o Problema 17.48, explique por que o quociente é consideravelmente menor do que $90 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ para o HF líquido.

- 17.50** O monóxido de carbono (CO) e o óxido nítrico (NO) são dois gases poluentes contidos nos escapes de automóveis. Sob condições adequadas, estes gases podem reagir para formar nitrogênio (N_2) e o dióxido de carbono (CO_2), menos prejudicial. (a) Escreva a equação desta reação. (b) Identifique os agentes oxidante e redutor. (c) Calcule o K_p para a reação a 25°C . (d) Sob condições atmosféricas normais, as pressões parciais são $P_{\text{N}_2} = 0,80 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ atm}$, $P_{\text{CO}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ atm}$ e $P_{\text{NO}} = 5,0 \times 10^{-7} \text{ atm}$. Calcule Q_p e preveja a direção em que a reação ocorrerá. Um aumento de temperatura favorecerá a formação de N_2 e CO_2 ?
- 17.51** Para reações realizadas sob condições padrão, a Equação (17.10) assume a forma $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Supondo que ΔH° e ΔS° são independentes da temperatura, derive a equação:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de equilíbrio à temperatura T_1 e T_2 , respectivamente. (b) Dado que a 25°C K_c é $4,63 \times 10^{-3}$ para a reação:

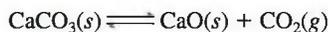


calcule a constante de equilíbrio a 65°C .

- 17.52** Use os dados termodinâmicos do Apêndice 3 para calcular K_{ps} de AgCl .
- 17.53** Considere a reação $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ a 298 K . Dado que a constante de velocidade direta (k_d) é $0,46 \text{ s}^{-1}$ e a constante de velocidade inversa (k_i) é $1,5 \times 10^{-2} / \text{M} \cdot \text{s}$, calcule ΔG° da reação.
- 17.54** K_{ps} do AgCl é dado na Tabela 16.2. Qual é o seu valor a 60°C ? [Sugestão: você precisa do resultado do Problema 17.51(a) e dos dados no Apêndice 3 para calcular ΔH° .]
- 17.55** Em que condições uma substância tem a entropia padrão igual a zero? Uma substância alguma vez pode ter uma entropia padrão negativa?
- 17.56** O gás de água, uma mistura de H_2 e CO , é um combustível resultante da reação entre o vapor de água e o coque incandescente (o coque é um subproduto da destilação do carvão):
- $$\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$$
- A partir dos dados no Apêndice 3, faça uma estimativa da temperatura à qual a reação começa a favorecer a formação de produtos.
- 17.57** Considere a seguinte reação ácido-base de Brønsted a 25°C :
- $$\text{HF}(aq) + \text{Cl}^-(aq) \rightleftharpoons \text{HCl}(aq) + \text{F}^-(aq)$$
- (a) Preveja se K será maior ou menor do que a unidade.
 (b) Que termo contribui mais para ΔG° : ΔH° ou ΔS° ?
 (c) É mais provável que ΔH° seja positivo ou negativo?

17.58 A cristalização do acetato de sódio a partir de uma solução supersaturada ocorre espontaneamente (p. 521). O que você pode deduzir acerca dos sinais de ΔH e ΔS ?

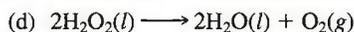
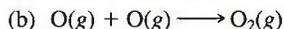
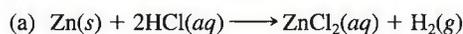
17.59 Considere a decomposição térmica de CaCO_3 :



As pressões de vapor de equilíbrio de CO_2 são 22,6 mmHg a 700°C e 1829 mmHg a 950°C . Calcule a entalpia padrão da reação. [Sugestão: ver Problema 17.51(a).]

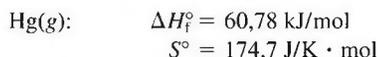
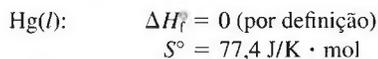
17.60 Uma certa reação é espontânea a 72°C . Se a variação de entalpia da reação for 19 kJ/mol, qual é o valor *mínimo* de ΔS (em J/K · mol) para a reação?

17.61 Preveja se a variação de entropia é positiva ou negativa para cada uma destas reações:



17.62 A reação $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$ processa-se espontaneamente a 25°C ainda que haja uma diminuição no número de microestados do sistema (gases são convertidos em um sólido). Explique.

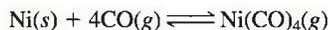
17.63 Utilize os dados seguintes para determinar a temperatura de ebulição normal do mercúrio, em kelvin. O que você deve pressupor para realizar os cálculos?



17.64 A entalpia molar de vaporização do etanol é 39,3 kJ/mol e o seu ponto de ebulição é $78,3^\circ\text{C}$. Calcule ΔS para a vaporização de 0,50 mol de etanol.

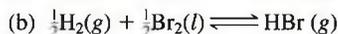
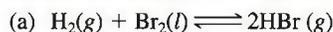
17.65 Sabe-se que uma certa reação tem um valor ΔG° de -122 kJ/mol . A reação necessariamente ocorrerá se os reagentes forem misturados?

17.66 No processo de Mond para a purificação do níquel, o monóxido de carbono reage com níquel aquecido para produzir $\text{Ni}(\text{CO})_4$, que é um gás e, portanto, pode ser separado das impurezas sólidas:



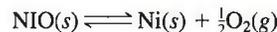
Dado que as energias de Gibbs padrão de formação do $\text{CO}(g)$ e do $\text{Ni}(\text{CO})_4(g)$ são $-137,3 \text{ kJ/mol}$ e $-587,4 \text{ kJ/mol}$, respectivamente, calcule a constante de equilíbrio da reação a 80°C . Suponha que ΔG_f° é independente da temperatura.

17.67 Calcule ΔG° e K_p para os seguintes processos a 25°C :



Justifique as diferenças em ΔG° e K_p obtidos para (a) e (b).

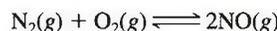
17.68 Calcule a pressão de O_2 (em atm) sobre uma amostra de NiO a 25°C se $\Delta G^\circ = 212 \text{ kJ/mol}$ para a reação:



17.69 Comente a seguinte afirmação: “Apenas falar acerca de entropia aumenta o seu valor no universo”.

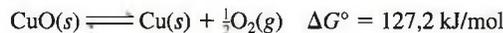
17.70 Para uma reação com ΔG° negativo, qual das seguintes afirmações é falsa? (a) A constante de equilíbrio K é maior do que um; (b) a reação é espontânea quando todos os reagentes e produtos estão nos seus estados padrão; e (c) a reação é sempre exotérmica.

17.71 Considere a reação



Dado que ΔG° da reação a 25°C é $173,4 \text{ kJ/mol}$, (a) calcule a energia de Gibbs padrão de formação de NO e (b) calcule K_p da reação. (c) Uma das substâncias de partida na formação do *smog* é NO . Supondo que a temperatura do motor de um automóvel em movimento é 1100°C , faça uma estimativa de K_p para a reação anterior. (d) Os agricultores sabem que os relâmpagos ajudam a produzir melhores colheitas. Por quê?

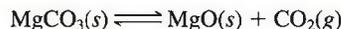
17.72 O aquecimento de óxido de cobre(II) a 400°C não produz qualquer quantidade apreciável de Cu :



No entanto, se esta reação for acoplada com a conversão de grafite em monóxido de carbono, ela torna-se espontânea. Escreva a equação para o processo de acoplamento e calcule a constante de equilíbrio da reação acoplada.

17.73 O motor interno de um carro de 1200 kg foi projetado para utilizar octano (C_8H_{18}), cuja entalpia de combustão é 5510 kJ/mol . Se o carro está subindo uma ladeira, calcule a altura máxima (em metros) a que 0,5 L de combustível consegue levar o carro. Admita que a temperatura do cilindro do motor é 2200°C , que a temperatura de saída é 760°C e despreze todas as formas de fricção. A massa de 0,5 L de combustível é 3,1 kg. [Sugestão: ver texto *Química em Ação* na página 792. O trabalho realizado ao mover um carro na vertical é mgh , onde m é a massa do carro em kg, g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m/s}^2$) e h é a altura em metros.]

17.74 Considere a decomposição do carbonato de magnésio:



Calcule a temperatura a que se inicia a decomposição para favorecer os produtos. Pressuponha que ΔH° e ΔS° são independentes da temperatura.

17.75 (a) Ao longo dos anos tem havido numerosas pretensões sobre “máquinas de movimento perpétuo”, isto é, máquinas que produzirão trabalho útil sem fornecimento de energia. Explique por que a primeira lei da termodinâmica proíbe a possibilidade de existência de tal máquina. (b) Outro tipo de máquina, por vezes chamada de “movimento perpétuo de segunda ordem”, opera do seguinte modo. Suponha um navio que navega pelo

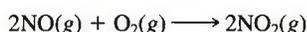
oceano e vai recolhendo água. Ele extrai calor da água, converte-o em energia elétrica para o funcionamento do navio e descarrega a água para o oceano. Este processo não viola a primeira lei da termodinâmica, pois não se cria energia – a energia do oceano é convertida em energia elétrica. Mostre que a segunda lei da termodinâmica proíbe a existência de tal máquina.

17.76 Para as reações a 25°C:



a série de atividade na Seção 4.4 mostra que a reação (a) é espontânea enquanto a reação (b) é não espontânea. Utilize os dados no Apêndice 3 para calcular as constantes de equilíbrio destas reações e confirmar que a série de atividade está correta.

17.77 A constante de velocidade da reação elementar:



é $7,1 \times 10^9 / \text{M}^2 \cdot \text{s}$ a 25°C. Qual é a constante de velocidade da reação inversa à mesma temperatura?

17.78 A seguinte reação é a causa dos depósitos de enxofre formados em regiões vulcânicas (ver p. 913):



Ela também pode ser utilizada para remover SO_2 dos gases acumulados em usinas de energia. (a) Identifique de que tipo de reação redox se trata. (b) Calcule a constante de equilíbrio (K_p) a 25°C e comente se este método é ou não viável para remover SO_2 . (c) Este procedimento a uma temperatura mais elevada se tornaria mais ou menos eficaz?

17.79 Descreva dois modos para calcular ΔG° de uma reação.

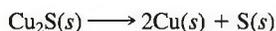
17.80 A seguinte reação representa a remoção de ozônio na estratosfera:



Calcule a constante de equilíbrio (K_p) da reação. Em virtude da magnitude da constante de equilíbrio, explique por que esta reação não é considerada uma causa principal da destruição do ozônio na ausência de poluentes produzidos pelo homem, como os óxidos de nitrogênio e CFC. Suponha que a temperatura da estratosfera é -30°C e que ΔG_f° é independente da temperatura.

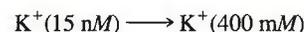
17.81 Um cubo de gelo de 74,6 g flutua no Mar Ártico. A temperatura e a pressão do sistema e da vizinhança são 1 atm e 0°C . Calcule ΔS_{sis} , ΔS_{viz} e ΔS_{univ} para a fusão do cubo de gelo. O que você pode concluir sobre a natureza do processo a partir do valor de ΔS_{univ} ? (A entalpia molar de fusão da água é 6,01 kJ/mol.)

17.82 Comente sobre a viabilidade de extrair cobre a partir do aquecimento do seu minério “calcocita” (Cu_2S):



Calcule ΔG° para a reação global se o processo for acoplado à conversão do enxofre em dióxido de enxofre, dado que $(\text{Cu}_2\text{S}) = -86,1 \text{ kJ/mol}$.

17.83 Transporte ativo é o processo no qual uma substância é transferida de uma região de concentração mais baixa para uma região de concentração mais elevada. Este processo é não espontâneo e deve ser acoplado a um processo espontâneo, como a hidrólise do ATP. As concentrações dos íons K^+ no plasma sanguíneo e nas células nervosas são 15 mM e 400 mM, respectivamente ($1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Utilize a Equação (17.13) para calcular ΔG do processo à temperatura fisiológica de 37°C:



Neste cálculo, o termo ΔG° pode ser igualado a zero. Qual é a justificativa para essa etapa?

17.84 São necessárias grandes quantidades de hidrogênio para a síntese da amônia. Uma preparação de hidrogênio envolve a reação entre monóxido de carbono e vapor de água a 300°C na presença de um catalisador de cobre-zinco:



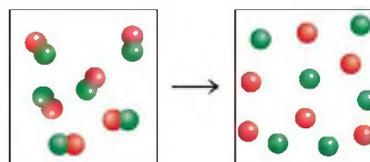
Calcule a constante de equilíbrio (K_p) da reação e a temperatura à qual a reação favorece a formação de CO e H_2O . Se um catalisador mais eficiente for utilizado, um valor de K_p maior será atingido?

17.85 São apresentados a seguir dados termodinâmicos do etanol:

	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
líquido	-276,98	161,0
vapor	-235,1	282,7

Calcule a pressão de vapor do etanol a 25°C. Pressuponha que os valores termodinâmicos são independentes da temperatura.

17.86 A reação apresentada a seguir é espontânea a uma dada temperatura T . Qual é o sinal de ΔS_{viz} ?



17.87 Considere dois ácidos carboxílicos (ácidos que contêm o grupo $-\text{COOH}$): CH_3COOH (ácido acético, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) e CH_2ClCOOH (ácido cloroacético, $K_a = 1,4 \times 10^{-3}$). (a) Calcule ΔG° para a ionização destes ácidos a 25°C. (b) Considerando a equação $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ e os seguintes valores de ΔH° e $T\Delta S^\circ$

	ΔH° (kJ/mol)	$T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)
CH_3COOH	-0,57	-27,6
CH_2ClCOOH	-4,7	-21,1

- indique o termo dominante na determinação de ΔG° . Calcule em seguida o valor de K_a . (c) Que processos contribuem para ΔH° ? (Considere a ionização dos ácidos como uma reação ácido-base de Brønsted.) (d) Explique por que o termo $T\Delta S^\circ$ é mais negativo para CH_3COOH .
- 17.88** Muitos hidrocarbonetos existem como isômeros estruturais, que são compostos que têm a mesma fórmula molecular, mas estruturas diferentes. Por exemplo, o butano e o isobutano têm a mesma fórmula molecular C_4H_{10} (ver Problema 11.19). Calcule a porcentagem molar destas moléculas em uma mistura em equilíbrio a 25°C , sabendo que a energia de Gibbs padrão de formação do butano é $-15,9 \text{ kJ/mol}$ e a do isobutano é $-18,0 \text{ kJ/mol}$. O seu resultado apoia a noção de que os hidrocarbonetos lineares (isto é, hidrocarbonetos cujos átomos de carbono se encontram ao longo de uma linha) são menos estáveis do que os hidrocarbonetos ramificados?
- 17.89** Use os dados termodinâmicos do Apêndice 3 para determinar o ponto de ebulição normal do bromo líquido. Pressuponha que os valores são independentes da temperatura.
- 17.90** Em cada uma das seguintes reações há uma espécie para a qual o valor de entropia padrão não está listado no Apêndice 3. Determine S° para essa espécie. (a) $\Delta S_{\text{reac}}^\circ$ da reação $\text{Na}(s) \longrightarrow \text{Na}(l)$ é $48,64 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. (b) $\Delta S_{\text{reac}}^\circ$ para a reação $2\text{S(monoclínico)} + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2(g)$ é $43,4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. (c) $\Delta S_{\text{reac}}^\circ$ para a reação $\text{FeCl}_2(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$ é $-118,3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.
- 17.91** Um elástico é esticado verticalmente segurando uma extremidade com uma mão e aplicando-lhe um peso na outra extremidade. Aquecendo o elástico com um secador de cabelo, observa-se que o elástico diminui ligeiramente o seu comprimento. Faça uma análise termodinâmica deste comportamento. (*Sugestão*: ver texto *Química em Ação* na página 803.)
- 17.92** Uma das etapas na extração do ferro do seu minério (FeO) é a redução do óxido de ferro(II) pelo monóxido de carbono a 900°C :
- $$\text{FeO}(s) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + \text{CO}_2(g)$$
- Se o CO reagir com um excesso de FeO, calcule as frações molares de CO e de CO_2 no equilíbrio. Mencione quaisquer pressupostos.
- 17.93** Derive a seguinte equação
- $$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$
- onde Q é o quociente de reação. Descreva como você pode utilizá-la para prever a espontaneidade de uma reação.
- 17.94** A sublimação do dióxido de carbono a -78°C é
- $$\text{CO}_2(s) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H_{\text{sub}} = 62,4 \text{ kJ/mol}$$
- Calcule ΔS_{sub} quando $84,8 \text{ g}$ de CO_2 sublimam a esta temperatura.
- 17.95** A entropia tem sido por vezes descrita como “a seta do tempo” porque é a propriedade que determina a direção do tempo futuro. Explique.
- 17.96** Considerando a Figura 17.1, vemos que a probabilidade de encontrar 100 moléculas todas no mesmo balão é 8×10^{-31} . Supondo que a idade do universo é de 13 bilhões de anos, calcule o tempo em segundos durante o qual esse acontecimento pode ser observado.
- 17.97** Um estudante consultou, no Apêndice 3, os valores de ΔG_f° , ΔH_f° e S° para CO_2 . Introduzindo esses valores na Equação (17.10), ele descobriu que $\Delta G_f^\circ \neq \Delta H_f^\circ - TS^\circ$ a 298 K . O que está errado nesta aproximação?
- 17.98** Considere a seguinte reação a 298 K :
- $$2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H^\circ = -571,6 \text{ kJ/mol}$$
- Calcule ΔS_{sis} , ΔS_{viz} e ΔS_{univ} para a reação.
- 17.99** Podemos supor, como uma aproximação, que as proteínas existem no estado natural (fisiologicamente funcionais) ou no estado desnaturado
- $$\text{natural} \rightleftharpoons \text{desnaturado}$$
- A entalpia molar padrão e a entropia de desnaturação de uma certa proteína são 512 kJ/mol e $1,60 \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$, respectivamente. Comente os sinais e as magnitudes destas quantidades e calcule a temperatura à qual o processo favorece o estado desnaturado.
- 17.100** Quais destas funções não são funções de estado: S , H , q , w , T ?
- 17.101** Dos seguintes processos, qual não é acompanhado por um aumento de entropia do sistema? (a) mistura de dois gases à mesma temperatura e pressão, (b) mistura de etanol e água, (c) descarga de uma bateria, (d) expansão de um gás seguida pela compressão até a sua temperatura, pressão e volume originais.
- 17.102** As reações de hidrogenação (por exemplo, o processo de converter ligações $\text{C}=\text{C}$ em ligações $\text{C}-\text{C}$ na indústria alimentar) são facilitadas pelo uso de catalisadores de metais de transição, como Ni ou Pt. O passo inicial é a adsorção do hidrogênio gasoso na superfície metálica. Preveja os sinais de ΔH , ΔS e ΔG quando o hidrogênio gasoso é adsorvido na superfície do metal Ni.
- 17.103** Dê um exemplo detalhado de cada um dos seguintes processos, justificando: (a) um processo termodinamicamente espontâneo; (b) um processo que viole a primeira lei da termodinâmica; (c) um processo que viole a segunda lei da termodinâmica; (d) um processo irreversível; (e) um processo de equilíbrio.
- 17.104** A 0 K , a entropia do monóxido de carbono cristalino não é zero mas tem um valor de $4,2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, chamado de entropia residual. De acordo com a terceira lei da termodinâmica, isso significa que o cristal não possui um arranjo perfeito das moléculas de CO. (a) Qual seria a entropia residual se o arranjo fosse completamente aleatório? (b) Comente a diferença entre o resultado em (a) e $4,2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. [*Sugestão*: pressuponha que cada

molécula de CO tenha duas orientações possíveis e use a Equação (17.1) para calcular a entropia residual.]

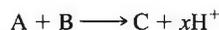
17.105 Comente sobre a pertinência da analogia que por vezes é usada para relacionar a desarrumação do quarto de um estudante com o aumento na entropia.

17.106 A entalpia padrão de formação e a entropia padrão do benzeno gasoso são 82,93 kJ/mol e 269,2 J/K · mol, respectivamente. Calcule ΔH° , ΔS° e ΔG° para o processo a 25°C.



Justifique as suas respostas.

17.107 Em química, o estado padrão de uma solução é 1 M (ver Tabela 17.2). Isso significa que a concentração de cada soluto expressa em molaridade é dividida por 1 M. Contudo, nos sistemas biológicos, define-se o estado padrão dos íons H^+ como $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ porque o pH fisiológico é cerca de 7. Consequentemente, a alteração da energia padrão livre de Gibbs de acordo com estas duas convenções será diferente se envolver a captação ou a liberação de íons H^+ , dependendo da convenção que for utilizada. Por isso, substituiremos ΔG° por $\Delta G'^\circ$, onde a plica indica a alteração da energia padrão livre de Gibbs para um processo biológico. (a) Considere a reação



na qual x é um coeficiente estequiométrico. Utilize a Equação (17.13) para derivar a relação entre ΔG° e $\Delta G'^\circ$, não se esquecendo de que ΔG é o mesmo para um processo, independentemente da convenção utilizada. Repita a derivação para o processo inverso:



(b) NAD^+ e NADH são as formas oxidada e reduzida do nicotinamida adenina dinucleotídeo, dois compostos-chave do metabolismo. Para a oxidação do NADH :

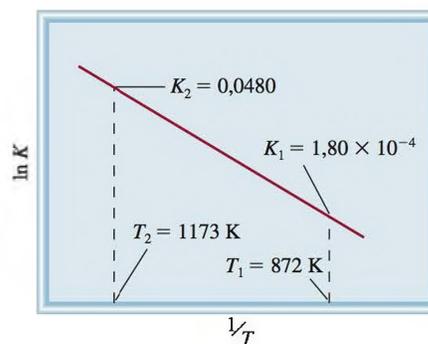


ΔG° é $-21,8 \text{ kJ/mol}$ a 298 K. Calcule $\Delta G'^\circ$. Calcule também ΔG utilizando tanto a convenção química como a biológica quando $[\text{NADH}] = 1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{NAD}] = 4,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $P_{\text{H}_2} = 0,010 \text{ atm}$.

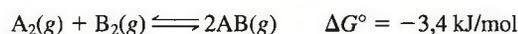
17.108 O diagrama seguinte representa a variação da constante de equilíbrio com a temperatura da reação



Calcule ΔG° , ΔH° e ΔS° para a reação a 872 K. (Sugestão: ver Problema 17.51.)

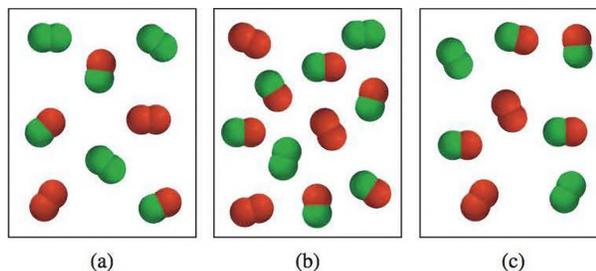


17.109 Considere a reação em fase gasosa entre A_2 (verde) e B_2 (vermelho) para formar AB a 298 K:

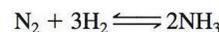


- (1) Qual das seguintes misturas reacionais está em equilíbrio?
- (2) Qual das seguintes misturas reacionais tem um valor negativo de ΔG ?
- (3) Qual das seguintes misturas reacionais tem um valor positivo de ΔG ?

As pressões parciais dos gases em cada quadro são iguais ao número de moléculas de A_2 , B_2 e AB vezes 0,10 atm. Arredonde as suas respostas para dois algarismos significativos.



17.110 O K_p da reação



é $2,4 \times 10^{-3}$ a 720°C. Qual é a pressão parcial mínima de N_2 necessária para que a reação seja espontânea no sentido direto se as pressões parciais de H_2 e NH_3 são 1,52 atm e $2,1 \times 10^{-2} \text{ atm}$, respectivamente?

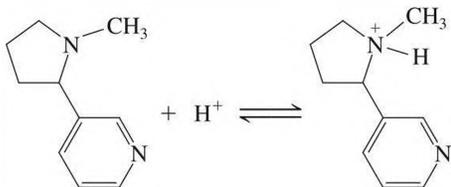
17.111 O quadro a seguir apresenta a constante do produto iônico (K_w) da água a várias temperaturas. Determine graficamente ΔH° para a ionização da água.

K_w	$0,113 \times 10^{-14}$	$0,292 \times 10^{-14}$	$1,008 \times 10^{-14}$	$2,917 \times 10^{-14}$	$5,474 \times 10^{-14}$
$t(^{\circ}\text{C})$	0	10	25	40	50

(Sugestão: ver Problema 14.118.)

Interpretação, modelagem e estimativa

- 17.112** A reação $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$ é espontânea à temperatura ambiente (ver Figura 5.20). Estime a temperatura à qual a reação deixa de ser espontânea sob condições padrão.
- 17.113** O ponto de ebulição do éter dietílico é $34,6^\circ\text{C}$. Estime (a) o calor molar de vaporização e (b) a sua pressão de vapor a 20°C . (*Sugestão:* ver Problemas 17.48 e 17.51.)
- 17.114** A nicotina é um dos compostos do tabaco responsável pelo tabagismo. A maior parte da nicotina no tabaco existe na forma neutra, mas cerca de 90% da nicotina na corrente sanguínea é protonada, conforme representado na seguinte equação química. Estime ΔG° para a reação.



- 17.115** Estime ΔS para o processo representado na Figura 17.1(a) se a montagem experimental contiver 20 moléculas no balão da esquerda na distribuição inicial e cada balão contiver 10 moléculas na distribuição final. *Informação útil:* o número de formas para distribuir n objetos entre dois recipientes de modo que r partículas estejam em um recipiente é designado número de combinações (C) e é dado pela equação

$$C(n, r) = \frac{n!}{r!(n-r)!}$$

onde $n!$ (“ n fatorial”) = $1 \times 2 \times 3 \times \dots \times n$ e $0!$ é por definição 1.

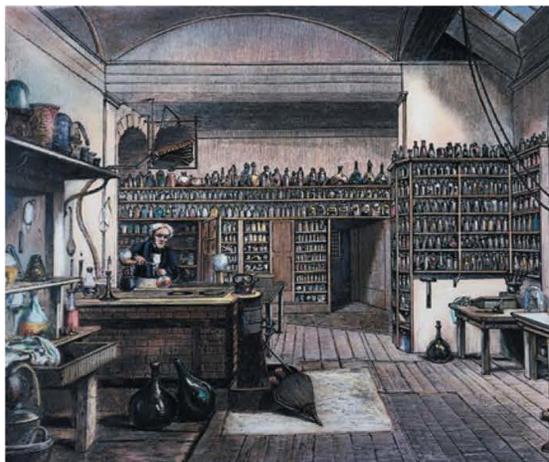
- 17.116** Em que ponto na série $\text{H}-\text{O}_n-\text{H}(g)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) a formação do composto a partir dos elementos $\text{H}_2(g)$ e $\text{O}_2(g)$ se torna não espontânea?

Respostas dos exercícios

17.1 (a) A entropia diminui, (b) a entropia diminui, (c) a entropia aumenta, (d) a entropia aumenta. **17.2** (a) $-173,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, (b) $-139,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, (c) $215,3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. **17.3** (a) $\Delta S > 0$, (b) $\Delta S < 0$, (c) $\Delta S \approx 0$. **17.4** (a) $-106,4 \text{ kJ/mol}$, (b) $-2935,0 \text{ kJ/mol}$. **17.5** $\Delta S_{\text{fus}} = 16 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; $\Delta S_{\text{vap}} = 72 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. **17.6** 2×10^{57} . **17.7** 33 kJ/mol . **17.8** $\Delta G = -1,0 \text{ kJ/mol}$; a direção é da esquerda para a direita.

18

Eletroquímica



Michael Faraday trabalhando no seu laboratório. Faraday é considerado por muitos como o maior cientista experimental do século XIX.

- 18.1 Reações redox
- 18.2 Células galvânicas
- 18.3 Potenciais padrão de redução
- 18.4 Termodinâmica das reações redox
- 18.5 Influência da concentração na fem da célula
- 18.6 Baterias
- 18.7 Corrosão
- 18.8 Eletrólise

Neste capítulo

- Começamos pela análise das reações redox e vamos aprender a balancear as equações que descrevem estes processos. (18.1)
- Em seguida, examinamos os fundamentos das células galvânicas. (18.2)
- Vamos ver como determinar os potenciais padrão de redução com base no padrão de referência do eletrodo de hidrogênio e a usá-los para calcular a fem de uma célula galvânica e, portanto, a espontaneidade de uma reação. Há uma relação entre a fem de uma célula, a alteração da energia livre de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio para a reação da célula. (18.3 e 18.4)
- Veremos que a fem de uma célula galvânica em condições diferentes das condições padrão pode ser calculada usando a equação de Nernst. (18.5)
- Examinaremos vários tipos comuns de baterias e o funcionamento das células a combustível. (18.6)
- Depois estudaremos um processo eletroquímico espontâneo – a corrosão – e aprenderemos maneiras de evitá-lo. (18.7)
- Finalmente, exploraremos um processo eletroquímico não espontâneo – a eletrólise – e aprenderemos os aspectos quantitativos dos processos eletrolíticos. (18.8)

Uma das formas de energia que tem para nós uma enorme relevância prática é a energia elétrica. Um dia sem a eletricidade da rede de abastecimento ou dos geradores disponíveis é inconcebível na nossa sociedade tecnológica. O ramo da química que trata da interconversão entre energia elétrica e energia química é a eletroquímica.

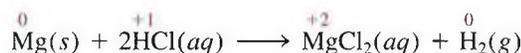
Os processos eletroquímicos envolvem reações redox nas quais a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou nas quais a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea. Este último processo é chamado de eletrólise.

Este capítulo explica os princípios fundamentais e as aplicações das células galvânicas, a termodinâmica das reações eletroquímicas, assim como as causas da corrosão e a sua prevenção por métodos eletroquímicos. São discutidos ainda alguns processos eletrolíticos simples e os aspectos quantitativos da eletrólise.

18.1 Reações redox

A **eletroquímica** é o ramo da química que trata da conversão da energia elétrica em energia química e vice-versa. Os processos eletroquímicos envolvem reações redox (oxidação-redução) nas quais a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou em que a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea. Apesar de as reações redox já terem sido discutidas no Capítulo 4, é útil rever alguns dos conceitos básicos que aparecerão novamente neste capítulo.

Nas reações redox, ocorre uma transferência de elétrons de uma substância para outra. A reação entre o magnésio metálico e o ácido clorídrico é um exemplo de uma reação deste tipo:



Recorde que os números que estão escritos sobre os elementos são os seus números de oxidação. A perda de elétrons por um elemento durante a oxidação está associada a um aumento no número de oxidação desse elemento. Na redução, há um ganho de elétrons ao qual está associada uma diminuição no número de oxidação de um elemento na reação. Na reação considerada, o metal Mg é oxidado e os íons H^+ são reduzidos; os íons Cl^- são íons espectadores.

As regras para a atribuição de números de oxidação são apresentadas na Seção 4.4.

Balanceamento de equações redox

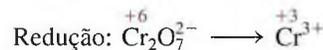
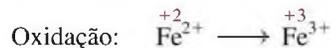
As equações redox, como a discutida anteriormente, são relativamente fáceis de balancear. Contudo, no laboratório frequentemente nos deparamos com reações redox mais complexas, que envolvem oxianions como o cromato (CrO_4^{2-}), o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o permanganato (MnO_4^-), o nitrato (NO_3^-) e o sulfato (SO_4^{2-}). Em princípio, podemos balancear qualquer equação redox usando o procedimento delineado na Seção 3.7. No entanto, há métodos especiais para tratar as reações redox e que nos dão uma melhor compreensão dos processos de transferência eletrônica. Um desses métodos é apresentado a seguir, chamado de *método do íon-elétron*. Nesta abordagem, consideramos a reação redox como constituída por duas semirreações separadas, uma representando o processo de oxidação e a outra o processo de redução. As equações que representam as duas semirreações são balanceadas separadamente e em seguida somadas a fim de obter a equação global balanceada.

Suponha que seja pedido para balancear a equação que traduz a oxidação dos íons Fe^{2+} a íons Fe^{3+} pelos íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) em meio ácido. Nesta reação, os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são reduzidos a íons Cr^{3+} . Os seguintes passos permitem o balanceamento da equação.

Passo 1: Escrever a equação não balanceada da reação na forma iônica.

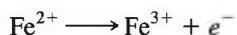


Passo 2: Separar a equação em duas semirreações.

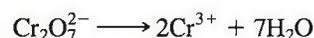


Passo 3: Balancear todos os átomos, com exceção do O e do H, separadamente em cada semirreação. Para reações em meio ácido, adicionar H₂O para balancear os átomos de O e H⁺ para balancear os átomos de H.

Semirreação de oxidação: a semirreação já está balanceada para os átomos de Fe. Para equilibrar a carga, adicionamos um elétron no lado direito da equação:



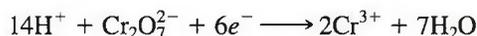
Semirreação de redução: como a reação ocorre em meio ácido, adicionamos sete moléculas de H₂O no lado direito da semirreação de redução para balancear os átomos de O:



Para balancear os átomos de H, adicionamos 14 íons H⁺ no lado esquerdo da equação:

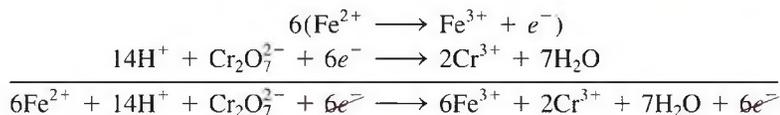


Há agora 12 cargas positivas no lado esquerdo da equação e apenas seis cargas positivas no lado direito. Portanto, adicionamos seis elétrons no lado esquerdo



Passo 4: Somar as duas semiequações e verificar se a equação final está balanceada. Os elétrons em ambos os lados devem anular-se. Se nas semirreações de oxidação e redução figurarem números diferentes de elétrons, é necessário multiplicar uma ou ambas as reações pelos coeficientes apropriados de modo a igualar o número de elétrons nas duas semirreações.

Na semirreação de oxidação está envolvido apenas um elétron, enquanto na semirreação de redução estão envolvidos seis. Para igualar o número de elétrons em ambas as semirreações, multiplicamos a semirreação de oxidação por 6:



Os elétrons em ambos os lados se cancelam e obtemos a equação iônica simplificada balanceada:



Passo 5: Verificar se a equação contém o mesmo número de cada tipo de átomos, bem como as mesmas cargas em ambos os lados da equação.

Em uma revisão final, verifica-se que a equação resultante foi equilibrada “atômica” e “eletricamente”.

Para as reações em meio básico, acertam-se primeiro os átomos tal como se procede em meio ácido (*Passo 4*). Em seguida, para cada íon H⁺ adiciona-se

Em uma semirreação de oxidação, os elétrons aparecem como produtos; em uma semirreação de redução, os elétrons aparecem como reagentes.

igual número de íons OH^- em *ambos* os lados da equação. No lado da equação em que se encontram simultaneamente os íons H^+ e OH^- , combine-os para dar H_2O . O Exemplo 18.1 ilustra o uso desse procedimento.

Exemplo 18.1

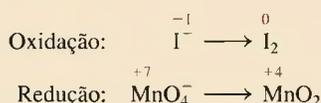
Escreva a equação iônica balanceada que representa a oxidação do íon iodeto (I^-) pelo íon permanganato (MnO_4^-) em solução básica para originar iodo molecular (I_2) e óxido de manganês(IV) (MnO_2).

Estratégia Seguimos o procedimento anterior para o balanceamento de equações redox. Note que a reação ocorre em meio básico.

Resolução *Passo 1:* A equação não balanceada é



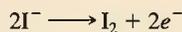
Passo 2: As duas semirreações são:



Passo 3: Balancear todos os átomos e cargas em cada semirreação. Semirreação de oxidação: primeiro acertamos os átomos de I:



Para igualar as cargas, adicionamos $2e^-$ no lado direito da equação:



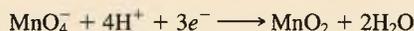
Semirreação de redução: para balancear os átomos de O, adicionamos duas moléculas de H_2O no lado direito:



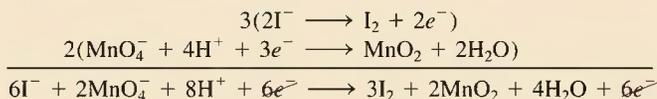
Para balancear os átomos de H, adicionamos quatro íons H^+ no lado esquerdo:



Como há três cargas líquidas positivas no lado esquerdo, temos de adicionar três elétrons no mesmo lado para balancear as cargas:



Passo 4: Somamos agora as semirreações de oxidação e redução para obter a reação global. Para igualar o número de elétrons, multiplicamos a semirreação de oxidação por 3 e a semirreação de redução por 2:



Os elétrons em ambos os lados se cancelam e obtemos a equação iônica simplificada:



Esta é a equação balanceada em meio ácido. Contudo, como a reação ocorre em meio básico e há oito íons H^+ , teremos de adicionar igual número de íons OH^- em ambos os lados da equação:



(Continua)

(Continuação)

Finalmente, combinando os íons H^+ e OH^- para dar H_2O , obtemos:



Passo 5: A revisão final mostra que a equação está balanceada em termos de átomos e de cargas.

Exercício Faça o balanceamento da seguinte equação para a reação em meio ácido utilizando o método do íon-elétron:



Problemas semelhantes: 18.1, 18.2.

18.2 Células galvânicas

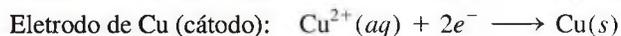
Vimos na Seção 4.4 que, quando um pedaço de zinco metálico é mergulhado em uma solução de CuSO_4 , o Zn é oxidado a íons Zn^{2+} e os íons Cu^{2+} são reduzidos a cobre metálico (ver Figura 4.10):



Os elétrons são transferidos diretamente em solução do agente redutor (Zn) para o agente oxidante (Cu^{2+}). Se separarmos fisicamente o agente oxidante do agente redutor, a transferência de elétrons pode ocorrer por um meio condutor exterior (um fio metálico). À medida que a reação progride, estabelece-se um fluxo contínuo de elétrons e, portanto, produz-se eletricidade (isto é, produz-se trabalho elétrico tal como a força motriz de um motor elétrico).

O dispositivo experimental usado para produzir eletricidade a partir de uma reação espontânea é designado por *célula galvânica* ou *célula voltaica*, em homenagem aos cientistas italianos Luigi Galvani e Alessandro Volta, que construíram as primeiras versões do dispositivo. A Figura 18.1 mostra os componentes essenciais de uma célula galvânica. Uma barra de zinco é mergulhada em uma solução de ZnSO_4 e uma barra de cobre é mergulhada em uma solução de CuSO_4 . A célula galvânica funciona com base no princípio de que a oxidação do Zn a Zn^{2+} e a redução do Cu^{2+} a Cu podem ser levadas a ocorrer simultaneamente em locais separados, com a transferência de elétrons acontecendo por meio de um condutor exterior. As barras de zinco e cobre são chamadas *eletrodos*. Este sistema particular de eletrodos (Zn e Cu) e soluções (ZnSO_4 e CuSO_4) é chamado de célula de Daniell. Por definição, em uma célula galvânica, *o eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado ânodo e o eletrodo onde ocorre a redução é o cátodo*.

Para a célula de Daniell, as *reações de oxidação e de redução nos eletrodos* designadas *reações de semicélula* são:



Note que, a não ser que as duas soluções estejam separadas uma da outra, os íons Cu^{2+} reagirão diretamente com a barra de zinco:



não havendo produção de trabalho elétrico útil.

Para completar o circuito elétrico, as soluções têm de ser ligadas entre si por um meio condutor pelo qual os cátions e os ânions possam se mover de um compartimento para o outro. Esta exigência é satisfeita por uma *ponte salina*, a qual, na sua forma mais simples, é um tubo em U invertido que contém uma solução eletrolítica inerte, como KCl ou NH_4NO_3 , cujos íons não reagirão com os outros

 Animação
Células galvânicas

 Animação
Geração de corrente a partir de uma célula voltaica

 Animação
A célula voltaica de Cu/Zn

Na ordem alfabética, ânodo precede cátodo e oxidação precede redução. Portanto, o ânodo é onde ocorre a oxidação e o cátodo é onde ocorre a redução.

As reações de semicélula são semelhantes às semirreações discutidas anteriormente.

 Animação
Operação da célula voltaica

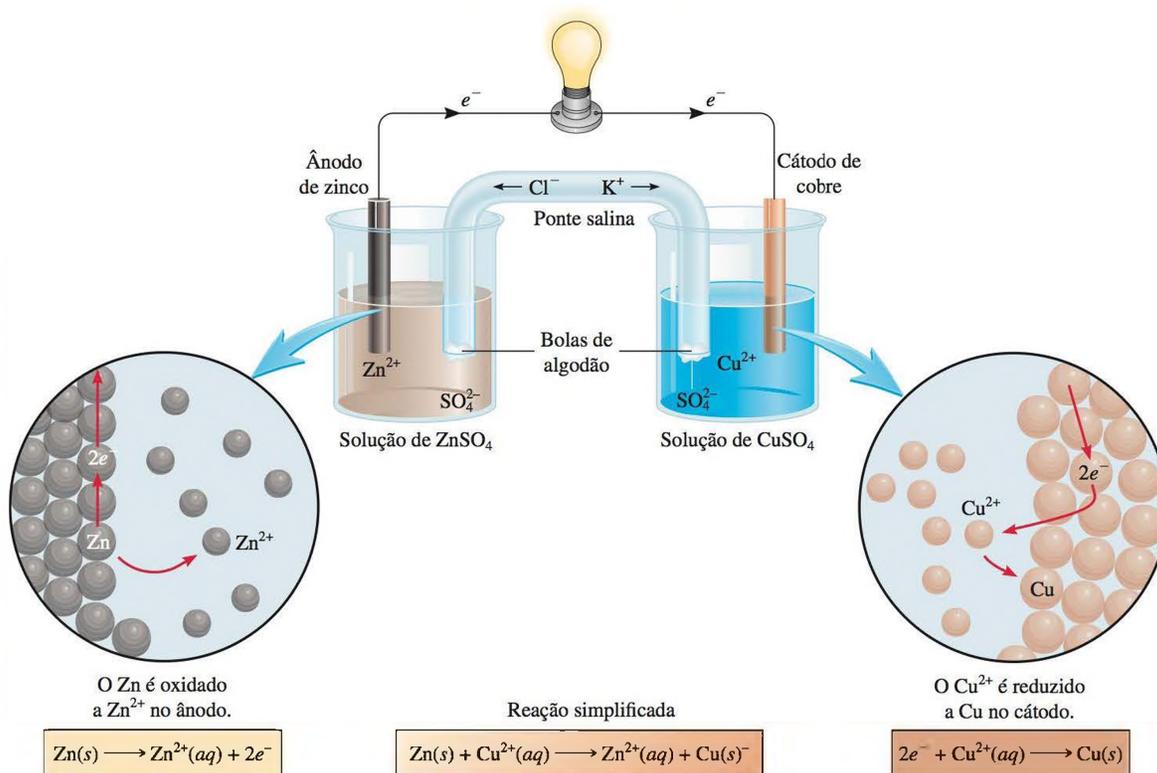


Figura 18.1 Uma célula galvânica. A ponte salina (um tubo em U invertido) contendo uma solução de KCl proporciona um meio eletricamente condutor entre as duas soluções. As aberturas do tubo em U estão levemente rolhadas com bolas de algodão para impedir que a solução de KCl flua para dentro do compartimento, enquanto permite o movimento dos ânions e cátions. A luz acende à medida que os elétrons fluem no circuito exterior do eletrodo de Zn (ânodo) para o eletrodo de Cu (cátodo).

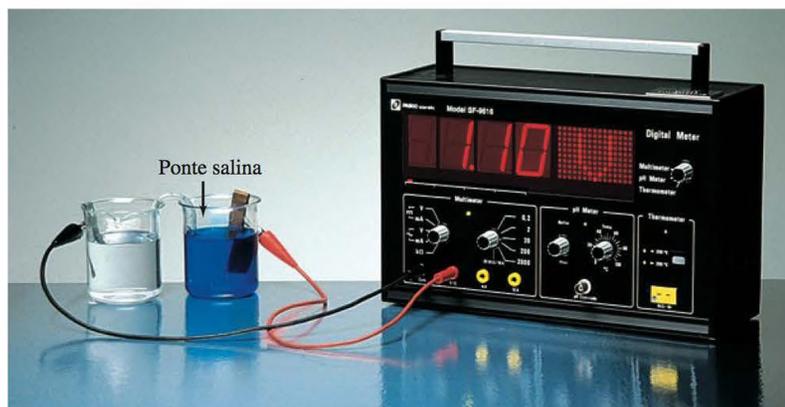
íons em solução ou com os eletrodos (ver Figura 18.1). No decorrer da reação redox global, os elétrons fluem no circuito exterior pelo fio condutor do ânodo (eletrodo de Zn) para o cátodo (eletrodo de Cu). Na solução, os cátions (Zn^{2+} , Cu^{2+} e K^{+}) se moverão na direção do cátodo, ao passo que os ânions (SO_4^{2-} e Cl^{-}) se moverão na direção do ânodo. Na ausência da ponte salina que liga as duas soluções, a formação de carga positiva no compartimento anódico (devido à formação de íons Zn^{2+}) e de carga negativa no compartimento catódico (originada quando alguns íons Cu^{2+} são reduzidos a Cu) impediria rapidamente a célula de operar.

O fato de haver um fluxo de corrente elétrica do ânodo para o cátodo deve-se a uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Este fluxo de corrente elétrica é semelhante à queda de água em uma cachoeira, que ocorre devido à diferença de energia potencial, ou ao fluxo de um gás de uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão. A *diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo* pode ser medida experimentalmente usando um voltímetro (Figura 18.2). A voltagem entre os eletrodos de uma célula galvânica é chamada de **voltagem da célula**, ou *potencial de célula*. Outra designação comum para a voltagem da célula é **força eletromotriz**, ou *fem* (E), que, apesar do seu nome, é uma medida de voltagem e não de força. Veremos mais adiante que o potencial de uma célula depende não só da natureza dos eletrodos e dos íons, mas também das concentrações de íons e da temperatura à qual a célula opera.

Chama-se de *diagrama de célula* a notação convencional usada para representar as células galvânicas. Para a célula de Daniell representada na Figura 18.1, e considerando que as concentrações dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} são $1M$, o diagrama da célula é



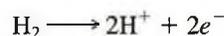
Figura 18.2 Montagem experimental da célula galvânica descrita na Figura 18.1. Repare no tubo em U (ponte salina) que liga os dois copos. Quando as concentrações de ZnSO_4 e de CuSO_4 são 1 molar (1M) a 25°C , o potencial da célula é 1,10 V. Não há fluxo elétrico entre os eletrodos durante a medição da voltagem.



Os traços verticais representam um limite de fase. Por exemplo, o eletrodo de Zn é sólido e os íons Zn^{2+} (provenientes do ZnSO_4) estão em solução. Assim, colocamos um traço entre o Zn e o Zn^{2+} para indicar o contato entre as fases. O traço duplo indica a presença da ponte salina. Por convenção, o ânodo é escrito primeiro à esquerda do traço duplo e os demais componentes aparecem pela ordem que os encontramos quando nos deslocamos do ânodo para o cátodo.

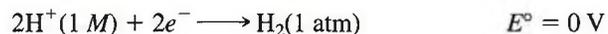
18.3 Potenciais padrão de redução

Quando ambas as concentrações dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} são 1,0 M, verifica-se que o potencial ou a fem da célula de Daniell é 1,10 V a 25°C (ver Figura 18.2). Como relacionar este potencial com a reação redox correspondente? Assim como a reação global da célula pode ser considerada a soma de duas reações de semicélula, a fem medida também pode ser vista como a soma dos potenciais elétricos nos eletrodos de Zn e Cu. Conhecendo um destes potenciais de eletrodo, poderíamos obter o outro por subtração (de 1,10 V). Não é possível medir o potencial de um único eletrodo, mas se fixarmos arbitrariamente em zero o valor do potencial de um dado eletrodo, poderemos usá-lo para determinar os potenciais relativos de outros eletrodos. O eletrodo de hidrogênio, representado na Figura 18.3, serve como referência para este fim. Hidrogênio gasoso é borbulhado em uma solução de ácido clorídrico a 25°C . O eletrodo de platina tem duas funções. Primeiro, ele proporciona uma superfície na qual poderá ocorrer a dissociação das moléculas de hidrogênio:



Segundo, ele funciona como um condutor elétrico para o circuito exterior.

Em condições padrão (isto é, quando a pressão de H_2 é 1 atm e a concentração da solução de HCl é 1 M), o potencial para a reação de redução do H^+ a 25°C é definido como *exatamente zero*:



O expoente “0” designa as condições padrão e E° é o **potencial padrão de redução**, definido como o potencial associado à reação de redução que ocorre em um eletrodo quando todos os solutos possuem concentração 1 M e todos os gases estão a 1 atm. Portanto, o potencial padrão de redução do eletrodo de hidrogênio é zero. O eletrodo de hidrogênio é chamado de **eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)**.

Podemos usar o EPH para medir os potenciais de outros tipos de eletrodos. A Figura 18.4 mostra uma célula galvânica constituída por um eletrodo de Zn

A escolha de uma referência arbitrária para medir o potencial de um eletrodo é semelhante à escolha da superfície do oceano como altitude de referência (atribuindo-lhe o valor zero metro), considerando então qualquer altitude terrestre como um certo número de metros acima ou abaixo do nível do mar.

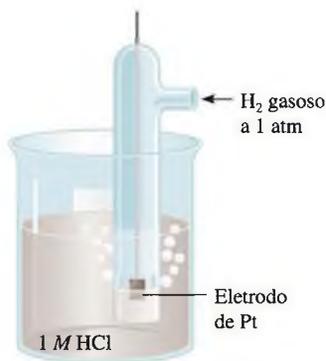


Figura 18.3 Eletrodo de hidrogênio nas condições padrão. Hidrogênio gasoso a 1 atm é borbulhado em uma solução de HCl 1 M. O eletrodo de platina faz parte do eletrodo de hidrogênio.

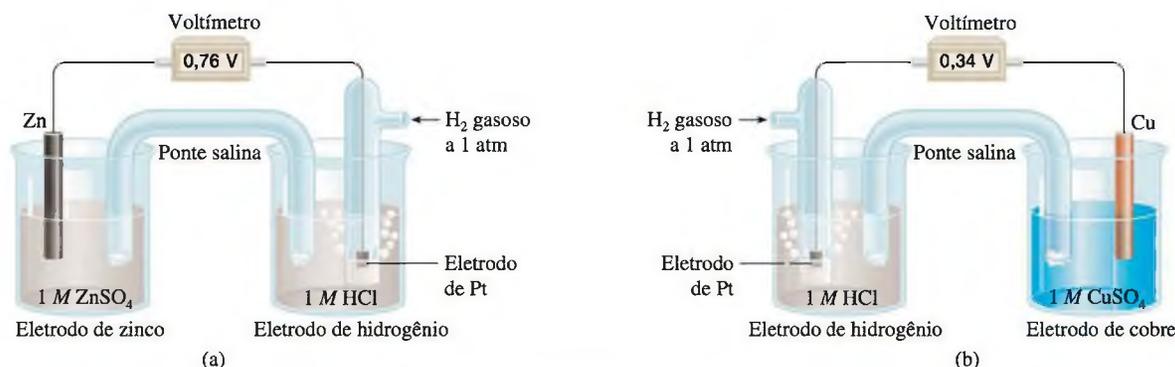
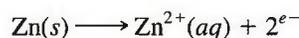
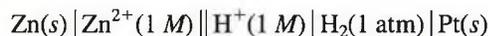


Figura 18.4 (a) Célula constituída por um eletrodo de zinco e um eletrodo de hidrogênio. (b) Célula constituída por um eletrodo de cobre e um eletrodo de hidrogênio. Ambas as células se encontram nas condições padrão. Note que em (a) o EPH atua como cátodo, mas em (b) atua como ânodo. Conforme mencionado na Figura 18.2, não há fluxo elétrico entre os eletrodos durante a medição da voltagem.

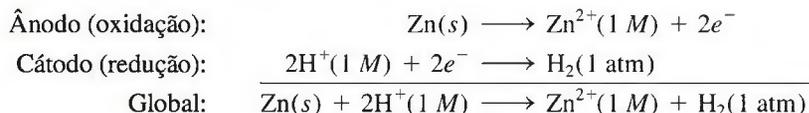
e um EPH. Neste caso, o eletrodo de Zn funciona como ânodo e o EPH como cátodo. Chegamos a esta conclusão pelo fato de a massa do eletrodo de Zn diminuir durante o funcionamento da célula, o que está de acordo com a perda do zinco para a solução por meio da reação de oxidação:



O diagrama da célula é:



Conforme mencionado anteriormente, o eletrodo de Pt proporciona a superfície na qual ocorrerá a redução. Quando todos os reagentes estão no estado padrão (isto é, H_2 a 1 atm, íons H^{+} e Zn^{2+} a 1 M), a fem da célula é 0,76 V a 25°C. Podemos escrever as reações de semicélula da seguinte forma:



Por convenção, a **fem padrão** da célula, $E_{\text{célula}}^{\circ}$, é o resultado da contribuição anódica e da contribuição catódica e é dada por

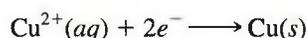
$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} \quad (18.1)$$

em que $E_{\text{cátodo}}^{\circ}$ e $E_{\text{ânodo}}^{\circ}$ são *ambos* os potenciais padrão de redução dos eletrodos. Para a célula Zn-EPH, temos

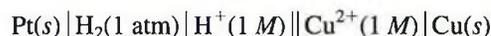
$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ 0,76 \text{ V} &= 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \end{aligned}$$

em que os índices H^{+}/H_2 e Zn^{2+}/Zn significam, respectivamente, $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2$ e $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}$. Portanto, o potencial padrão de redução do zinco, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, é $-0,76 \text{ V}$.

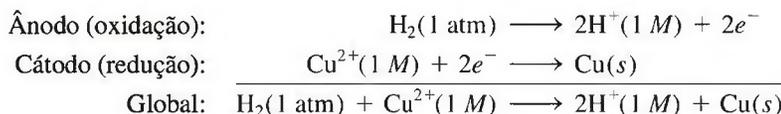
O potencial padrão do eletrodo de cobre pode ser obtido de modo semelhante, usando uma célula com um eletrodo de cobre e um EPH [Figura 18.4(b)]. Neste caso, o eletrodo de cobre é o cátodo porque a sua massa aumenta durante o funcionamento da célula, o que é consistente com a reação de redução:



O diagrama da célula é



e as reações de semicélula são

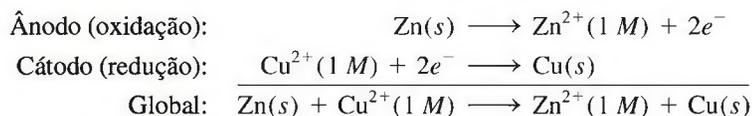


Em condições padrão e a 25°C, a fem da célula é 0,34 V, de modo que escrevemos

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} \\ 0,34 \text{ V} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0 \end{aligned}$$

Neste caso, o potencial padrão de redução do cobre, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$, é 0,34 V, em que o índice significa $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$.

Para a célula de Daniell representada na Figura 18.1, agora podemos escrever



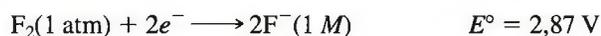
A fem da célula é

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) \\ &= 1,10 \text{ V} \end{aligned}$$

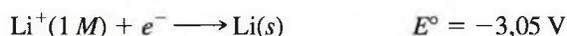
Como no caso de ΔG° (p. 795), podemos usar o sinal de E° para prever a espontaneidade de uma reação redox. Um valor positivo de E° significa que a formação de produtos é favorecida na reação redox quando se atinge o equilíbrio. De modo inverso, um valor negativo de E° significa que no equilíbrio existirão mais reagentes do que produtos. Mais adiante neste capítulo analisaremos as relações entre $E_{\text{célula}}^{\circ}$, ΔG° e K .

A Tabela 18.1 apresenta os potenciais padrão de redução para um conjunto de reações de semicélula. Por definição, o EPH tem um valor de E° de 0,00 V. Abaixo do EPH, os potenciais padrão de redução negativos aumentam, enquanto acima dele são os potenciais padrão de redução positivos que aumentam. É importante compreender os seguintes aspectos relativos à tabela:

1. Os valores de E° referem-se às reações de semicélula lidas no sentido direto (da esquerda para a direita).
2. Quanto mais positivo for E° , maior é a tendência de a substância ser reduzida. Por exemplo, a reação de semicélula



tem o valor mais elevado de E° de todas as reações de semicélula. Assim, F_2 é o agente oxidante *mais forte* porque tem a maior tendência para ser reduzido. No outro extremo há a reação



A série de atividades na Figura 4.16 é baseada nos dados apresentados na Tabela 18.1.

Tabela 18.1 Potenciais padrão de redução a 25°C*

Semirreação	E°(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2,07
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1,82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1,70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1,51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1,33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1,23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1,07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0,96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0,92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0,85
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0,59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0,53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0,40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0,20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0,15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0,00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0,13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0,14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0,25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	-0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0,31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0,40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0,44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0,74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0,76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1,18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1,66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	-1,85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2,37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2,71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2,87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	-2,89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2,90
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2,93
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3,05

Força crescente como agente oxidante

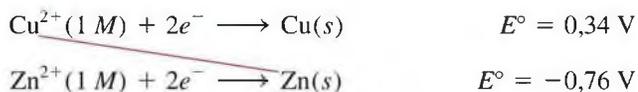
Força crescente como agente redutor

* Para todas as semirreações a concentração das espécies dissolvidas é 1 M e a pressão dos gases é 1 atm. Estes são os valores padrão.

que apresenta o valor de E° mais negativo. Portanto, o íon Li^+ é o agente oxidante *mais fraco* porque é a espécie mais difícil de reduzir. De modo inverso, dizemos que o íon F^- é o agente redutor mais fraco e o Li metálico é o agente redutor mais forte. Em condições padrão, a força dos agentes oxidantes (as espécies presentes no lado esquerdo das semirreações da Tabela 18.1) aumenta de baixo para cima e a força dos agentes redutores (as espécies presentes no lado direito das mesmas semirreações) aumenta de cima para baixo.

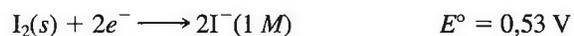
- As reações de semicélula são reversíveis. Qualquer eletrodo pode funcionar quer como ânodo quer como cátodo dependendo das condições. Vimos anteriormente que em uma célula o EPH funciona como cátodo (H^+ é reduzido a H_2) quando acoplado com o zinco; no entanto, quando acoplado ao cobre, ele funciona como ânodo (H_2 é oxidado a H^+).
- Em condições padrão, qualquer espécie situada à esquerda em uma dada reação de semicélula reagirá espontaneamente com uma espécie situada à direita em qualquer reação de semicélula localizada *abaixo* dela na Tabela 18.1. Este princípio é por vezes chamado de *regra da diagonal*. No caso da célula de Daniell

A linha diagonal cinza mostra que Cu^{2+} é o agente oxidante e Zn é o agente redutor.

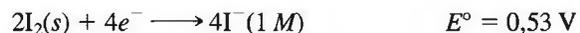


Vemos que a substância no lado esquerdo da primeira reação de semicélula é o Cu^{2+} e que a substância no lado direito da segunda reação de semicélula é o Zn. Portanto, como já vimos, o Zn reduz espontaneamente o Cu^{2+} para formar Zn^{2+} e Cu.

- A modificação dos coeficientes estequiométricos de uma reação de semicélula *não* afeta o valor de E° porque os potenciais de eletrodo são propriedades intensivas. Isso significa que o valor de E° não é afetado pelo tamanho dos eletrodos nem pela quantidade de solução presente. Por exemplo



mas E° não varia se ambos os membros da semirreação forem multiplicados por 2:



- Assim como para ΔH , ΔG e ΔS , sempre que se inverter a reação de semicélula, E° muda de sinal mantendo, no entanto, o seu valor.

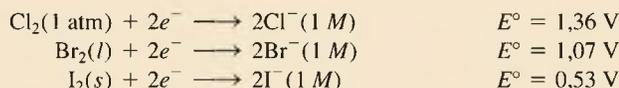
Como os Exemplos 18.2 e 18.3 mostram, a Tabela 18.1 permite prever o resultado de uma dada reação redox nas condições padrão, quer ela ocorra em uma célula galvânica em que o agente oxidante e o redutor estão separados fisicamente um do outro, ou em um recipiente, onde os reagentes se encontram no mesmo meio.

Exemplo 18.2

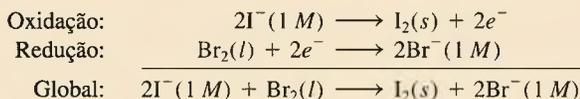
Preveja o que acontecerá ao adicionar bromo (Br_2) a uma solução contendo NaCl e NaI a 25°C . Admita que todas as espécies estão no estado padrão.

Estratégia Para prever que reação(ões) redox ocorrerá(ão), temos de comparar os potenciais padrão de redução do Cl_2 , Br_2 e I_2 e aplicar a regra da diagonal.

Resolução Consultando a Tabela 18.1, escrevemos as reações e os respectivos potenciais padrão de redução:



Aplicando a regra da diagonal, vemos que o Br_2 oxidará o I^- , mas não oxidará o Cl^- . Portanto, a única reação que ocorrerá de forma apreciável nas condições padrão será:



Verificação Podemos confirmar esta conclusão pelo cálculo de $E^\circ_{\text{célula}}$. Tente fazê-lo. Repare que os íons Na^+ são inertes, por isso, não participam da reação redox.

Exercício O Sn pode reduzir o Zn^{2+} (aq) em condições padrão?

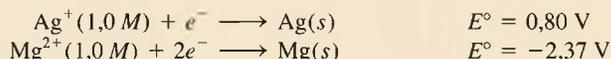
Problemas semelhantes: 18.14, 18.17.

Exemplo 18.3

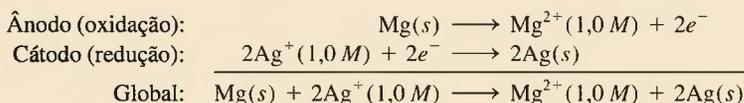
Uma célula galvânica é constituída por um eletrodo de Mg mergulhado em uma solução 1,0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e por um eletrodo de Ag mergulhado em uma solução 1,0 M de AgNO_3 . Calcule a fem padrão da célula a 25°C.

Estratégia À primeira vista parece difícil identificar o ânodo e o cátodo na célula galvânica. Consultando a Tabela 18.1, escrevemos as semirreações para Ag e Mg e os respectivos potenciais padrão de redução. Aplicando a regra da diagonal, identificamos o ânodo e o cátodo.

Resolução Os potenciais padrão são:



Aplicando a regra da diagonal, vemos que Ag^+ oxidará Mg:



Repare que, para balancear a equação global, multiplicamos a reação de redução do Ag^+ por 2. Podemos fazer isso porque E° é uma propriedade intensiva e, portanto, o seu valor não é afetado por este procedimento. Obtemos então a fem da célula utilizando a Equação (18.1) e a Tabela 18.1:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} \\ &= 0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) \\ &= 3,17 \text{ V} \end{aligned}$$

Verificação O valor positivo de E° mostra que a reação direta é favorecida.

Exercício Qual é a fem padrão de uma célula galvânica constituída por um eletrodo de Cd mergulhado em uma solução 1,0 M de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e por um eletrodo de Cr mergulhado em uma solução 1,0 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ a 25°C?

Problemas semelhantes: 18.11, 18.12.

Revisão de conceitos

Qual dos seguintes metais reagirá com (isto é, será oxidado por) HNO_3 , mas não com HCl : Cu, Zn, Ag?

18.4 Termodinâmica das reações redox

A nossa próxima etapa consiste em ver como $E_{\text{célula}}^{\circ}$ está relacionado com outras grandezas termodinâmicas, como ΔG° e K . Em uma célula galvânica, a energia química é convertida em energia elétrica para produzir trabalho elétrico, como para movimentar um motor elétrico. A energia elétrica é, neste caso, o produto da fem da célula pela carga elétrica total (em coulombs) que atravessa a célula:

$$\text{energia elétrica} = \text{volts} \times \text{coulombs} = \text{joules}$$

A igualdade significa que

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

A carga total é determinada pelo número de elétrons que passa através da célula, assim, temos

$$\text{carga total} = \text{número de } e^{-} \times \text{carga de um } e^{-}$$

Geralmente é mais conveniente expressar a carga total em quantidades molares. A carga de um mol de elétrons é designada **constante de Faraday (F)**, em homenagem ao químico e físico inglês Michael Faraday,¹ onde

$$\begin{aligned} 1 F &= 6,022 \times 10^{23} e^{-} / \text{mol } e^{-} \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} / e^{-} \\ &= 9,647 \times 10^4 \text{ C} / \text{mol } e^{-} \end{aligned}$$

Na maioria dos cálculos, arredondamos a constante de Faraday para 96 500 C/mol e^{-} .

Portanto, a carga total pode agora ser expressa por nF , onde n é o número de mols dos elétrons trocados entre o agente oxidante e o agente redutor na equação redox global do processo eletroquímico.

A fem medida ($E_{\text{célula}}$) é o potencial *máximo* que a célula pode atingir. Portanto, o trabalho elétrico (w_{ele}), que é o trabalho máximo que pode ser realizado (w_{max}), é dado pelo produto da carga total e da fem da célula:

$$w_{\text{max}} = w_{\text{ele}} = -nFE_{\text{célula}}$$

A convenção de sinais para o trabalho elétrico é a mesma que foi utilizada para o trabalho P - V , discutido na Seção 6.3.

O sinal negativo indica que o trabalho é realizado pelo sistema (célula galvânica) sobre o exterior. No Capítulo 17 definiu-se energia livre como a energia disponível para realizar trabalho. Especificamente, a variação de energia livre (ΔG) representa a quantidade máxima de trabalho útil que pode ser obtida de uma reação:

$$\Delta G = w_{\text{max}} = w_{\text{ele}}$$

¹ Michael Faraday (1791-1867). Químico e físico inglês, reconhecido como o grande cientista experimental do século XIX. Ele começou a trabalhar aos 13 anos como aprendiz de encadernador, mas logo se interessou por questões científicas ao ler um livro de química. Faraday inventou o motor elétrico e foi o primeiro a demonstrar o princípio de funcionamento dos geradores elétricos. Além de contribuições notáveis para as áreas de eletricidade e magnetismo, Faraday trabalhou também em atividade óptica e descobriu e deu nome ao benzeno.

Portanto, é possível escrever

$$\Delta G = -nFE_{\text{célula}} \quad (18.2)$$

Para uma reação espontânea, ΔG é negativo. Como n e F são ambas quantidades positivas, $E_{\text{célula}}$ também tem de ser positiva. Para as reações em que os reagentes e os produtos estão no estado padrão (1 M ou 1 atm), a Equação (18.2) transforma-se em

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{célula}}^\circ \quad (18.3)$$

Agora podemos relacionar $E_{\text{célula}}^\circ$ com a constante de equilíbrio (K) de uma reação redox. Na Seção 17.5 vimos que a variação da energia livre padrão, ΔG° , associada a uma reação está relacionada com a sua constante de equilíbrio por meio de [ver Equação (17.14)]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Portanto, a partir das Equações (17.14) e (18.3), obtemos

$$-nFE_{\text{célula}}^\circ = -RT \ln K$$

Resolvendo $E_{\text{célula}}^\circ$ temos

$$E_{\text{célula}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (18.4)$$

Quando $T = 298 \text{ K}$, a Equação (18.4) pode ser simplificada substituindo R e F pelos seus valores:

$$E_{\text{célula}}^\circ = \frac{(8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96.500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

ou

$$E_{\text{célula}}^\circ = \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (18.5)$$

Transformando o logaritmo natural em logaritmo decimal, a Equação (18.5) assume a seguinte forma:

$$E_{\text{célula}}^\circ = \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.6)$$

Portanto, se qualquer uma das três quantidades ΔG° , K ou $E_{\text{célula}}^\circ$ for conhecida, as outras duas podem ser calculadas usando a Equação (17.14), a Equação (18.3) ou a Equação (18.4) (Figura 18.5). A Tabela 18.2 sintetiza as relações entre ΔG° , K e $E_{\text{célula}}^\circ$ e também o modo de caracterizar a espontaneidade de uma reação redox. Por uma questão de simplicidade, omitimos o subscrito “célula” em E e E° .

Os Exemplos 18.4 e 18.5 aplicam as Equações (18.3) e (18.5).

Exemplo 18.4

Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C:



(Continua)

Nos cálculos que envolvem F , o símbolo e⁻ é por vezes omitido.

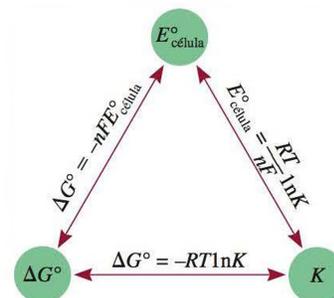


Figura 18.5 Relações entre E° , K e ΔG° .

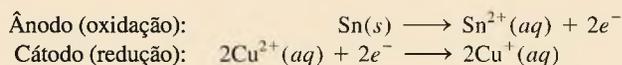
Tabela 18.2 Relações entre ΔG° , K e $E^\circ_{\text{célula}}$

ΔG°	K	$E^\circ_{\text{célula}}$	Reações em condições padrão
Negativa	> 1	Positiva	Espontânea (favorece formação de produtos)
0	$= 1$	0	Em equilíbrio
Positiva	< 1	Negativa	Não espontânea (favorece a formação de reagentes)

(Continuação)

Estratégia A relação entre a constante de equilíbrio K e a fem padrão é dada pela Equação (18.5): $E^\circ_{\text{célula}} = (0,0257 \text{ V}/n) \ln K$. Portanto, se podemos determinar a fem padrão, podemos também calcular a constante de equilíbrio. É possível calcular $E^\circ_{\text{célula}}$ para uma célula galvânica hipotética constituída por dois pares redox (Sn^{2+}/Sn e Cu^{2+}/Cu) a partir dos potenciais padrão de redução listados na Tabela 18.1.

Resolução As reações de semicélula são:



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \\ &= 0,15 \text{ V} - (-0,14 \text{ V}) \\ &= 0,29 \text{ V} \end{aligned}$$

A Equação (18.5) pode ser escrita assim

$$\ln K = \frac{nE^\circ}{0,0257 \text{ V}}$$

Na reação global, $n = 2$. Logo

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{(2)(0,29 \text{ V})}{0,0257 \text{ V}} = 22,6 \\ K &= e^{22,6} = 7 \times 10^9 \end{aligned}$$

Problemas semelhantes: 18.23, 18.24.

Exercício Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C



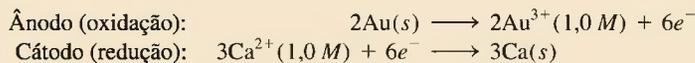
Exemplo 18.5

Calcule a variação de energia livre padrão associada à seguinte reação a 25°C .



Estratégia A relação entre a variação da energia livre padrão e a fem padrão de uma célula é dada pela Equação (18.3): $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{célula}}$. Portanto, se podemos determinar $E^\circ_{\text{célula}}$ podemos também calcular ΔG° . É possível calcular $E^\circ_{\text{célula}}$ para uma célula galvânica hipotética constituída por dois pares redox (Au^{3+}/Au e Ca^{2+}/Ca) a partir dos potenciais padrão de redução listados na Tabela 18.1.

Resolução As reações de semicélula são



$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^{\circ} - E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} \\ &= -2,87\text{ V} - 1,50\text{ V} \\ &= -4,37\text{ V} \end{aligned}$$

Agora usamos a Equação (18.3):

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

A reação global mostra que $n = 6$, de modo que

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -(6)(96,500\text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4,37\text{ V}) \\ &= 2,53 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= 2,53 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificação O valor positivo e elevado de ΔG° indica que a reação favorece os reagentes no equilíbrio. Este resultado é consistente com o valor negativo de E° para a célula galvânica.

Exercício Calcule ΔG° para a seguinte reação a 25°C.



Problema semelhante: 18.26.

Revisão de conceitos

Compare a facilidade na determinação da constante de equilíbrio de uma reação através de medidas eletroquímicas com aquelas por meios químicos em geral [ver Equação (17.14)].

18.5 Influência da concentração na fem da célula

Até agora abordamos reações redox em que os reagentes e os produtos se encontram nos respectivos estados padrão. No entanto, as condições padrão são frequentemente difíceis e, por vezes, impossíveis de manter. Contudo, há uma relação matemática entre a fem de uma célula galvânica e a concentração de reagentes e produtos em uma reação redox quando as condições são diferentes das condições padrão. Essa equação é derivada em seguida.

Equação de Nernst

Considere uma reação redox do tipo



Da Equação (17.13), temos

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Como $\Delta G = -nFE$ e $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$, a equação pode ser expressa como

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln Q$$

Dividindo ambos os membros da equação por $-nF$, obtemos

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (18.7)$$

Repare que a equação de Nernst é utilizada para calcular a voltagem da célula em condições diferentes das condições padrão.

em que Q é o quociente de reação (ver Seção 14.4). A Equação (18.7) é conhecida como *equação de Nernst*.² A 298 K, a Equação (18.7) pode ser reescrita como

$$E = E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad (18.8)$$

ou, passando a logaritmos decimais

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.9)$$

Durante o funcionamento da célula galvânica, os elétrons fluem do ânodo para o cátodo, resultando na formação de produto e na diminuição da concentração do reagente. Portanto, Q aumenta, o que significa que E diminui. Consequentemente, a célula atinge o equilíbrio. No equilíbrio, não há transferência de elétrons, assim $E = 0$ e $Q = K$, em que K é a constante de equilíbrio.

A equação de Nernst permite calcular E em função das concentrações de reagentes e produtos em uma reação redox. Por exemplo, para a célula de Daniell da Figura 18.1



A equação de Nernst para esta célula a 25°C pode ser escrita como

$$E = 1,10 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Lembre-se de que as concentrações de sólidos puros (e de líquidos puros) não aparecem na expressão de Q .

Se a razão $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ for menor do que 1, $\ln ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$ é um número negativo e, consequentemente, o segundo termo do lado direito da equação anterior é positivo. Nestas condições, E é maior que a fem padrão E° . Se o quociente for maior do que 1, E será menor do que E° .

O Exemplo 18.6 ilustra a utilização da equação de Nernst.

Exemplo 18.6

Preveja se a reação seguinte ocorreria espontaneamente a 298 K:



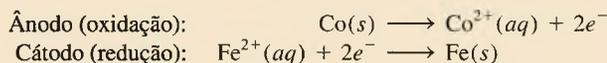
sabendo que $[\text{Co}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$.

Estratégia Uma vez que a reação não ocorre nas condições padrão (as concentrações não são 1 M), precisamos da equação de Nernst [Equação (18.8)] para calcular a fem (E) de uma célula galvânica hipotética e determinar a espontaneidade da reação.

² Walther Hermann Nernst (1864-1941). Químico e físico alemão que desenvolveu seu trabalho essencialmente em soluções eletrolíticas e termodinâmica. Entre suas invenções está um piano elétrico. Recebeu o prêmio Nobel de Química em 1920 por sua contribuição para a termodinâmica.

A fem padrão (E°) pode ser calculada usando os potenciais padrão de redução da Tabela 18.1. Recorde que as substâncias sólidas não aparecem no quociente reacional (Q) na equação de Nernst. Note que são transferidos 2 mols de elétrons por mol da reação, isto é, $n = 2$.

Solução As semirreações são:



$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^\circ &= E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ânodo}}^\circ \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ \\ &= -0,44 \text{ V} - (-0,28 \text{ V}) \\ &= -0,16 \text{ V} \end{aligned}$$

A partir da Equação (18.8), escrevemos

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0,16 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0,15}{0,68} \\ &= -0,16 \text{ V} + 0,019 \text{ V} \\ &= -0,14 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que E é negativo, a reação não é espontânea na direção em que está escrita.

Exercício A seguinte reação ocorrerá espontaneamente a 25°C , tendo em conta que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,60 \text{ M}$ e $[\text{Cd}^{2+}] = 0,010 \text{ M}$?



Problemas semelhantes: 18.31, 18.32.

Suponha agora que queremos determinar o valor da razão $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ para a qual a reação do Exemplo 18.6 se tornaria espontânea. Podemos usar a Equação (18.8) do seguinte modo:

$$E = E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Primeiro consideramos E igual a zero, dado que isso corresponde à situação de equilíbrio.

$$\begin{aligned} 0 &= -0,16 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= -12,5 \\ \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= e^{-12,5} = K \end{aligned}$$

ou

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

Portanto, para a reação ser espontânea, a razão $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ deve ser inferior a 4×10^{-6} , de modo que E se tornaria positivo.

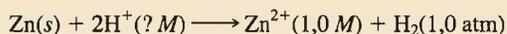
Como o Exemplo 18.7 mostra, se existirem gases envolvidos na reação da célula, as suas concentrações devem ser expressas em atm.

Quando $E = 0$, $Q = K$.

Exemplo 18.7

Considere a célula galvânica representada na Figura 18.4 (a). A sua fem (E) foi medida a 25°C, tendo-se obtido o valor de 0,54 V. Considere que $[Zn^{2+}] = 1,0 M$ e que $P_{H_2} = 1,0 \text{ atm}$. Calcule a concentração molar de H^+ .

Estratégia A equação de Nernst relaciona a fem de uma célula nas condições padrão com o seu valor em condições diferentes das padrão. A reação global da célula é:



Conhecido o valor da fem (E) da célula, aplicamos a equação de Nernst e calculamos $[H^+]$. Note que são transferidos 2 mols de elétrons por mol da reação, isto é, $n = 2$.

Solução Como vimos anteriormente (p. 821), a fem padrão (E°) da célula é 0,76 V. A partir da Equação (18.8), escrevemos

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} \\ 0,54 \text{ V} &= 0,76 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1,0)(1,0)}{[H^+]^2} \\ -0,22 \text{ V} &= -\frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ 17,1 &= \ln \frac{1}{[H^+]^2} \\ e^{17,1} &= \frac{1}{[H^+]^2} \\ [H^+] &= \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

Verificação O fato de no problema ser dada a fem em condições diferentes das padrão significa que nem todas as espécies reagentes têm as concentrações padrão. Uma vez que tanto os íons Zn^{2+} como o H_2 gasoso estão no estado padrão, $[H^+]$ será diferente de 1 M.

Exercício Qual é a fem de uma célula galvânica constituída pelas semicélulas Cd^{2+}/Cd e $Pt/H^+/H_2$ se $[Cd^{2+}] = 0,20 M$, $[H^+] = 0,16 M$ e $P_{H_2} = 0,80 \text{ atm}$?

As concentrações em Q são divididas pelo seu valor padrão de 1 M e a pressão é dividida por 1 atm.

Problema semelhante: 18.34.

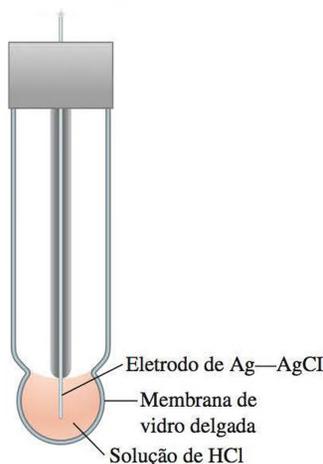


Figura 18.6 Eletrodo de vidro que, associado a um eletrodo de referência, é usado em um medidor de pH.

Revisão de conceitos

Considere o seguinte diagrama de célula:



Calcule o potencial de célula a 25°C. Como o potencial de célula se altera quando (a) $[Mg^{2+}]$ diminui por um fator de 4 e (b) $[Ni^{2+}]$ diminui por um fator de 3?

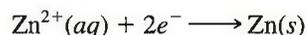
O Exemplo 18.7 mostra que uma célula galvânica cuja reação envolve íons H^+ pode ser utilizada para medir $[H^+]$ ou o pH. O medidor de pH descrito na Seção 15.3 baseia-se neste princípio. Contudo, o eletrodo de hidrogênio (ver Figura 18.3) não é normalmente usado no trabalho laboratorial porque é difícil de usar. Em vez dele emprega-se o *eletrodo de vidro*, mostrado na Figura 18.6. Este eletrodo consiste em uma membrana de vidro muito fina que é permeável aos íons H^+ . Um fio de prata revestido com cloreto de prata é mergulhado em uma solução

diluída de ácido clorídrico. Quando o eletrodo é colocado em uma solução cujo pH é diferente do da solução interior, a diferença de potencial que se desenvolve entre os dois lados da membrana pode ser monitorada utilizando um eletrodo de referência. A fem da célula composta pelo eletrodo de vidro e pelo eletrodo de referência é medida com um voltímetro que é calibrado em unidades de pH.

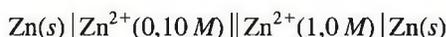
Células de concentração

Uma vez que o potencial de eletrodo depende da concentração dos íons, é possível construir uma célula galvânica a partir de duas semicélulas constituídas pelo *mesmo* material mas diferindo na concentração dos íons. Esta célula é chamada de *célula de concentração*.

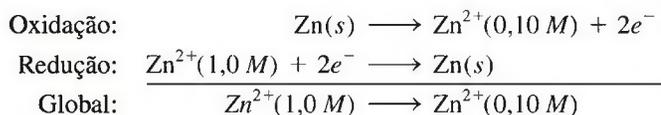
Considere a situação em que eletrodos de zinco são mergulhados em duas soluções de sulfato de zinco com concentrações 0,10 M e 1,0 M. As duas soluções estão em contato por meio de uma ponte salina e os eletrodos são ligados por um fio condutor em uma montagem semelhante à apresentada na Figura 18.1. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a tendência para a redução



aumenta com o aumento da concentração em íons Zn^{2+} . Portanto, a redução deveria ocorrer no compartimento contendo a solução mais concentrada, e a oxidação, naquele que contém a solução mais diluída. O diagrama da célula é



e as semirreações são



A fem da célula é

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{dil}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{conc}}}$$

em que os índices “dil” e “conc” se referem, respectivamente, às concentrações 0,10 M e 1,0 M. Para esta célula, o valor de E° é zero (o mesmo eletrodo e o mesmo tipo de íons estão envolvidos), assim

$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0,10}{1,0} \\ &= 0,0296 \text{ V} \end{aligned}$$

A fem das células de concentração em geral é pequena e decresce continuamente durante o funcionamento da célula à medida que as concentrações nos dois compartimentos se aproximam uma da outra. Quando as concentrações dos íons nos dois compartimentos são iguais, E torna-se zero, e não ocorrem mais modificações.

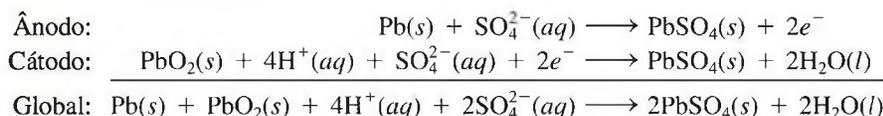
Uma célula biológica pode ser considerada uma célula de concentração para efeitos do cálculo do seu *potencial de membrana*. O potencial de membrana é o potencial elétrico que se estabelece através das membranas das diferentes células biológicas, incluindo as musculares e as nervosas. Ele é responsável pela propagação dos impulsos nervosos e pelo batimento cardíaco. Um potencial de membrana é estabelecido sempre que, no interior e no exterior da célula, as concentrações dos mesmos íons são diferentes. Por exemplo, as concentrações do íon K^{+} no interior e no exterior de uma célula nervosa são respectivamente 400 mM e 15 mM.

$$1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

rio fornece um potencial mais constante (1,35 V) do que a pilha de Leclanché, além de ter uma capacidade consideravelmente mais elevada e uma vida mais longa. Estas características tornam a bateria de mercúrio ideal para o uso em marca-passos, aparelhos auditivos, relógios elétricos e medidores de intensidade luminosa.

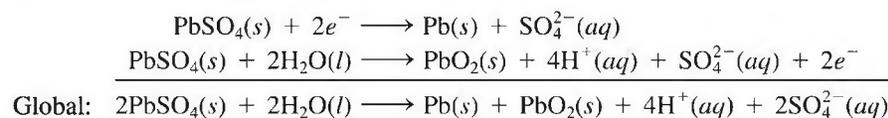
Baterias de chumbo

Uma bateria de armazenamento de chumbo comumente usada nos automóveis é constituída por seis células idênticas ligadas em série umas às outras. Cada célula tem um ânodo de chumbo e um cátodo de dióxido de chumbo (PbO_2) prensado em uma placa metálica (Figura 18.9). Tanto o cátodo como o ânodo estão imersos em uma solução aquosa de ácido sulfúrico que atua como eletrólito. As reações da célula são:



Em condições normais de funcionamento, cada célula produz 2 V; assim, para fornecer energia ao circuito de ignição do automóvel e demais sistemas elétricos, são necessárias seis células, as quais produzem um total de 12 V. A bateria de chumbo pode fornecer grandes quantidades de corrente em intervalos de tempo curtos, como é necessário para o arranque de um motor.

Diferentemente da pilha de Leclanché e da bateria de mercúrio, a bateria de chumbo é recarregável. Recarregar a bateria significa inverter a reação eletroquímica normal por meio da aplicação de um potencial externo ao cátodo e ao ânodo. (Este tipo de processo é chamado *eletrólise*, ver p. 843.) As reações que repõem os materiais originais são



Esta reação global é exatamente inversa à reação normal da célula.

Dois aspectos do funcionamento da bateria de chumbo merecem destaque. Em primeiro lugar, dado que a reação eletroquímica consome ácido sulfúrico, o grau de descarga da bateria pode ser determinado medindo a densidade do eletrólito

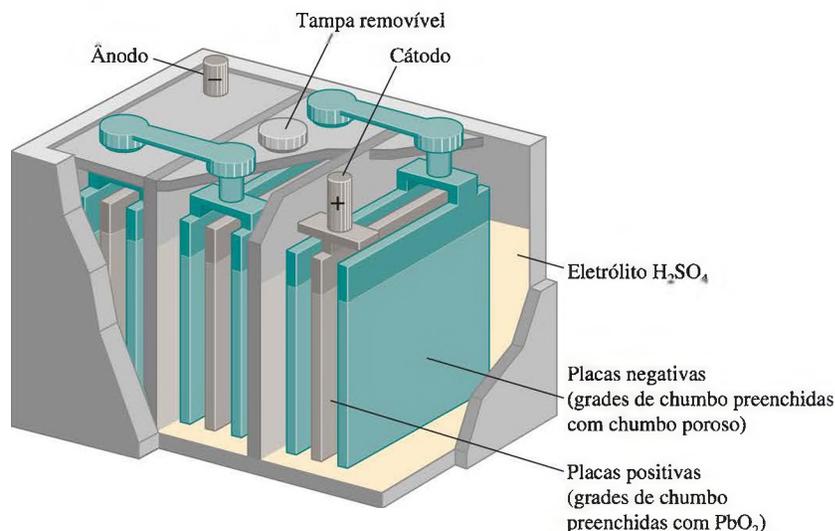


Figura 18.9 Interior de uma bateria de chumbo. Em condições normais de funcionamento, a concentração da solução de ácido sulfúrico é de cerca de 38% em massa.

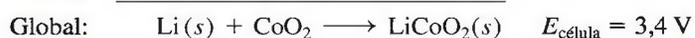
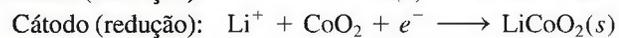
com um hidrômetro, procedimento frequentemente realizado nos postos de gasolina. A densidade do fluido em uma bateria “saudável” e completamente carregada deverá ser igual ou superior a 1,2 g/mL. Em segundo lugar, as pessoas que vivem em climas frios por vezes têm dificuldade em ligar seus carros porque a bateria “morreu”. Cálculos termodinâmicos mostram que a fem de muitas células galvânicas diminui quando a temperatura diminui. No entanto, para uma bateria de chumbo, o coeficiente térmico é cerca de $1,5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$; ou seja, há uma diminuição de potencial de $1,5 \times 10^{-4} \text{ V}$ a cada grau de abaixamento da temperatura. Portanto, mesmo considerando uma variação de 40°C da temperatura, a diminuição do potencial traduz-se apenas em $6 \times 10^{-3} \text{ V}$, que corresponde a aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3} \text{ V}}{12 \text{ V}} \times 100\% = 0,05\%$$

do potencial de funcionamento, uma variação insignificante. A causa real para a aparente avaria da bateria é um aumento da viscosidade do eletrólito com a diminuição da temperatura. Para que a bateria funcione de forma adequada, é necessário que o eletrólito seja um bom condutor. No entanto, os íons movem-se mais lentamente em um meio viscoso, em que a resistência do fluido é maior, conduzindo a um decréscimo da potência de saída da bateria. Se uma bateria aparentemente “morta” for aquecida até a temperatura ambiente, recuperará a sua capacidade de fornecer a potência normal.

Baterias de íons lítio

A Figura 18.10 mostra um diagrama esquemático de uma bateria de íons lítio. O ânodo é constituído por um material carbonáceo condutor, geralmente grafite, que tem pequenos espaços na sua estrutura que podem conter átomos de Li e íons Li^+ . O cátodo é constituído por um óxido de um metal de transição, como CoO_2 , que também pode conter íons Li^+ . Devido à elevada reatividade do metal, deve ser usado um eletrólito não aquoso (solvente orgânico mais sal dissolvido). Durante a descarga da bateria, as reações da semicélula são



Os progressos recentes na fabricação de automóveis elétricos e híbridos e o aumento da procura destes veículos criou uma grande demanda pelas baterias de íons lítio. As baterias usadas na maioria dos veículos elétricos habilitados para as

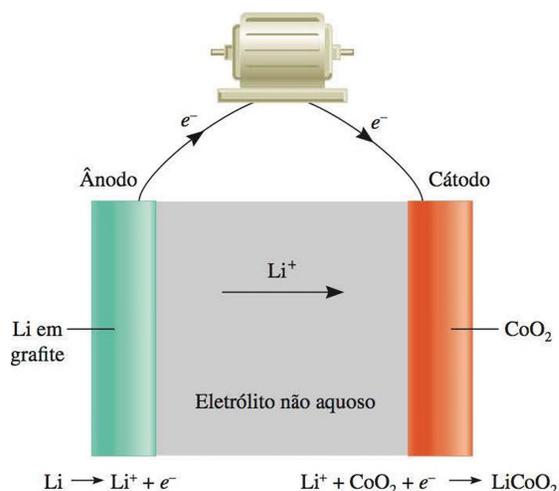


Figura 18.10 Uma bateria de íons lítio. Os átomos de lítio são embebidos na grafite, que funciona como ânodo, e o cátodo é o CoO_2 . Durante o funcionamento da bateria, os íons Li^+ migram pelo eletrólito polimérico sólido, do ânodo para o cátodo, enquanto os elétrons fluem no circuito exterior, do ânodo para o cátodo, a fim de completar o circuito.

autoestradas e em algumas máquinas-ferramenta são de fosfato de ferro-lítio. O desenho destas baterias é funcionalmente idêntico ao mostrado na Figura 18.10, com a exceção de que o cátodo é FePO_4 , e forma-se LiFePO_4 no cátodo quando a bateria se descarrega. Estas baterias compartilham muitas das vantagens de outras baterias de íons lítio (peso reduzido, maior tendência para que o metal se oxide no ânodo), mas também têm a vantagem adicional de uma estabilidade química e térmica extremamente elevada. Por isso, estas baterias podem ser recarregadas muitas vezes e resistem a temperaturas muito elevadas sem sofrer uma decomposição significativa, e evitam os problemas dos incêndios causados pelos conjuntos de baterias de lítio convencionais utilizados nos primeiros protótipos de veículos elétricos. Outras vantagens destas baterias são a reduzida preocupação ambiental que seu uso acarreta e a maior capacidade de reter carga em comparação com outras baterias. Estas baterias têm uma densidade de energia um pouco menor que as baterias tradicionais de íons de lítio, mas esta desvantagem é considerada aceitável em aplicações que requerem baterias mais robustas. As primeiras baterias deste tipo sofriam de baixa condutividade, mas este problema foi resolvido com a dopagem das baterias com compostos que melhoram a condutividade.

A crescente demanda por lítio, causada pelo rápido crescimento do mercado de baterias, levanta questões sobre a oferta mundial deste importante metal alcalino. Prevê-se que ao longo dos próximos anos a procura de lítio ultrapasse rapidamente a oferta, feita em grande parte por Chile, Argentina e China. A descoberta, em 2010, de um grande depósito de lítio no Afeganistão pode ajudar a atender a demanda crescente.

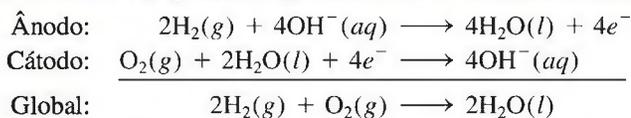
Células a combustível

Os combustíveis fósseis são uma importante fonte de energia, mas a sua conversão em energia elétrica é um processo muito ineficiente. Considere a combustão do metano:



Para produzir eletricidade, o calor liberado na reação é primeiro usado para transformar a água em vapor, vapor este que aciona uma turbina que, por sua vez, aciona um gerador. Uma fração apreciável da energia liberada sob a forma de calor perde-se para o exterior em cada etapa; mesmo a usina mais eficiente converte em eletricidade apenas 40% da energia química original. Dado que as reações de combustão são reações redox, é desejável realizá-las diretamente por meios eletroquímicos, o que permite aumentar o rendimento da produção de energia. Este objetivo pode ser alcançado com um dispositivo chamado de **célula a combustível**, uma célula galvânica que necessita de um fornecimento contínuo de reagentes para funcionar.

Na sua forma mais simples, uma célula a combustível hidrogênio-oxigênio consiste em uma solução eletrolítica, como hidróxido de potássio, e dois eletrodos inertes. Os gases hidrogênio e oxigênio são borbulhados nos compartimentos anódico e catódico (Figura 18.11), onde ocorrem as seguintes reações:



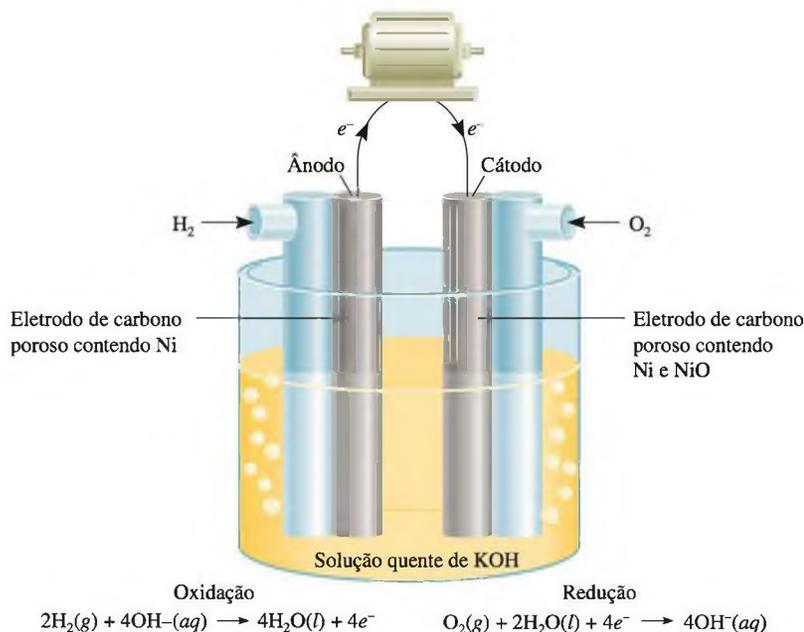
A fem padrão da célula pode ser calculada como segue, a partir dos dados da Tabela 18.1:

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} \\ &= 0,40 \text{ V} - (-0,83 \text{ V}) \\ &= 1,23 \text{ V} \end{aligned}$$



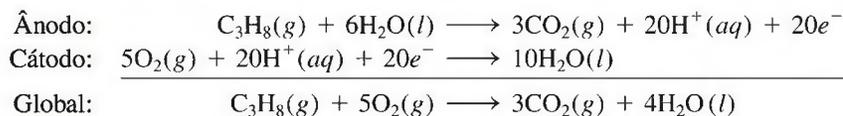
Um automóvel movido por uma célula a combustível a hidrogênio fabricado pela General Motors.

Figura 18.11 Célula a combustível de hidrogênio-oxigênio. O Ni e o NiO presentes no interior dos eletrodos de carbono poroso são eletrocatalisadores.



Dessa forma, a reação da célula é espontânea nas condições padrão. Note que a reação não é mais do que a reação de combustão do hidrogênio, mas a oxidação e a redução ocorrem separadamente no ânodo e no cátodo. Tal como acontece com a platina no eletrodo de hidrogênio padrão, os eletrodos também têm neste caso uma função dupla. Eles servem de condutores elétricos e proporcionam as superfícies necessárias para a decomposição inicial das moléculas em espécies atômicas, o que antecede a transferência eletrônica. Eles são *eletrocatalisadores*. Metais como a platina, o níquel e o ródio são bons eletrocatalisadores.

Além do sistema $\text{H}_2\text{-O}_2$, também foram desenvolvidas outras células de combustível. Uma delas é a célula a combustível propano-oxigênio. As reações da semicélula são:



A reação global é idêntica à da queima do propano em oxigênio.

Diferentemente das baterias, as células a combustível não armazenam energia química. Os reagentes devem ser constantemente fornecidos, e os produtos, constantemente removidos. Neste aspecto, uma célula a combustível assemelha-se mais a um motor do que a uma bateria. No entanto, uma célula a combustível não funciona como uma máquina térmica e, conseqüentemente, não está sujeita ao mesmo tipo de limitações termodinâmicas na conversão de energia (ver texto *Química em Ação* na página 793).

Uma célula a combustível bem concebida pode atingir uma eficiência de 70%, cerca do dobro da eficiência de um motor de combustão interna. Além disso, os geradores baseados neste princípio estão livres de ruído, vibrações, perdas de calor, poluição térmica e outros problemas normalmente associados às usinas de produção de energia convencionais. No entanto, o uso das células a combustível ainda não está generalizado. Um dos maiores problemas está associado à falta de catalisadores de baixo custo, capazes de funcionar de modo eficiente durante longos períodos de tempo e sem contaminação. A aplicação até hoje mais bem-sucedida das células a combustível foi no contexto dos veículos espaciais (Figura 18.12).

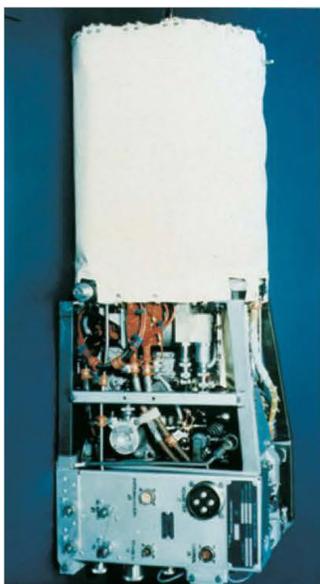
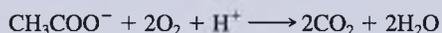


Figura 18.12 Célula de combustível de hidrogênio-oxigênio usada em viagens espaciais. A água pura produzida pela célula é bebida pelos astronautas.

Combustível bacteriano

Eletricidade utilizável gerada por bactérias? Sim, é possível. Os cientistas da Universidade de Massachusetts em Amherst descobriram um organismo conhecido como a espécie *Geobacter* que faz exatamente isso. As onipresentes bactérias *Geobacter* em geral crescem no fundo de rios ou lagos e obtêm a sua energia pela oxidação da matéria orgânica em decomposição para produzir dióxido de carbono. As bactérias possuem tentáculos com 10 vezes o seu próprio comprimento para alcançar os receptores de elétrons [principalmente óxido de ferro(III)] no processo anaeróbico redox global.

Os cientistas construíram uma célula a combustível bacteriana utilizando eletrodos de grafite. As bactérias *Geobacter* crescem naturalmente sobre a superfície do eletrodo e formam um “biofilme” estável. A reação global é a seguinte

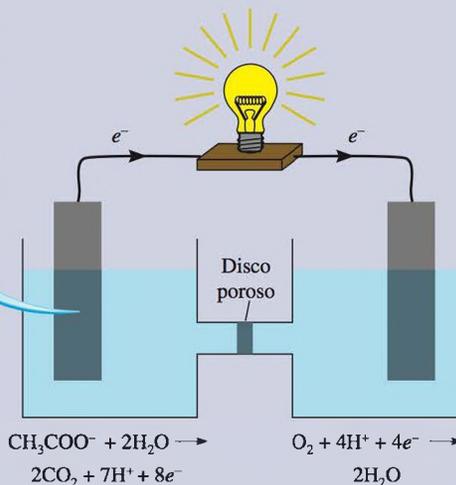
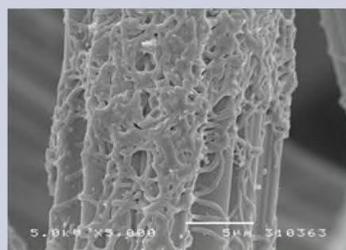


onde o íon acetato representa a matéria orgânica. Os elétrons são transferidos diretamente a partir das *Geobacter* para o

ânodo de grafite e depois fluem externamente para o cátodo de grafite. Aqui, o receptor de elétrons é o oxigênio.

Até agora, a corrente gerada por esta célula a combustível é baixa. Com o desenvolvimento adequado, no entanto, ela pode vir um dia a ser usada em sensores remotos e na geração de eletricidade para iluminar, cozinhar e alimentar aparelhos elétricos e computadores domésticos. Esta também é uma forma desejável de limpar o meio ambiente. Embora o produto final do processo redox seja o dióxido de carbono, um gás-estufa, o mesmo produto seria formado a partir da decomposição normal de resíduos orgânicos.

A ação oxidante das *Geobacter* tem outro efeito benéfico. Os testes mostram que sais de urânio podem substituir óxido de ferro(III) como receptor de elétrons. Assim, adicionando íons acetato e as bactérias às águas subterrâneas contaminadas com urânio, é possível reduzir os sais solúveis de urânio(VI) para os sais insolúveis de urânio(IV), que podem ser rapidamente removidos antes de a água ser distribuída domesticamente e na agricultura.



Uma célula a combustível bacteriana. A imagem mostra uma micrografia eletrônica de varredura de bactérias que crescem em um ânodo de grafite. O disco poroso permite que os íons passem entre os compartimentos.

18.7 Corrosão

Corrosão é a palavra geralmente usada para designar a *deterioração de metais por meio de um processo eletroquímico*. Encontramos à nossa volta muitos exemplos de corrosão. A ferrugem do ferro, o escurecimento da prata e a pátina, película verde formada sobre o cobre e o bronze, são alguns deles (Figura 18.13). A corrosão provoca enormes danos em edifícios, pontes, navios e automóveis. Uma estimativa dos custos da corrosão metálica para a economia dos Estados Unidos chegou a valores superiores a 200 bilhões de dólares por ano! Nesta seção abordamos alguns dos processos fundamentais que ocorrem na corrosão e métodos utilizados para proteger os metais contra ela.

O exemplo mais familiar de corrosão é sem dúvida o da formação de ferrugem sobre o ferro. Para que o ferro enferruje, é necessária a presença de oxigênio gasoso e água. Embora as reações envolvidas sejam bastante complexas e ainda não totalmente compreendidas, acredita-se que as etapas fundamentais



(a)



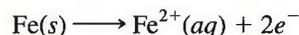
(b)



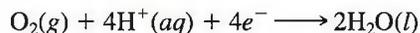
(c)

Figura 18.13 Exemplos de corrosão: (a) um navio enferrujado, (b) tigela de prata com uma metade oxidada e (c) Estátua da Liberdade coberta com pátina antes de sua restauração em 1986.

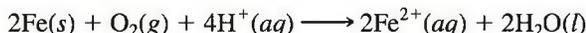
sejam as seguintes. Uma região da superfície do metal funciona como ânodo, ocorrendo ali a oxidação:



Os elétrons liberados pelo ferro reduzem o oxigênio atmosférico a água no cátodo, que é outra região da mesma superfície metálica:



A reação redox global é



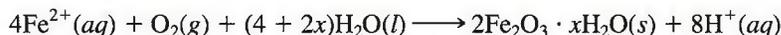
Com os dados da Tabela 18.1, calculamos a fem padrão deste processo:

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} \\ &= 1,23 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) \\ &= 1,67 \text{ V} \end{aligned}$$

O valor positivo da fem padrão significa que o processo ocorre espontaneamente.

Note que esta reação ocorre em meio ácido; os íons H^+ são em parte fornecidos pela reação do dióxido de carbono atmosférico com a água para formar H_2CO_3 .

Os íons Fe^{2+} formados no ânodo são ainda oxidados pelo oxigênio:



Esta forma hidratada do óxido de ferro(III) é conhecida por ferrugem. A quantidade de água associada ao óxido de ferro é variável e por isso se usa a representação $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 18.14 mostra o mecanismo de formação da ferrugem. O circuito elétrico é fechado pela migração de elétrons e íons; é por essa razão que a corrosão é tão rápida em água salgada. Nos climas frios, os sais (NaCl , CaCl_2) utilizados nas estradas para fundir o gelo e a neve são a maior causa de formação de ferrugem nos automóveis.

A corrosão metálica não se limita ao ferro. O alumínio, por exemplo, é um metal usado para fazer muitas coisas úteis, incluindo aviões e latas para bebidas. O alumínio tem uma tendência muito maior para se oxidar do que o ferro; na Tabela 18.1 vemos que o alumínio tem um potencial padrão de redução mais negativo do que o ferro. Com base apenas neste fato, seria de se esperar que os aviões se corroessem lentamente durante as tempestades e que as latas de bebidas se transformassem em montes de alumínio corroído. Tal não acontece porque a camada de óxido de alumínio insolúvel (Al_2O_3) que se forma à superfície quando o metal está exposto ao ar serve para proteger o alumínio subjacente da

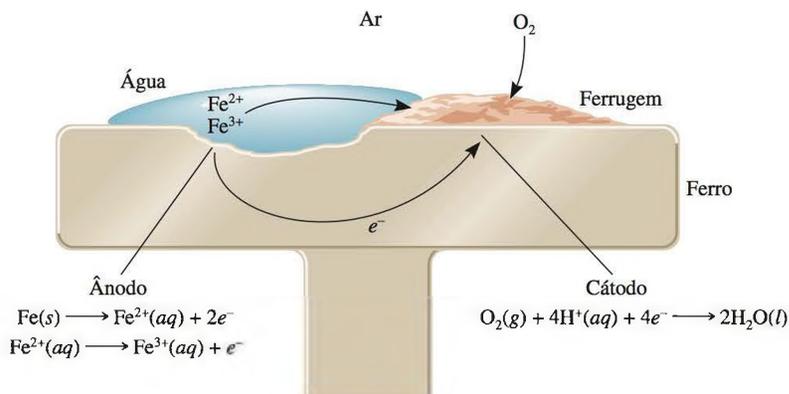
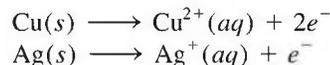


Figura 18.14 O processo eletroquímico envolvido na formação da ferrugem. Os íons H^+ são fornecidos pelo H_2CO_3 , que se forma quando o CO_2 se dissolve em água.

corrosão. A ferrugem que se forma à superfície do ferro é, no entanto, demasiado porosa para proteger o metal subjacente.

Os metais usados na cunhagem de moedas, como o cobre e a prata, também se corroem, mas muito mais lentamente.

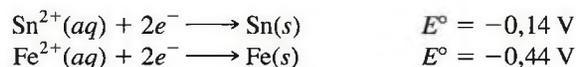


Quando normalmente exposto à atmosfera, o cobre forma uma camada de carbonato de cobre (CuCO_3), uma substância verde, chamada pátina, que protege o metal subjacente da corrosão. As peças das baixelas de prata, que estão em contato com os alimentos, desenvolvem uma camada de sulfeto de prata (Ag_2S).

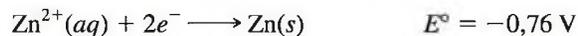
Há vários métodos para proteger os metais da corrosão. A maioria deles tem como objetivo impedir a formação de ferrugem. O procedimento mais óbvio é pintar a superfície do metal com uma tinta. No entanto, se a tinta estiver esfolada, picada ou amassada de forma que fique exposta uma área, mesmo que pequena, do metal, haverá formação de ferrugem sob a camada da tinta. É possível tornar a superfície do ferro metálico inativa por meio de um processo chamado *passivação*. Quando o metal é tratado com um agente oxidante forte, como o ácido nítrico concentrado, forma-se uma camada fina de óxido. Uma solução de cromato de sódio é frequentemente adicionada aos sistemas de resfriamento e irradiadores para evitar a formação de ferrugem.

A tendência do ferro para se oxidar é fortemente reduzida quando ele forma ligas com alguns metais. Por exemplo, no aço inoxidável (uma liga de ferro e crômio), a camada de óxido de crômio que se forma protege o ferro da corrosão.

Um recipiente de ferro pode ser coberto com uma camada de outro metal, por exemplo, o estanho ou o zinco. Uma lata de conserva é feita aplicando sobre o ferro uma camada fina de estanho. Enquanto esta camada se mantiver intacta, a formação de ferrugem fica impedida. No entanto, logo que a superfície tenha sido riscada, o enferrujamento ocorre rapidamente. Se olharmos para os potenciais padrão de redução, de acordo com a regra da diagonal, verificamos que, no processo de corrosão, o ferro atua como ânodo e o estanho como cátodo:



O processo de proteção é diferente para o ferro revestido com zinco, ou ferro *galvanizado*. O zinco é mais fácil de oxidar do que o ferro (ver Tabela 18.1):



Assim, mesmo que um risco exponha o ferro, o zinco continuará a ser atacado. Neste caso, o zinco metálico funciona como ânodo e o ferro como cátodo.



Figura 18.15 Um prego de ferro que está protegido catodicamente por um pedaço de folha de zinco não enferruja em água, ao passo que um prego de ferro que não está protegido enferruja rapidamente.

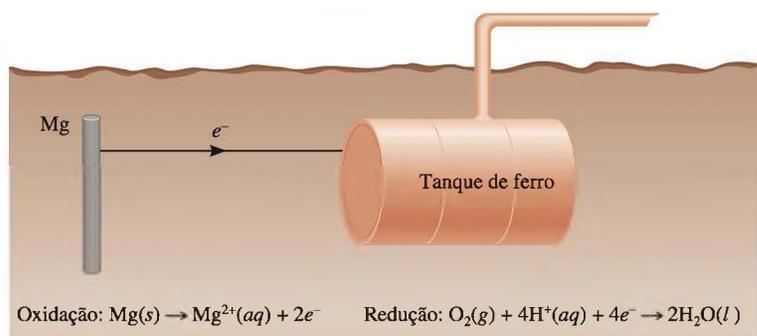


Figura 18.16 Proteção catódica de um depósito de ferro (cátodo) por magnésio, um metal mais eletropositivo (ânodo). Dado que só o magnésio é consumido no processo eletroquímico, é chamado de ânodo sacrificial.

A *proteção catódica* é um processo no qual o metal a ser protegido da corrosão é transformado no cátodo em uma célula galvânica. A Figura 18.15 mostra como um prego de ferro pode ser protegido da corrosão ao ligá-lo a um pedaço de zinco. Sem essa proteção, um prego de ferro mergulhado na água enferruja rapidamente. A corrosão de canalizações e depósitos de armazenamento subterrâneos pode ser impedida ou fortemente reduzida com a ligação deles a metais como o zinco e o magnésio, que se oxidam mais facilmente que o ferro (Figura 18.16).

Revisão de conceitos

Qual dos seguintes metais poderá atuar como um ânodo sacrificial para proteger o ferro? Sr, Ni, Pb, Co.

O texto *Química em Ação* na página 848 mostra que, por vezes, o mal-estar causado pelas obturações dentárias pode resultar de fenômenos eletroquímicos.

18.8 Eletrólise

Diferentemente das reações redox espontâneas em que há conversão da energia química em energia elétrica, a **eletrólise** é o processo no qual a *energia elétrica é usada para provocar uma reação química não espontânea*. Uma **célula eletrolítica** é uma montagem experimental onde se realizam eletrólises. Os princípios da eletrólise são os mesmos dos processos que ocorrem nas células galvânicas. Com base nestes princípios discutiremos três exemplos de eletrólise. Em seguida voltaremos a nossa atenção para os aspectos quantitativos da eletrólise.

Eletrólise do cloreto de sódio fundido

No seu estado fundido, o cloreto de sódio, um composto iônico, pode ser eletrolisado para formar sódio metálico e cloro. A Figura 18.17 (a) é um diagrama de uma *célula de Downs*, que é usada para a eletrólise em grande escala do NaCl. No NaCl fundido, os cátions e os ânions são Na^{+} e Cl^{-} , respectivamente. A Figura 18.17 (b) é um diagrama simplificado que mostra as reações que ocorrem nos eletrodos. A célula eletrolítica contém um par de eletrodos ligados a uma bateria. A bateria serve como “bomba de elétrons”, que envia os elétrons para o cátodo (onde ocorre a redução) e os retira do ânodo (onde ocorre a oxidação). As reações nos eletrodos são

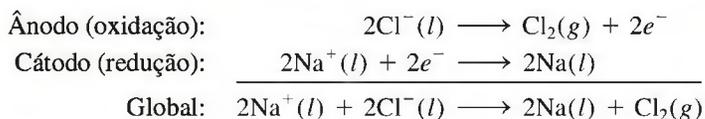
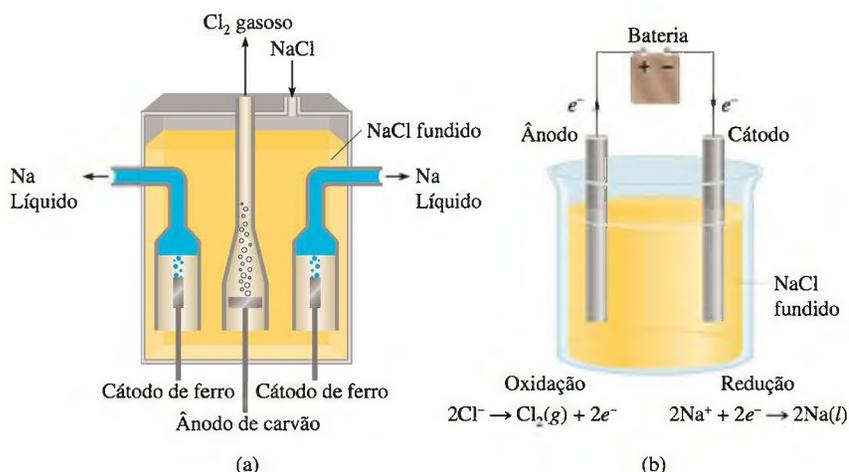


Figura 18.17 (a) Dispositivo chamado de célula de Downs para a eletrólise do NaCl fundido (p.f. 801°C). O sódio metálico formado nos cátodos encontra-se no estado líquido. Dado que o sódio metálico líquido é mais leve do que o NaCl fundido, ele flutua à superfície, conforme mostrado, e é recolhido. O cloro gasoso forma-se no ânodo e é recolhido no topo. (b) Diagrama simplificado que mostra as reações no eletrodo durante a eletrólise do NaCl fundido. A bateria é necessária para provocar a reação não espontânea.



Este processo é uma das principais fontes de sódio metálico puro e de cloro gasoso.

Estimativas teóricas indicam que o valor de E° para o processo global é cerca de -4 V , o que significa que o processo não é espontâneo. Portanto, a bateria terá de fornecer no *mínimo* 4 V para que a reação ocorra. Na prática, é necessário um potencial mais elevado devido não só a ineficiências no processo eletrolítico, mas também ao sobrepotencial, discutido mais adiante.

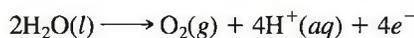
Eletrólise da água

A água em um béquer, nas condições atmosféricas (1 atm e 25°C), não se decompõe espontaneamente para formar hidrogênio e oxigênio gasosos porque a variação de energia de Gibbs padrão associada à reação é positiva e elevada:

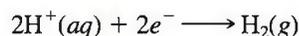


Contudo, esta reação pode ser forçada eletrolisando a água em uma célula análoga à mostrada na Figura 18.18. Esta célula eletrolítica consiste em um par de eletrodos de um metal não reativo, como a platina, imersos em água. Quando os eletrodos estão ligados à bateria, nada acontece porque não existe na água pura um número suficiente de íons para conduzir uma quantidade apreciável de corrente. (A 25°C, a água pura tem apenas $1 \times 10^{-7}\text{ M}$ de íons H^+ e $1 \times 10^{-7}\text{ M}$ de íons OH^- .) Por outro lado, a reação ocorre com facilidade em uma solução 0,1 M de H_2SO_4 porque neste caso existem íons em número suficiente para conduzir eletricidade. Bolhas de gás começam a surgir imediatamente em ambos os eletrodos.

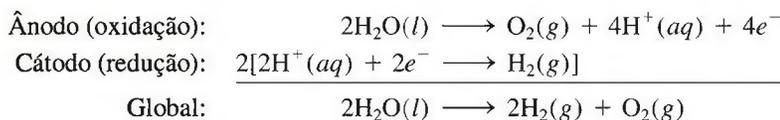
A Figura 18.19 mostra as reações no eletrodo. O processo no ânodo é



ao passo que no cátodo temos



A reação global é dada por



Repare que não há consumo de H_2SO_4 .

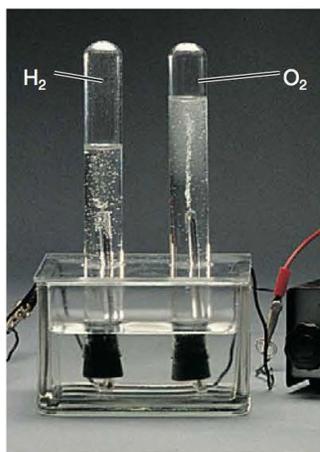


Figura 18.18 Montagem para a realização da eletrólise da água em pequena escala. O volume de hidrogênio gasoso formado é o dobro do de oxigênio gasoso.

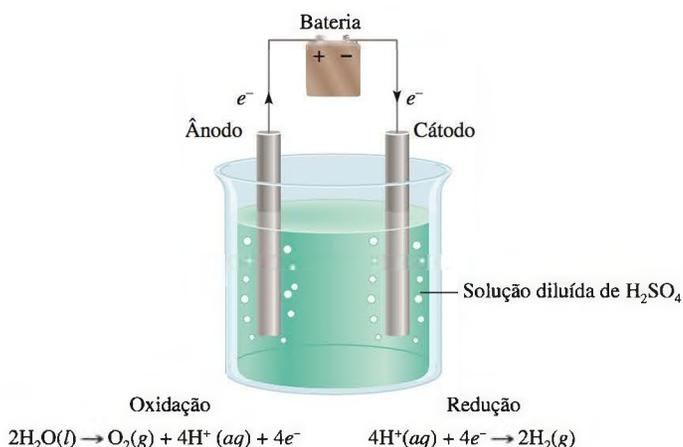


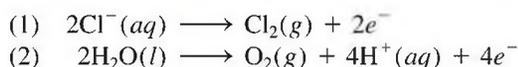
Figura 18.19 Diagrama mostrando as reações no eletrodo durante a eletrólise da água. Repare que os sinais dos eletrodos são opostos aos de uma célula galvânica. Em uma célula galvânica, o ânodo é negativo porque fornece elétrons ao circuito externo. Em uma célula eletrolítica, o ânodo é positivo porque os elétrons são retirados dele pela bateria.

Revisão de conceitos

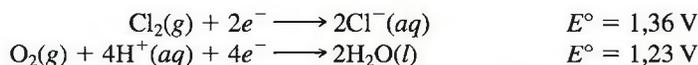
Qual é a voltagem mínima necessária para o processo eletrolítico da Figura 18.19?

Eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio

Trata-se do mais complicado dos três exemplos aqui considerados, porque a solução aquosa de cloreto de sódio contém diversas espécies que podem ser oxidadas e reduzidas. As reações de oxidação que podem ocorrer no ânodo são

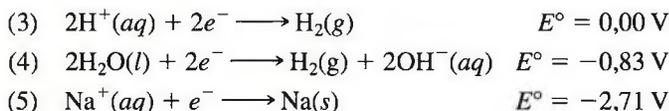


Referindo-nos à Tabela 18.1, temos



Os potenciais de redução padrão de (1) e (2) não são muito diferentes, mas os valores sugerem que H₂O seria preferencialmente oxidado no ânodo. No entanto, verifica-se experimentalmente que o gás liberado no ânodo é Cl₂ e não O₂! No estudo dos processos eletrolíticos, observa-se por vezes que o potencial necessário para induzir uma dada reação é consideravelmente superior ao indicado pelos potenciais de eletrodo. O **sobrepotencial** (ou *sobretensão*) é a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial de fato exigido para provocar a eletrólise. O sobrepotencial para a formação de O₂ é bastante elevado. Portanto, em condições normais de funcionamento, forma-se Cl₂ no ânodo em vez de O₂.

As reduções que podem ocorrer no cátodo são

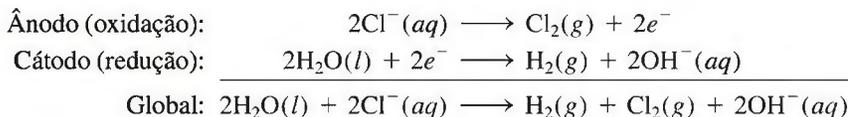


A reação (5) está fora de questão porque tem um potencial padrão de redução muito negativo. A reação (3) é preferida, em condições padrão, à reação (4). No entanto, a pH = 7 (como é o caso para uma solução de NaCl), elas são igualmente prováveis. Considera-se em geral que (4) descreve a reação catódica

Dado que o Cl₂ é mais fácil de reduzir do que o O₂, seria mais difícil oxidar Cl⁻ no ânodo do que H₂O.

dado que a concentração de íons H^+ é demasiado baixa (cerca de $1 \times 10^{-7} M$) para tornar (3) uma escolha razoável.

As reações de semicélula envolvidas na eletrólise do cloreto de sódio aquoso são



Como mostra a equação global, a concentração de íons Cl^- diminui durante a eletrólise e a dos íons OH^- aumenta. Portanto, além de H_2 e Cl_2 , é possível obter o produto secundário, $NaOH$, evaporando a solução aquosa no fim da eletrólise.

Da análise do processo de eletrólise, lembre-se de que provavelmente os cátions serão reduzidos no cátodo e que os ânions serão oxidados no ânodo e, em soluções aquosas, a própria água pode ser oxidada e/ou reduzida. O resultado final depende da natureza das outras espécies presentes.

O Exemplo 18.8 refere-se à eletrólise de uma solução aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

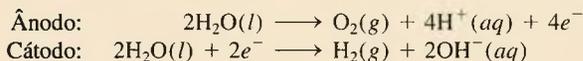
Exemplo 18.8

Uma solução aquosa de Na_2SO_4 foi eletrolisada usando a instalação mostrada na Figura 18.18. Se os produtos formados no ânodo e no cátodo forem, respectivamente, oxigênio gasoso e hidrogênio gasoso, descreva a eletrólise em termos das reações que ocorrem nos eletrodos.

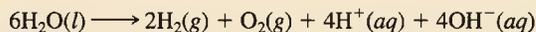
O íon SO_4^{2-} é a base conjugada do ácido fraco HSO_4^- ($K_a = 1,3 \times 10^{-2}$). Contudo, a hidrólise de SO_4^{2-} é desprezível. O íon SO_4^{2-} também não é oxidado no ânodo.

Estratégia Antes de considerar as reações de eletrodo, devemos observar os seguintes fatos: (1) dado que o Na_2SO_4 não se hidrolisa em água, o pH da solução é próximo de 7; (2) os íons Na^+ não se reduzem no cátodo e os íons SO_4^{2-} não são oxidados no ânodo. Estas conclusões resultam da análise feita anteriormente da eletrólise da água na presença de ácido sulfúrico e da solução aquosa de cloreto de sódio. Portanto, as reações de oxidação e de redução envolvem apenas moléculas de água.

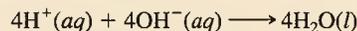
Solução As reações no eletrodo são



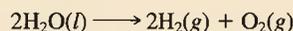
A reação global, obtida multiplicando por dois os coeficientes da reação catódica e somando o resultado à reação anódica, é



se os íons H^+ e OH^- tiverem a possibilidade de se misturar, então



e a reação global será



Exercício Uma solução aquosa de $Mg(NO_3)_2$ é eletrolisada. Quais são os produtos gasosos que se formam no ânodo e no cátodo?

Problema semelhante: 18.46.

Revisão de conceitos

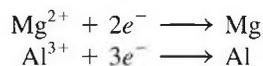
Complete a seguinte célula eletrolítica rotulando os eletrodos e mostrando as reações de semicélula. Explique por que os sinais do ânodo e do cátodo são opostos aos de uma célula galvânica.



A eletrólise tem aplicações muito importantes na indústria, sobretudo na extração e purificação de metais. No Capítulo 21 discutiremos algumas destas aplicações.

Aspectos quantitativos da eletrólise

O tratamento quantitativo da eletrólise foi desenvolvido por Faraday. Ele verificou que a massa de produto formado (ou de reagente consumido) em um eletrodo é proporcional à quantidade de eletricidade transferida no eletrodo e à massa molar da substância em questão. Por exemplo, na eletrólise do NaCl fundido, a reação catódica indica que é produzido um átomo de Na quando um íon Na^+ aceita um elétron do eletrodo. Para reduzir um mol de íons Na^+ , é necessário fornecer ao cátodo o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) de elétrons. Por outro lado, a estequiometria da reação anódica indica que a oxidação de dois íons Cl^- forma uma molécula de cloro. Portanto, a formação de 1 mol de Cl_2 resulta na transferência de 2 mols de elétrons dos íons Cl^- para o ânodo. Do mesmo modo, são necessários 2 mols de elétrons para reduzir um mol de íons Mg^{2+} e 3 mols de elétrons para reduzir 1 mol de íons Al^{3+} :



Em uma experiência eletrolítica, em geral mede-se a corrente (em amperes, A) que atravessa a célula eletrolítica durante um dado período de tempo. A relação entre carga (em coulombs, C) e corrente é

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$$

isto é, um coulomb é a quantidade de carga elétrica que passa em cada ponto do circuito durante 1 segundo quando a corrente é de 1 ampere.

A Figura 18.20 mostra as etapas envolvidas no cálculo das quantidades de substâncias produzidas em uma eletrólise. Essas etapas são ilustradas pela eletrólise do CaCl_2 fundido em uma célula eletrolítica. Suponha que uma corrente

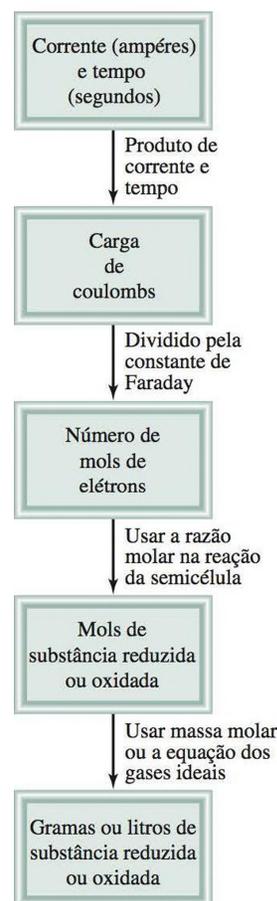


Figura 18.20 Etapas envolvidas no cálculo das quantidades de substâncias reduzidas ou oxidadas na eletrólise.

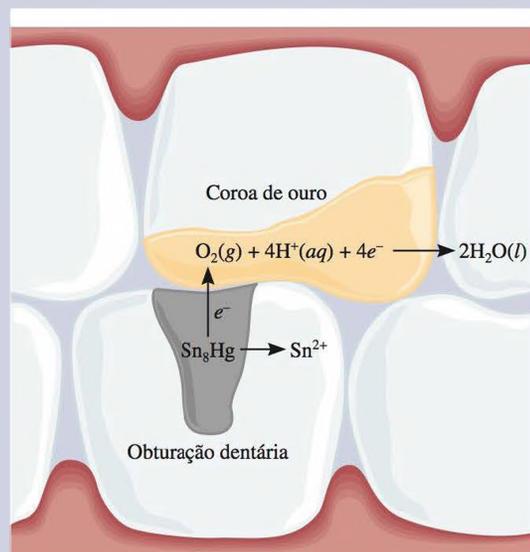


O mal-estar causado pelas obturações dentárias

Na odontologia moderna, o material mais usado para obter dentes cariados é conhecido como *amálgama dentário*. (Um amálgama é uma substância formada pela combinação de mercúrio com outro metal ou metais.) O amálgama dentário consiste em três fases sólidas com estequiometrias que correspondem aproximadamente a Ag_2Hg_3 , Ag_3Sn e Sn_8Hg . Os potenciais padrão de redução destas fases sólidas são: $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Ag}_2\text{Hg}_3$, 0,85 V; $\text{Sn}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Sn}$, -0,05 V; $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}$, -0,13 V.

Quem morder uma folha de alumínio (como a usada para embrulhar chocolates), de forma que a folha faça pressão sobre uma obturação, sentirá provavelmente uma dor aguda momentânea. Com efeito, foi criada na boca uma célula galvânica, tendo o alumínio ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$) como ânodo, a obturação como cátodo e a saliva como eletrólito. O contato da folha de alumínio com a obturação causa uma espécie de curto-circuito na célula, dando origem a um pequeno fluxo de corrente entre os eletrodos. Esta corrente estimula o nervo sensitivo do dente, causando uma sensação desagradável.

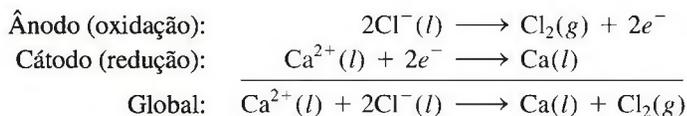
Outro tipo de mal-estar resulta quando um metal menos eletropositivo toca em uma obturação dentária. Por exemplo, se uma obturação fizer contato com a coroa de ouro de um dente vizinho, haverá corrosão da obturação. Neste caso, a obturação dentária funciona como ânodo e a coroa de ouro como cátodo. Se nos referirmos aos valores de E° dados anteriormente para as três fases, vemos que a fase Sn_8Hg é a que tem maior tendência para corroer. Quando isso acontece, a libera-



Corrosão de uma obturação dentária provocada pelo contato com uma coroa de ouro.

ção na boca de íons $\text{Sn}(\text{II})$ provoca um gosto metálico desagradável. A corrosão prolongada resultará eventualmente em uma nova visita ao dentista para que a obturação seja refeita.

de 0,452 A passa pela célula durante 1,50 h. Qual é a quantidade de produtos formados no ânodo e no cátodo? Na resolução de problemas de eletrólise deste tipo, o primeiro passo é determinar as espécies que serão oxidadas no ânodo e as espécies que serão reduzidas no cátodo. Neste caso, a escolha é direta, uma vez que no CaCl_2 fundido os únicos íons presentes são Ca^{2+} e Cl^- . Assim, as reações de semicélula e global são



As quantidades de Ca metálico e de cloro gasoso formadas dependem do número de elétrons que passa pela célula eletrolítica, o que por sua vez depende da corrente \times tempo, ou seja, da carga:

$$? \text{ C} = 0,452 \text{ A} \times 1,50 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 2,44 \times 10^3 \text{ C}$$

Dado que 1 mol de $e^- = 96\,500\text{ C}$ e são necessários 2 mols de e^- para reduzir 1 mol de íons Ca^{2+} , a massa de Ca metálico formada no cátodo é calculada do seguinte modo:

$$? \text{ g Ca} = 2,44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96.500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{40,08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 0,507 \text{ g Ca}$$

A reação anódica indica que 1 mol de cloro é produzido por 2 mols de e^- de eletricidade. Assim, a massa de cloro formada é

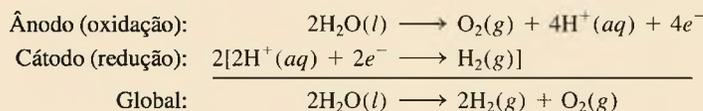
$$? \text{ g Cl}_2 = 2,44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96.500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{70,90 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,896 \text{ g Cl}_2$$

O Exemplo 18.9 aplica esta metodologia à eletrólise em solução aquosa.

Exemplo 18.9

Uma corrente de 1,26 A passa por uma célula eletrolítica contendo uma solução diluída de ácido sulfúrico durante 7,44 h. Escreva as reações de semicélula e calcule o volume de gases liberados nas CPTP.

Estratégia Vimos anteriormente (ver p. 844) que as reações de semicélula para o processo são:



Calculamos a quantidade de oxigênio, expressa em mols, seguindo as etapas de conversão descritas na Figura 18.20:

$$\text{corrente} \times \text{tempo} \longrightarrow \text{coulombs} \longrightarrow \text{mols de } e^- \longrightarrow \text{mols de O}_2$$

Então, usando a equação dos gases ideais, calculamos o volume de O_2 expresso em litros nas CPTP. De modo semelhante, podemos calcular o volume de H_2 .

Resolução Primeiro calculamos a quantidade de eletricidade, número de coulombs, que atravessa a célula:

$$? \text{ C} = 1,26 \text{ A} \times 7,44 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 3,37 \times 10^4 \text{ C}$$

A seguir, convertemos o número de coulombs em números de mols de elétrons

$$3,37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96.500 \text{ C}} = 0,349 \text{ mol } e^-$$

Da semirreação de oxidação constatamos que 1 mol $\text{O}_2 \rightleftharpoons 4$ mols e^- . Portanto, o número de mols de O_2 gerado é

$$0,349 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol } e^-} = 0,0873 \text{ mol O}_2$$

O volume de 0,0873 mol de O_2 nas CPTP é dado por

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0,0873 \text{ mol})(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1,96 \text{ L} \end{aligned}$$

(Continua)

(Continuação)

Procedemos do mesmo modo para o hidrogênio. Para simplificar, combinamos os dois primeiros passos para calcular o número de mols de H₂ gerado

$$3,37 \times 10^4 \mathcal{C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96.500 \mathcal{C}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0,175 \text{ mol H}_2$$

O volume de 0,175 mol de H₂ nas CPTP é dado por

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0,175 \text{ mol})(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \\ &= 3,92 \text{ L} \end{aligned}$$

Verificação Note que o volume de H₂ é o dobro do de O₂ (ver Figura 18.18), o que seria de se esperar de acordo com a lei de Avogadro (à mesma temperatura e pressão, o volume é diretamente proporcional ao número de mols de um gás).

Exercício Uma corrente constante passa por uma célula eletrolítica contendo MgCl₂ durante 18 h. Calcule a intensidade da corrente em amperes, sabendo que foram obtidos 4,8 × 10⁵ g de Cl₂.

Problema semelhante: 18.51.

Equações-chave

$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ}$	(18.1)	Cálculo da fem padrão de uma célula galvânica.
$\Delta G = -nFE_{\text{célula}}$	(18.2)	Relação da variação da energia livre com a fem de uma célula.
$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{célula}}^{\circ}$	(18.3)	Relação da variação da energia livre padrão com a fem padrão de uma célula.
$E_{\text{célula}}^{\circ} = \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln K$	(18.5)	Relação da fem padrão de uma célula com a constante de equilíbrio.
$E_{\text{célula}}^{\circ} = \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log K$	(18.6)	Relação da fem padrão de uma célula com a constante de equilíbrio.
$E = E^{\circ} - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q$	(18.8)	Relação da fem da célula com as concentrações sob condições diferentes das condições padrão.
$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$	(18.9)	Relação da fem da célula com as concentrações sob condições diferentes das condições padrão.

Resumo de fatos e conceitos

- As reações redox envolvem a transferência de elétrons. As equações que representam processos redox podem ser balanceadas usando o método do íon-elétron.
- Todas as reações eletroquímicas envolvem a transferência de elétrons e, portanto, são reações redox.
- Em uma célula galvânica, a eletricidade é produzida a partir de uma reação química espontânea. A oxidação no ânodo e a redução no cátodo ocorrem separadamente e os elétrons fluem pelo circuito exterior.
- As duas partes de uma célula galvânica são as semicélulas e as reações nos eletrodos são as reações de semicélula. Uma ponte salina permite que os íons fluam entre as semicélulas.
- A força eletromotriz (fem) de uma célula é a diferença de potencial entre os dois eletrodos. Em uma célula galvânica,

os elétrons fluem do ânodo para o cátodo no circuito exterior. Na solução, os ânions movem-se na direção do ânodo e os cátions na direção do cátodo.

6. A quantidade de eletricidade transportada por um mol de elétrons é igual a 96 500 coulombs.
7. Os potenciais padrão de redução indicam a probabilidade relativa das reações de redução de semicélula e podem ser usados para prever os produtos, a direção e a espontaneidade das reações redox entre várias substâncias.
8. A diminuição da energia livre do sistema em uma reação redox espontânea é igual ao trabalho elétrico realizado pelo sistema sobre o meio exterior, ou seja, $\Delta G = -nFE$.
9. A constante de equilíbrio de uma reação redox pode ser obtida a partir da força eletromotriz padrão da respectiva célula.
10. A equação de Nernst fornece a relação entre a fem da célula e as concentrações dos reagentes e produtos em condições diferentes das condições padrão.
11. As baterias, que são constituídas por uma ou mais células galvânicas, são muito usadas como fontes autônomas de energia. Entre as baterias mais conhecidas estão as pilhas secas, como a pilha de Leclanché, a bateria de mercúrio e a bateria de chumbo usada nos automóveis. As células a combustível produzem energia elétrica a partir de um fornecimento contínuo de reagentes.
12. A corrosão dos metais, como o enferrujamento do ferro, é um fenômeno eletroquímico.
13. Em uma célula eletrolítica, usa-se a corrente elétrica proveniente de uma fonte exterior para provocar uma reação química não espontânea. A quantidade de produto formado ou de reagente consumido depende da quantidade de eletricidade transferida nos eletrodos.

Palavras-chave

Ânodo, p. 818	Célula galvânica, p. 818	Eletroquímica, p. 815	Potencial padrão de redução, p. 820
Bateria, p. 834	Constante de Faraday (F), p. 826	Equação de Nernst, p. 830	Reação de semicélula, p. 818
Cátodo, p. 818	Corrosão, p. 840	fem padrão ($E_{\text{célula}}^{\circ}$), p. 821	Sobrepotencial, p. 845
Célula a combustível, p. 837	Eletrólise, p. 843	Força eletromotriz ou fem (E), p. 819	Voltagem da célula, p. 819

Questões e problemas

Balanciamento de equações redox

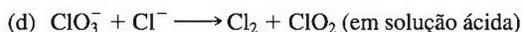
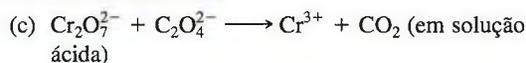
Problemas

18.1 Faça o balanceamento das seguintes equações redox usando o método do íon-elétron

- (a) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (em solução ácida)
- (b) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (em solução ácida)
- (c) $\text{CN}^- + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{MnO}_2$ (em solução básica)
- (d) $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ (em solução básica)
- (e) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (em solução ácida)

18.2 Faça o balanceamento das seguintes equações redox usando o método do íon-elétron

- (a) $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (em solução básica)
- (b) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{SnO}_2^{2-} \longrightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$ (em solução básica)



Células galvânicas e fem padrão

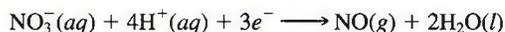
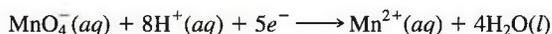
Questões de revisão

- 18.3** Defina os seguintes termos: ânodo, cátodo, potencial de célula, força eletromotriz, potencial padrão de redução.
- 18.4** Descreva as características básicas de uma célula galvânica. Por que os dois compartimentos da célula estão separados um do outro?
- 18.5** Qual é a função da ponte salina? Que tipo de eletrólito deve ser usado em uma ponte salina?
- 18.6** O que é um diagrama de célula? Escreva o diagrama de célula para a célula galvânica constituída por um eletrodo de Al mergulhado em uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M e um eletrodo de Ag mergulhado em uma solução de AgNO_3 1 M.

- 18.7** Qual é a diferença entre as semirreações discutidas nos processos redox do Capítulo 4 e as reações de semicélula discutidas na Seção 18.2?
- 18.8** Depois de uma célula de Daniell (ver Figura 18.1) funcionar durante alguns minutos, um estudante repara que a fem da célula começa a diminuir. Por quê?
- 18.9** Utilize as informações da Tabela 2.1 e calcule o valor da constante de Faraday.
- 18.10** Discuta a espontaneidade de uma reação eletroquímica em termos da sua fem padrão ($E_{\text{célula}}^{\circ}$).

Problemas

- 18.11** Calcule a fem padrão de uma célula que usa as reações de semicélula Mg/Mg^{2+} e Cu/Cu^{2+} a 25°C . Escreva a equação da reação de célula que ocorre nas condições padrão.
- 18.12** Calcule a fem padrão de uma célula que usa as reações de semicélula Ag/Ag^{+} e Al/Al^{3+} . Escreva a equação da reação de célula que ocorre nas condições padrão.
- 18.13** Preveja se Fe^{3+} pode oxidar I^{-} a I_2 sob condições padrão.
- 18.14** Qual dos seguintes reagentes pode oxidar H_2O a $\text{O}_2(\text{g})$ sob condições padrão? $\text{H}^{+}(\text{aq})$, $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$ (em solução ácida).
- 18.15** Considere as seguintes semirreações:



Preveja se os íons NO_3^{-} oxidarão Mn^{2+} a MnO_4^{-} em condições padrão.

- 18.16** Preveja se as seguintes reações ocorreriam espontaneamente em solução aquosa a 25°C . Considere que as concentrações iniciais de todas as espécies dissolvidas são $1,0\text{ M}$.
- (a) $\text{Ca}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s})$
- (b) $2\text{Br}^{-}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Sn}(\text{s})$
- (c) $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$
- (d) $\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- 18.17** Qual das espécies em cada par é o melhor agente oxidante em condições padrão? (a) Br_2 ou Au^{3+} , (b) H_2 ou Ag^{+} , (c) Cd^{2+} ou Cr^{3+} , (d) O_2 em meio ácido ou O_2 em meio básico.
- 18.18** Qual das espécies em cada par é o melhor agente redutor em condições padrão? (a) Na ou Li , (b) H_2 ou I_2 , (c) Fe^{2+} ou Ag , (d) Br^{-} ou Co^{2+} .
- 18.19** Considere a reação eletroquímica $\text{Sn}^{2+} + \text{X} \longrightarrow \text{Sn} + \text{X}^{2+}$. Dado que $E_{\text{célula}}^{\circ} = 0,14\text{ V}$, qual é o valor de E° para a semirreação X^{2+}/X ?

- 18.20** $E_{\text{célula}}^{\circ}$ da seguinte célula é $1,54\text{ V}$ a 25°C



Calcule o potencial padrão de reação para a semicélula U^{3+}/U .

Espontaneidade das reações redox

Questões de revisão

- 18.21** Escreva as equações que relacionam ΔG° e K com a fem padrão de uma célula. Defina todos os termos.
- 18.22** O valor de E° de uma reação de célula é positivo e o de outra reação de célula é negativo. Que reação de célula procederá para a formação de mais produtos no equilíbrio?

Problemas

- 18.23** Qual é a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C ?

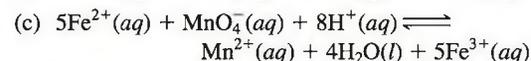
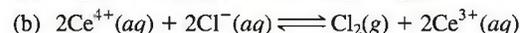
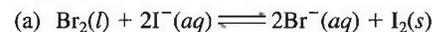


- 18.24** A constante de equilíbrio para a reação

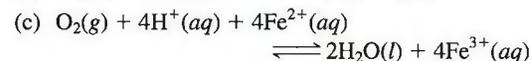
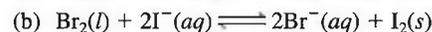
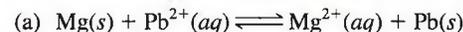


é $2,69 \times 10^{12}$ a 25°C . Calcule E° para a célula constituída pelas semicélulas Sr/Sr^{2+} e Mg/Mg^{2+} .

- 18.25** Use os potenciais padrão de redução para calcular as constantes de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 25°C .



- 18.26** Calcule ΔG° e K_c para as seguintes reações a 25°C .



- 18.27** Que reação espontânea ocorrerá em solução aquosa, em condições padrão, entre os íons Ce^{4+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} ? Calcule ΔG° e K_c para a reação.

- 18.28** Dado que $E^{\circ} = 0,52\text{ V}$ para a redução $\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$, calcule E° , ΔG° e K para a seguinte reação a 25°C :

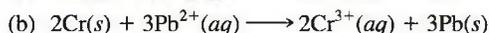
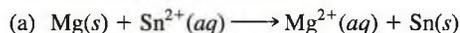


Efeito da concentração na fem de uma célula

Questões de revisão

- 18.29** Escreva a equação de Nernst e explique todos os termos.

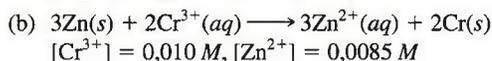
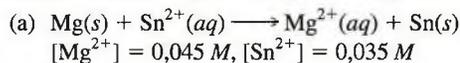
18.30 Escreva a equação de Nernst para os seguintes processos a uma dada temperatura T .



Problemas

18.31 Qual é o potencial a 25°C de uma célula constituída pelas semicélulas Zn/Zn^{2+} e Cu/Cu^{2+} em que $[\text{Zn}^{2+}] = 0,25\text{ M}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 0,15\text{ M}$?

18.32 Calcule E° , E e ΔG para as seguintes reações de célula.



18.33 Calcule o potencial padrão da célula constituída pela semicélula Zn/Zn^{2+} e pelo EPH. Qual será a fem da célula se $[\text{Zn}^{2+}] = 0,45\text{ M}$, $P_{\text{H}_2} = 2,0\text{ atm}$ e $[\text{H}^+] = 1,8\text{ M}$?

18.34 Qual é a fem de uma célula constituída pelas semicélulas Pb^{2+}/Pb e $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$ se $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10\text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,050\text{ M}$ e $P_{\text{H}_2} = 1,0\text{ atm}$?

18.35 Referindo-se à Figura 18.1, calcule o valor da razão $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ a partir do qual a seguinte reação se torna espontânea a 25°C :



18.36 Calcule a fem da seguinte célula de concentração:



Baterias e células a combustível

Questões de revisão

18.37 Explique as diferenças entre uma célula galvânica primária, que não é recarregável, e uma bateria (por exemplo, uma bateria de chumbo), que é recarregável.

18.38 No contexto da produção de energia elétrica, discuta as vantagens e desvantagens das células a combustível em relação às usinas convencionais.

Problemas

18.39 A célula a combustível hidrogênio-oxigênio foi descrita na Seção 18.6. (a) Qual é o volume de $\text{H}_2(\text{g})$, armazenado à temperatura de 25°C e à pressão de 155 atm , necessário para fazer funcionar durante $3,0\text{ h}$ um motor elétrico que consome uma corrente de $8,5\text{ A}$? (b) Que volume (litros) de ar a 25°C e $1,00\text{ atm}$ terá de passar por minuto na célula para fazer o motor funcionar? Considere que o ar contém 20% em volume de O_2 e que este é totalmente consumido na célula. Os outros componentes do ar não afetam as reações da célula a combustível. Considere que o gás tem comportamento ideal.

18.40 Calcule a fem padrão da célula a combustível de propano discutida na página 838, sabendo que ΔG_f° é $-23,5\text{ kJ/mol}$ para o propano.

Corrosão

Questões de revisão

18.41 As peças de aço, incluindo porcas e parafusos, são muitas vezes revestidas com uma camada fina de cádmio. Explique a função deste revestimento.

18.42 O “ferro galvanizado” é uma folha de aço revestida com zinco; as latas de “estanho” são feitas de folhas de aço revestidas com estanho. Discuta as funções destes revestimentos e a eletroquímica das reações de corrosão que ocorrerão se houver contato de um eletrólito com a superfície riscada de uma folha de ferro galvanizado ou de uma lata de estanho.

18.43 A prata manchada contém Ag_2S . As manchas podem ser eliminadas ao colocar a peça de prata em um recipiente de alumínio contendo um eletrólito inerte, como o NaCl . Explique o princípio eletroquímico deste procedimento. [O potencial padrão de redução para reação de semicélula $\text{Ag}_2\text{S}(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{S}^{2-}(aq)$ é $-0,71\text{ V}$.]

18.44 Como a tendência do ferro para enferrujar depende do pH da solução?

Eletrólise

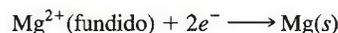
Questões de revisão

18.45 Qual é a diferença entre uma célula galvânica (por exemplo, a célula de Daniell) e uma célula eletrolítica?

18.46 Descreva a eletrólise de uma solução aquosa de KNO_3 .

Problemas

18.47 A semirreação que ocorre em um eletrodo é



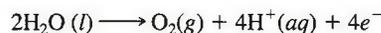
Calcule a massa de magnésio (em gramas) que pode ser produzida ao passar $1,00\text{ F}$ pelo eletrodo.

18.48 Considere a eletrólise do cloreto de bário fundido, BaCl_2 . (a) Escreva as semirreações em cada eletrodo. (b) Quantos gramas de bário metálico podem ser produzidos ao passar na célula $0,50\text{ A}$ durante 30 minutos ?

18.49 Considerando apenas os custos da eletricidade, seria mais barato produzir por eletrólise uma tonelada de sódio ou uma tonelada de alumínio?

18.50 Se os custos da eletricidade para produzir magnésio pela eletrólise do cloreto de magnésio fundido forem $\$155$ por tonelada de metal, qual será o custo (em dólares) da eletricidade necessária para produzir (a) $10,0$ toneladas de alumínio, (b) $30,0$ toneladas de sódio, (c) $50,0$ toneladas de cálcio?

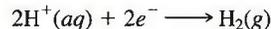
18.51 Uma das semirreações na eletrólise da água é



Se $0,076\text{ L}$ de O_2 foi recolhido a 25°C e a 755 mmHg , quantos mols de elétrons tiveram de passar pela solução?

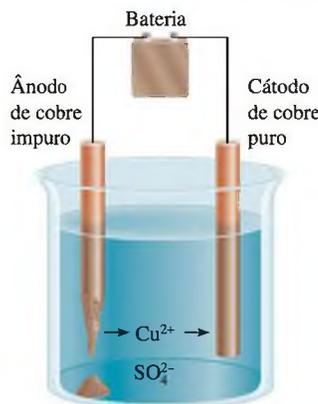
- 18.52** Quantos mols de elétrons são necessários para produzir (a) 0,84 L de O_2 a 1 atm e $25^\circ C$ a partir de uma solução aquosa de H_2SO_4 ; (b) 1,50 L de Cl_2 a 750 mmHg e $20^\circ C$ a partir de $NaCl$ fundido; (c) 6,0 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido?
- 18.53** Calcule as quantidades de Cu e Br_2 produzidas em eletrodos inertes ao passar uma corrente de 4,50 A por uma solução de $CuBr_2$ durante 1,0 h.
- 18.54** Na eletrólise de uma solução aquosa de $AgNO_3$, 0,67 g de Ag é depositado ao fim de um certo período de tempo. (a) Escreva a semirreação para a redução de Ag^+ . (b) Qual é a semirreação de oxidação provável? (c) Calcule a quantidade de eletricidade usada, em coulombs.
- 18.55** Uma corrente estacionária foi passada pelo $CoSO_4$ fundido até 2,35 g de Co metálico serem produzidos. Calcule a quantidade de eletricidade usada em coulombs.
- 18.56** Uma corrente elétrica constante passa durante 3,75 h por duas células eletrolíticas ligadas em série. Uma delas contém uma solução de $AgNO_3$ e a outra uma solução de $CuCl_2$. Durante esse período, depositaram-se 2,00 g de prata na primeira célula. (a) Quantos gramas de cobre se depositaram na segunda célula? (b) Qual é a intensidade da corrente em amperes?
- 18.57** Qual é a produção horária de cloro gasoso (em kg) de uma célula eletrolítica que usa o eletrólito aquoso $NaCl$ e uma corrente de $1,500 \times 10^3$ A? A eficiência do ânodo para a oxidação de Cl^- é 93,0%.
- 18.58** A cromagem é aplicada por eletrólise a objetos suspensos em uma solução de dicromato de acordo com a seguinte semirreação (não balanceada):
- $$Cr_2O_7^{2-}(aq) + e^- + H^+(aq) \longrightarrow Cr(s) + H_2O(l)$$
- Quanto tempo (em horas) levaria para aplicar uma cromagem com a espessura de $1,0 \times 10^{-2}$ mm a um pára-choques de um automóvel com a área de $0,25$ m² em uma célula eletrolítica usando uma corrente de 25,0 A? (A densidade do crômio é $7,19$ g/cm³.)
- 18.59** A quantidade de 0,369 g de cobre foi depositada pela passagem de uma corrente de 0,750 A durante 25,0 min por uma solução de $CuSO_4$. A partir desta informação, calcule a massa molar do cobre.
- 18.60** A partir de uma solução de $CuSO_4$, uma quantidade de 0,300 g de cobre foi depositada pela passagem de uma corrente de 3,00 A durante 304 s. Calcule o valor da constante de Faraday.
- 18.61** Em uma dada experiência de eletrólise, ocorreu a deposição de 1,44 g de Ag em uma célula (contendo uma solução aquosa de $AgNO_3$), ao passo que 0,120 g de um metal X desconhecido foi depositado em outra célula (contendo uma solução aquosa de XCl_3) em série com a célula anterior. Calcule a massa molar de X.

- 18.62** Uma das semirreações na eletrólise da água é



Se 0,845 L de H_2 foi recolhido a $25^\circ C$ e 782 mmHg, quantos mols de elétrons tiveram de passar pela solução?

- 18.63** Passa por três células eletrolíticas uma corrente estável de 10,0 A durante 10,0 min. Calcule a massa dos metais formados se as soluções forem 0,10 M $AgNO_3$, 0,10 M $Cu(NO_3)_2$ e 0,10 M $Au(NO_3)_3$.
- 18.64** Na indústria, o cobre metálico pode ser purificado eletroliticamente de acordo com o seguinte tratamento. O ânodo é constituído por um eletrodo impuro de Cu e o cátodo por um eletrodo de Cu puro. Os eletrodos estão submersos em uma solução de $CuSO_4$. (a) Escreva as reações de semicélula nos eletrodos. (b) Calcule a massa (em g) do Cu purificado depois de passar uma corrente de 20 A durante 10 h. (c) Explique por que as impurezas, como Zn , Fe , Au e Ag , não são depositadas nos eletrodos.



Problemas adicionais

- 18.65** Uma célula de Daniell consiste em um eletrodo de zinco mergulhado em uma solução 1,00 L de $ZnSO_4$ 1,00 M e um eletrodo mergulhado em uma solução de Cu em uma solução em 1,00 L de $CuSO_4$ 1,00 M a $25^\circ C$. É recolhida da célula uma corrente estável de 10,0 A. Calcule $E_{célula}$ depois de 1,00 h. Pressuponha que os volumes permanecem constantes.
- 18.66** Foi construída uma célula de concentração com eletrodos de Cu em duas soluções de $CuSO_4$, A e B. A $25^\circ C$, as pressões osmóticas das duas soluções são 48,9 atm e 4,89 atm, respectivamente. Calcule $E_{célula}$ pressupondo que não há formação de pares iônicos.
- 18.67** Para cada uma das seguintes reações redox, (i) escreva as semirreações; (ii) escreva a reação global balanceada; (iii) determine a direção segundo a qual a reação ocorrerá espontaneamente em condições padrão:

- (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$
 (b) $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \longrightarrow$
 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (em solução ácida)
 (c) $\text{Cr}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$

18.68 A oxidação de 25,0 mL de uma solução contendo Fe^{2+} requer 26,0 mL de uma solução ácida de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0250 M. Faça o balanceamento da seguinte equação e calcule a concentração molar de Fe^{2+} :



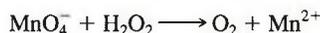
18.69 O SO_2 presente no ar é um dos principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida. A concentração de SO_2 pode ser determinada por uma titulação com uma solução padrão de permanganato da seguinte forma:



Calcule a quantidade, em gramas, de SO_2 em uma amostra de ar, sabendo que foram usados na titulação 7,37 mL de uma solução de KMnO_4 0,00800 M.

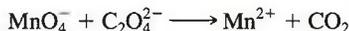
18.70 Uma amostra de um minério de ferro, com o peso de 0,2792 g, foi dissolvida em um excesso de solução ácida diluída. Todo o ferro inicialmente foi convertido em íons $\text{Fe}(\text{II})$. Foram necessários 23,30 mL de uma solução de KMnO_4 0,0194 M para oxidar os íons $\text{Fe}(\text{II})$ a $\text{Fe}(\text{III})$. Calcule a porcentagem em massa de ferro no minério.

18.71 A concentração de uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser convenientemente determinada por titulação com uma solução padrão de permanganato de potássio em meio ácido de acordo com a seguinte equação não balanceada:



(a) Faça o balanceamento dessa equação. (b) Se para oxidar completamente 25,00 mL de uma solução de H_2O_2 são necessários 36,44 mL de uma solução de KMnO_4 0,01652 M, calcule a molaridade da solução de H_2O_2 .

18.72 O ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) está presente em muitas plantas e vegetais. (a) Faça o balanceamento da seguinte equação em solução ácida:



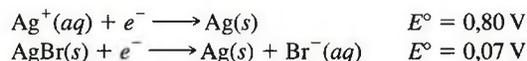
(b) Se uma amostra com 1,00 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ requer 24,0 mL de uma solução de KMnO_4 0,0100 M para atingir o ponto de equivalência, qual é a porcentagem em massa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ na amostra?

18.73 Estabeleça se a reação da célula é espontânea, não espontânea ou se está em equilíbrio.

E	ΔG	Reação de célula
> 0		
	> 0	
$= 0$		

18.74 O oxalato de cálcio (CaC_2O_4) é insolúvel em água. Esta propriedade é usada para determinar a quantidade de íons Ca^{2+} no sangue. O oxalato de cálcio isolado do sangue é dissolvido em um ácido e titulado com uma solução padrão de KMnO_4 conforme descrito no Problema 18.72. Para titular o oxalato de cálcio isolado de uma amostra de 10,0 mL de sangue, foram necessários 24,2 mL de KMnO_4 $9,56 \times 10^{-4}$ M. Calcule o número de miligramas de cálcio por mililitro de sangue.

18.75 A partir das seguintes informações, calcule o produto de solubilidade do AgBr :

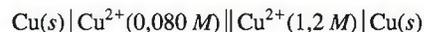


18.76 Considere a célula galvânica constituída por EPH e por uma semicélula em que ocorre a reação $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$. (a) Calcule o potencial padrão da célula. (b) Qual é a reação espontânea da célula nas condições padrão? Calcule o potencial da célula quando $[\text{H}^+]$ no eletrodo de hidrogênio for (i) $1,0 \times 10^{-2}$ M e (ii) $1,0 \times 10^{-5}$ M, com todos os outros reagentes permanecendo em condições padrão. (d) Com base nesta configuração de célula, sugira uma constituição adequada para um medidor de pH.

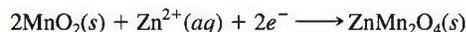
18.77 Uma célula galvânica é constituída por um eletrodo de prata mergulhado em 346 mL de uma solução de AgNO_3 0,100 M e um eletrodo de magnésio mergulhado em 288 mL de uma solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,100 M. (a) Calcule E para a célula a 25°C . (b) A célula funciona até 1,20 g de prata se depositar sobre o eletrodo de prata. Calcule E para a célula nesta fase de funcionamento.

18.78 Explique por que o cloro gasoso pode ser preparado pela eletrólise de uma solução aquosa de NaCl , mas não é possível preparar o flúor gasoso pela eletrólise de uma solução aquosa de NaF .

18.79 Calcule a fem da seguinte célula de concentração a 25°C :



18.80 A reação catódica da pilha de Leclanché é dada por



Se uma pilha de Leclanché produzir uma corrente de 0,0050 A, calcule o número de horas que este fornecimento de corrente durará se existirem inicialmente 4,0 g de MnO_2 na célula. Considere que os íons Zn^{2+} se encontram em excesso.

18.81 Suponha que você tenha que verificar experimentalmente as reações de eletrodo referidas no Exemplo 18.8. Além do equipamento e da solução, são dados dois pedaços de papel de tornassol, um azul e um vermelho. Descreva os passos que você seguiria nessa experiência.

- 18.82** Durante muitos anos, não se sabia ao certo se o mercúrio(I) existia em solução na forma Hg^+ ou na forma Hg_2^{2+} . Para distinguir entre as duas possibilidades, poderia ser montado o seguinte sistema:



em que a solução A contém 0,263 g de nitrato de mercúrio(I) por litro e a solução B contém 2,63 g de nitrato de mercúrio(I) por litro. Se a fem medida para essa célula a 18°C for 0,0289 V, o que você pode concluir em relação à natureza dos íons mercúrio(I)?

- 18.83** Uma solução aquosa de KI, à qual se adicionaram umas gotas de fenolftaleína, é eletrolisada usando uma montagem semelhante à mostrada na figura:



Descreva o que você observaria no ânodo e no cátodo. (*Sugestão:* o iodo molecular é apenas ligeiramente solúvel em água mas, na presença de íons I^- , forma íons I_3^- de cor castanha. Ver Problema 12.102.)

- 18.84** Um pedaço de magnésio metálico, pesando 1,56 g, é mergulhado em 100,0 mL de AgNO_3 0,100 M a 25°C. Calcule $[\text{Mg}^{2+}]$ e $[\text{Ag}^+]$ em equilíbrio na solução. Qual é a massa de magnésio perdida? O volume permanece constante.
- 18.85** Descreva uma experiência que permita determinar o cátodo e o ânodo em uma célula galvânica com eletrodos de cobre e zinco.
- 18.86** Uma solução ácida foi eletrolisada usando eletrodos de cobre. A passagem de uma corrente constante de 1,18 A durante $1,52 \times 10^3$ s provocou uma perda de massa do ânodo de 0,584 g. (a) Qual é o gás produzido no cátodo e qual é o seu volume nas CPTP? (b) Sabendo que a carga do elétron é $1,6022 \times 10^{-19}$ C, calcule o número de Avogadro. Considere que o cobre é oxidado a íons Cu^{2+} .
- 18.87** Em uma dada experiência de eletrólise envolvendo íons Al^{3+} , foram recuperados 60,2 g de Al tendo-se usado uma corrente de 0,352 A. Quantos minutos durou a eletrólise?
- 18.88** Considere a oxidação da amônia:



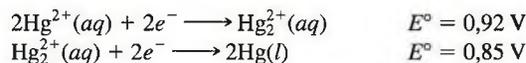
(a) Calcule ΔG° para a reação. (b) Se esta reação fosse usada em uma célula a combustível, qual seria o potencial padrão da célula?

- 18.89** Quando uma solução aquosa contendo sal de ouro(III) é eletrolisada, deposita-se ouro metálico no cátodo e é gerado oxigênio gasoso no ânodo. (a) Se 9,26 g de Au forem depositados no cátodo, calcule o volume (em litros) de O_2 gerado a 23°C e 747 mmHg. (b) Qual é a corrente utilizada se o processo eletrolítico tiver durado 2,00 h?

- 18.90** Em uma experiência de eletrólise, um estudante passou a mesma quantidade de eletricidade por duas células eletrolíticas contendo, respectivamente, sais de prata e sais de ouro. Ao fim de um certo intervalo de tempo, ele verificou que haviam se depositado nos cátodos 2,64 g de Ag e 1,61 g de Au. Qual é o estado de oxidação do ouro no respectivo sal?

- 18.91** As pessoas que vivem em regiões de clima frio, onde existe muita neve, são aconselhadas a não aquecer as suas garagens no inverno. Qual é o fundamento eletroquímico desta recomendação?

- 18.92** Dado que

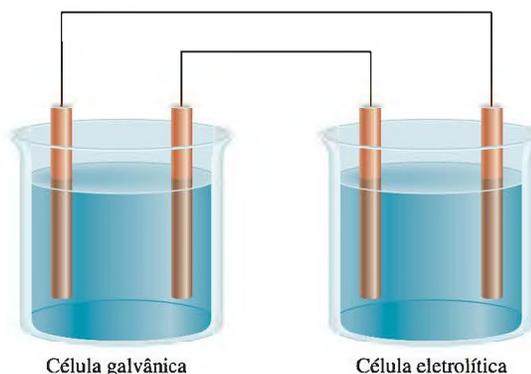


calcule ΔG° e K para o seguinte processo a 25°C:



(A reação anterior é um exemplo de uma *reação de desproporcionamento* na qual um elemento em um dado estado de oxidação é simultaneamente oxidado e reduzido.)

- 18.93** Pode-se construir uma célula galvânica com $E^\circ_{\text{célula}} = 0,30$ V usando um eletrodo de Fe em uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M, ou com um eletrodo de Sn em uma solução de $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M, ou um eletrodo de Cr em uma solução de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 M, mesmo que Sn^{2+}/Sn e Cr^{3+}/Cr tenham potenciais diferentes de redução. Justifique.
- 18.94** Apresenta-se a seguir uma célula galvânica ligada a uma célula eletrolítica. Rotule os eletrodos (ânodos e cátodos) e mostre o movimento dos elétrons nos fios condutores e dos cátions e ânions na solução. Para simplificar, não foi representada a ponte salina da célula galvânica.



Célula galvânica

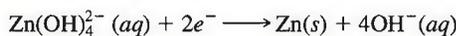
Célula eletrolítica

- 18.95** O flúor (F_2) é obtido pela eletrólise do fluoreto de hidrogênio (HF) líquido contendo fluoreto de potássio (KF). (a) Escreva as reações de semicélula e a reação global para o processo. (b) Qual é a função do KF? (c) Calcule o volume de F_2 (em litros) recolhido a $24,0^\circ\text{C}$ e $1,2\text{ atm}$ após eletrólise da solução durante 15 h com uma corrente de 502 A .
- 18.96** Foi eletrolisada uma solução de NaCl de 300 mL durante $6,00\text{ min}$. Se o pH da solução final for de $12,24$, calcule a corrente média utilizada.
- 18.97** A purificação industrial do cobre é feita por eletrólise. O cobre impuro funciona como ânodo e o cátodo é de cobre puro. Os eletrodos são mergulhados em uma solução de CuSO_4 . Durante a eletrólise, o cobre do ânodo passa para a solução na forma de Cu^{2+} , enquanto os íons Cu^{2+} são reduzidos no cátodo. (a) Escreva as reações de semicélula e a reação global para o processo eletrolítico. (b) Suponha que o ânodo estava contaminado com Zn e Ag . Explique o que acontece com estas impurezas na eletrólise. (c) Quantas horas seriam necessárias para obter $1,00\text{ kg}$ de Cu com uma corrente de $18,9\text{ A}$?
- 18.98** Uma solução aquosa de um sal de platina é eletrolisada ao passar uma corrente de $2,50\text{ A}$ durante $2,00\text{ h}$. Como resultado, formam-se no cátodo $9,09\text{ g}$ de Pt metálica. Calcule a carga dos íons platina nesta solução.
- 18.99** Considere uma célula galvânica constituída por um eletrodo de magnésio em contato com uma solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $1,0\text{ M}$ e um eletrodo de cádmio em contato com uma solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1,0\text{ M}$. Calcule E° para a célula e faça um diagrama indicando o cátodo, o ânodo e a direção do fluxo de elétrons.
- 18.100** Uma corrente de $6,00\text{ A}$ passa durante $3,40\text{ h}$ por uma célula eletrolítica contendo ácido sulfúrico diluído. Se o volume de O_2 gerado no ânodo for $4,26\text{ L}$ (a CPTP), calcule a carga (em coulombs) do elétron.
- 18.101** O ouro não se dissolve em ácido nítrico concentrado nem em ácido clorídrico concentrado. Contudo, este metal dissolve-se em uma mistura de ácidos (uma parte de HNO_3 para três partes de HCl em volume), chamada *água régia*. (a) Escreva a equação balanceada para esta reação. (*Sugestão:* entre os produtos estão HAuCl_4 e NO_2 .) (b) Qual é a função do HCl ?
- 18.102** Explique por que as células galvânicas mais úteis dão potenciais entre $1,5$ e $2,5\text{ V}$. Quais são as perspectivas de desenvolvimento de células galvânicas que deem potenciais de 5 V ou superiores?
- 18.103** O quadro apresentado a seguir mostra os potenciais padrão de redução de várias semirreações:

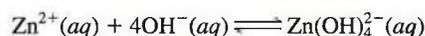
Semirreações	$E^\circ(\text{V})$
$\text{A}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{A}$	$-1,46$
$\text{B}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{B}^-$	$0,33$
$\text{C}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{C}$	$1,13$
$\text{D}^+ + e^- \longrightarrow \text{D}$	$-0,87$

(a) Qual é o agente oxidante mais forte e qual é o agente redutor mais fraco? (b) Que substâncias podem ser oxidadas por B_2 ? (c) Que substâncias podem ser reduzidas por B^- ? (d) Escreva a equação global para uma célula que produza uma voltagem de $2,59\text{ V}$ sob condições padrão.

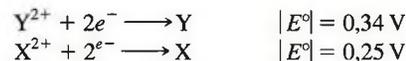
- 18.104** Considere uma célula de concentração constituída pelos dois compartimentos a seguir: $\text{Cl}_2(0,20\text{ atm})|\text{Cl}^-(1,0\text{ M})$ e $\text{Cl}^-(2,0\text{ atm})|\text{Cl}_2(1,0\text{ M})$. Utilizou-se platina como eletrodos inertes. Faça o diagrama da célula e calcule sua fem a 25°C .
- 18.105** Uma haste de prata e o EPH são mergulhados em uma solução saturada de oxalato de prata, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a 25°C . A diferença de potencial medida entre a haste e o EPH é de $0,589\text{ V}$, sendo a haste positiva. Calcule a constante do produto de solubilidade do oxalato de prata.
- 18.106** O zinco é um metal anfótero; isto é, ele reage quer com ácidos, quer com bases. O potencial padrão de redução para a reação seguinte é $-1,36\text{ V}$



Calcule a constante de formação (K_f) para a reação

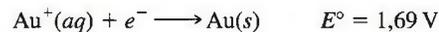


- 18.107** Use os dados da Tabela 18.1 para determinar se o peróxido de hidrogênio sofrerá ou não desproporcionamento em meio ácido: $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.
- 18.108** Os valores absolutos dos potenciais de redução padrão de dois metais X e Y são

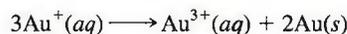


onde a notação \parallel significa que apenas se indica a grandeza (mas não o sinal) de E° . Quando as semicélulas X e Y estão ligadas, os elétrons fluem de X para Y. Quando X é ligado ao EPH, os elétrons fluem de X para o EPH. (a) Quais são os sinais de E° para as duas semirreações? (b) Qual é o valor da fem padrão para uma célula constituída por X e Y?

- 18.109** Uma célula galvânica foi construída do seguinte modo. Uma semicélula é constituída por um fio de platina mergulhado em uma solução $1,0\text{ M}$ em Sn^{2+} e $1,0\text{ M}$ em Sn^{4+} ; a outra semicélula tem uma haste de tálio imersa em uma solução $1,0\text{ M}$ de Tl^+ . (a) Escreva as reações de semicélula e a reação global. (b) Qual é a constante de equilíbrio a 25°C ? Qual seria o potencial da célula se a concentração de Tl^+ aumentasse 10 vezes? ($E^\circ_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0,34\text{ V}$.)
- 18.110** Dado o potencial padrão de redução para o Au^{3+} apresentado na Tabela 18.1 e



responda as seguintes perguntas. (a) Por que o ouro não mancha ao ar? (b) A seguinte desproporcionamento ocorrerá espontaneamente?

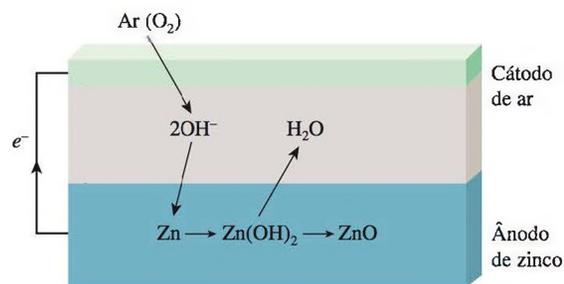


(c) Preveja a reação que ocorre entre o ouro e o flúor gasoso.

- 18.111** A ingestão de uma quantidade de mercúrio muito pequena não é considerada uma situação muito perigosa. Esta afirmação ainda seria válida se o suco gástrico no nosso estômago fosse essencialmente de ácido nítrico em vez de ser de ácido clorídrico?
- 18.112** Quando 25,0 mL de uma solução contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é titulada com 23,0 mL de uma solução de KMnO_4 0,0200 M (em ácido sulfúrico diluído), todos os íons Fe^{2+} são oxidados a íons Fe^{3+} . Em seguida, a solução é tratada com Zn metálico para converter todos os íons Fe^{3+} em íons Fe^{2+} . Por fim, 40 mL da mesma solução de KMnO_4 são adicionados à solução de modo a oxidar os íons Fe^{2+} a Fe^{3+} . Calcule a concentração molar dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na solução original.
- 18.113** Considere a célula de Daniell apresentada na Figura 18.1. Quando visualizado exteriormente, o ânodo parece negativo, e o cátodo, positivo (os elétrons fluem do ânodo para o cátodo). Contudo, na solução, os ânions movem-se na direção do ânodo, o que significa que ele deve mostrar-se positivo aos ânions. Uma vez que o ânodo não pode ser simultaneamente negativo e positivo, dê uma explicação para esta situação aparentemente contraditória.
- 18.114** Use os dados da Tabela 18.1 para demonstrar que a decomposição de H_2O_2 (uma reação de desproporcionamento) é espontânea a 25°C:
- $$2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$$
- 18.115** Considere duas células eletrolíticas A e B. A célula A contém uma solução 0,20 M CoSO_4 e eletrodos de platina. A célula B difere da célula A apenas na utilização de cobalto metálico como eletrodos. Em cada caso, uma corrente de 0,20 A flui pelas células durante 1,0 h. (a) Escreva as equações das reações da semicélula e da reação global para estas células. (b) Calcule os produtos formados (em gramas) no ânodo e no cátodo em cada caso.
- 18.116** Uma célula galvânica contém um eletrodo de Mg em uma solução 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e outro eletrodo de metal X em uma solução 1 M $\text{X}(\text{NO}_3)_2$. São listados a seguir os valores $E_{\text{célula}}^\circ$ de quatro dessas células galvânicas. Em cada caso, identifique X na Tabela 18.1. (a) $E_{\text{célula}}^\circ = 2,12$ V, (b) $E_{\text{célula}}^\circ = 2,24$ V, (c) $E_{\text{célula}}^\circ = 1,61$ V, (d) $E_{\text{célula}}^\circ = 1,93$ V.
- 18.117** Durante um determinado período de tempo, a concentração de ácido sulfúrico em uma bateria de chumbo de um automóvel diminui de 38,0% em massa (densidade = 1,29 g/mL) para 26,0% em massa (1,19 g/mL). Admita que o volume de ácido se mantém constante, igual a 724 mL. (a) Calcule a carga total em coulombs fornecida pela bateria. (b) Quantas horas serão necessárias para recarregar a bateria até que a concentração de ácido sulfúrico atinja o valor inicial usando uma corrente de 22,4 amperes?
- 18.118** Considere uma célula de Daniell funcionando em condições diferentes das condições padrão. Admita que a reação da célula é multiplicada por 2. Qual é o efeito

disso nas seguintes quantidades na equação de Nernst? (a) E , (b) E° , (c) Q , (d) $\ln Q$ e (e) n ?

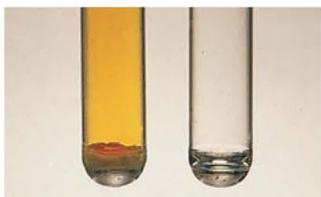
- 18.119** Foi construída uma célula eletrolítica semelhante à da Figura 18.18, com a exceção de se ter utilizado 0,1 M $\text{MgCl}_2(aq)$ como solução eletrolítica. Sob estas condições, um gás claro se formou em um eletrodo e um gás verde muito claro surgiu no outro eletrodo em volumes mais ou menos iguais. (a) Quais foram os gases formados nestes eletrodos? (b) Escreva semirreações balanceadas para cada um dos eletrodos. Justifique quaisquer desvios dos resultados normalmente esperados.
- 18.120** Comente se o F_2 se tornará um agente oxidante mais forte com o aumento da concentração em H^+ .
- 18.121** Nos últimos anos surgiu um grande interesse pelos veículos movidos à eletricidade. Enumere algumas vantagens e desvantagens destes veículos em comparação com os automóveis com motor de combustão interna.
- 18.122** Calcule a pressão do H_2 (em atm) necessária para manter o equilíbrio, a 25°C, na seguinte reação:
- $$\text{Pb}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$$
- Sabendo que $[\text{Pb}^{2+}] = 0,035$ M e que a solução está tamponada em pH 1,60.
- 18.123** Um pedaço de uma fita de magnésio e um fio de cobre estão parcialmente imersos em uma solução de HCl 0,1 M contida em um béquer. Os metais estão unidos externamente por outro fio metálico. Tanto na superfície do Mg como na do Cu observa-se a liberação de bolhas gasosas. (a) Escreva as equações que representam as reações que ocorrem nos metais. (b) Que evidência visual você procuraria para mostrar que o Cu não é oxidado a Cu^{2+} ? (c) Em um determinado momento, é adicionada ao béquer uma solução de NaOH para neutralizar o HCl. Após outra adição de NaOH, observa-se a formação de um precipitado branco. Identifique o precipitado.
- 18.124** A bateria zinco-ar mostra-se muito promissora para os automóveis alimentados a eletricidade por ser leve e recarregável:



A reação global é $\text{Zn}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{ZnO}(s)$. (a) Escreva as semirreações que ocorrem nos eletrodos zinco-ar e calcule a fem padrão da bateria a 25°C. (b) Calcule a fem da bateria em condições operacionais quando a pressão parcial do oxigênio é de 0,21 atm. (c) Qual é a densidade de energia (energia que pode ser obtida a

partir de 1 kg de metal e medida em kilojoules) do eletrodo de zinco? (d) Se se pretender retirar uma corrente de $2,1 \times 10^5$ A da bateria zinco-ar, que volume de ar (em litros) deve ser fornecido à bateria por segundo? Considere que a temperatura é de 25°C e que a pressão parcial do oxigênio é de 0,21 atm.

- 18.125** Calcule E° para as reações do mercúrio com (a) HCl 1 M e (b) HNO_3 1 M. Que ácido oxidará Hg a Hg_2^{2+} em condições padrão? Você consegue identificar qual dos tubos de ensaio apresentados contém HNO_3 e Hg e qual contém HCl e Hg?



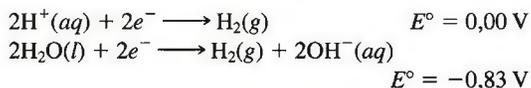
- 18.126** Uma vez que todos os metais alcalinos reagem com a água, não é possível medir diretamente os potenciais de redução destes metais, como no caso do zinco. Um método indireto é considerar a seguinte reação hipotética



Use as equações apropriadas apresentadas neste capítulo e os dados termodinâmicos no Apêndice 3 para calcular E° para a reação $\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$ a 298 K. Compare o seu resultado com o listado na Tabela 18.1. (Consulte as páginas finais deste livro para saber o valor da constante de Faraday.)

- 18.127** Uma célula galvânica usando as semicélulas Mg/Mg^{2+} e Cu/Cu^{2+} funciona em condições padrão a 25°C e cada compartimento tem o volume de 218 mL. A célula fornece 0,22 A durante 31,6 h. (a) Quantos gramas de Cu são depositados? (b) Qual é a $[\text{Cu}^{2+}]$ restante?

- 18.128** Dados os seguintes potenciais de redução padrão, calcule o produto iônico, K_w , da água a 25°C :



- 18.129** Compare as vantagens e as desvantagens de uma célula a combustível, como a de hidrogênio-oxigênio, e uma usina convencional alimentada a carvão para gerar eletricidade.

- 18.130** As baterias de chumbo são classificadas em ampere-hora, isto é, o número de amperes que podem fornecer por hora. (a) Mostre que $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$. (b) Os ânodos de chumbo de uma certa bateria de chumbo têm uma massa total de 406 g. Calcule a capacidade teórica máxima dessa bateria em ampere-hora. Explique por que na prática nunca podemos obter da bateria esta energia máxima. (*Sugestão*: considere que todo o chumbo é utilizado na reação eletroquímica e use as

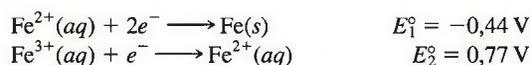
reações de eletrodo da página 835.) (c) Calcule $E^\circ_{\text{célula}}$ e ΔG° para a bateria.

- 18.131** Use as Equações (17.10) e (18.3) para calcular os valores da fem da célula de Daniell a 25°C e 80°C . Comente os seus resultados. Que pressupostos são utilizados na derivação? (*Sugestão*: você vai precisar dos dados termodinâmicos do Apêndice 3.)

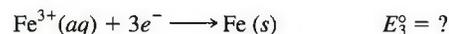
- 18.132** Uma empresa de construção está instalando uma tubulação de ferro (um tubo cilíndrico longo) com 40,0 m de comprimento e 0,900 m de raio. Para impedir a corrosão, a tubulação tem de ser galvanizada. Este processo é realizado passando primeiro uma folha de ferro com as dimensões apropriadas por uma célula eletrolítica que contém íons Zn^{2+} , usando grafite como o ânodo e a folha de ferro como cátodo. Se a voltagem for de 3,26 V, qual é o custo da eletricidade necessária para depositar uma camada com 0,200 mm de espessura se a eficiência do processo for de 95%? As tarifas da eletricidade são de \$0,12 por kilowatt hora (kWh), onde $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ e a densidade do Zn é $7,14 \text{ g/cm}^3$.

- 18.133** Uma solução $9,00 \times 10^2$ mL 0,200 M MgI_2 foi eletrolisada. Como resultado, foi gerado hidrogênio gasoso no cátodo e iodo no ânodo. O volume de hidrogênio recolhido a 26°C e 779 mmHg foi de $1,22 \times 10^3$ mL. (a) Calcule a carga em coulombs consumida no processo. (b) Qual foi a duração (em min) da eletrólise se foi utilizada uma corrente de 7,55 A? (c) Formou-se no processo um precipitado branco. O que é e qual é a sua massa em gramas? Pressuponha que o volume da solução foi constante.

- 18.134** Baseando-se nos seguintes potenciais de redução padrão:



calcule o potencial padrão de redução para a semirreação



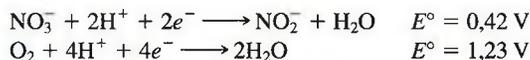
- 18.135** Uma célula galvânica foi construída submergindo um fio de cobre em 25,0 mL de uma solução 0,20 M CuSO_4 e uma tira de zinco em 25,0 mL de uma solução 0,20 M ZnSO_4 . (a) Calcule a fem da célula a 25°C e preveja o que acontecerá se uma pequena quantidade de uma solução concentrada de NH_3 for adicionada (i) à solução de CuSO_4 e (ii) à solução de ZnSO_4 . Pressuponha que o volume de cada um dos compartimentos se mantém constante a $25,0$ mL. (b) Em outra experiência, foram adicionados 25,0 mL de 3,00 M NH_3 à solução de CuSO_4 . Se a fem da célula for de 0,68 V, calcule a constante de formação (K_f) do íon $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

- 18.136** Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 298 K:



18.137 Para remover o escurecimento (Ag_2S) de uma colher de prata, um aluno realizou os seguintes passos. Primeiro, colocou a colher em um recipiente cheio de água de modo que a colher ficou completamente imersa. A seguir, adicionou algumas colheres de sopa de fermento (bicarbonato de sódio), que se dissolveram rapidamente. Finalmente, colocou uma película de alumínio no fundo do recipiente e em contato com a colher e depois aqueceu a solução até cerca de 80°C . Decorridos alguns minutos, ele recolheu e lavou a colher em água fria. O escurecimento havia sido removido e a aparência brilhante original da colher foi restabelecida. (a) Descreva por meio de equações as bases eletroquímicas do procedimento. (b) Se tivesse sido adicionado NaCl em vez de NaHCO_3 , o procedimento também teria funcionado porque ambos os compostos são eletrólitos fortes. Qual é a vantagem adicional da utilização de NaHCO_3 ? (*Sugestão:* considere o pH da solução.) (c) Qual é o propósito do aquecimento da solução? (d) Alguns produtos comerciais para a remoção do escurecimento contêm um fluido (ou pasta) que é uma solução diluída de HCl . Esfregar a colher com o fluido também remove o escurecimento. Indique duas desvantagens da utilização deste procedimento em comparação com o que descrevemos anteriormente.

18.138 O íon nitrito (NO_2^-) no solo é oxidado para o íon nitrato (NO_3^-) pela bactéria *Nitrobacter agilis* na presença de oxigênio. As reações de semirredução são



Calcule o rendimento da síntese de ATP por mol de nitrato oxidado. (*Sugestão:* ver Seção 17.7.)

18.139 O seguinte diagrama representa uma célula eletrolítica que consiste em um eletrodo de Co em uma solução $2,0 \text{ M}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e um eletrodo de Mg em uma solução $2,0 \text{ M}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. (a) Indique o ânodo e o cátodo e mostre

as reações de semicélula. Indique também os sinais (+ ou -) nos terminais da bateria. (b) Qual é a voltagem mínima para que haja reação? (c) Depois da passagem de $10,0 \text{ A}$ durante $2,00 \text{ h}$, a bateria foi substituída por um voltímetro e a célula eletrolítica passou a ser uma célula galvânica. Calcule $E_{\text{célula}}$. Pressuponha que os volumes permanecem constantes a $1,00 \text{ L}$ em cada compartimento.



18.140 O flúor é um gás altamente reativo que ataca a água para formar HF e outros produtos. Siga o procedimento do Problema 18.126 para mostrar como determinar indiretamente a redução padrão para o flúor conforme mostrado na Tabela 18.1.

18.141 Esboce uma célula de concentração galvânica. Cada compartimento consiste em um eletrodo de Co em uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. As concentrações nos compartimentos são $2,0 \text{ M}$ e $0,10 \text{ M}$, respectivamente. Indique os compartimentos do ânodo e do cátodo. Indique a direção do fluxo de elétrons. (a) Calcule $E_{\text{célula}}$ a 25°C . (b) Quais são as concentrações nos compartimentos quando o valor de $E_{\text{célula}}$ cai para $0,020 \text{ V}$? Pressuponha que os volumes permanecem constantes a $1,00 \text{ L}$ em cada compartimento.

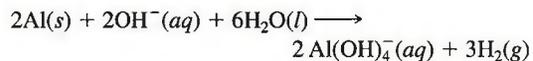
Interpretação, modelagem e estimativa

18.142 A fem das células galvânicas varia com a temperatura (ou aumenta ou diminui). Começando pela Equação (18.3), derive uma equação que expresse $E_{\text{célula}}^\circ$ em termos de ΔH° e ΔS° . Preveja se $E_{\text{célula}}^\circ$ aumentará ou diminuirá com o aumento da temperatura de uma célula de Daniell. Pressuponha que tanto ΔH° como ΔS° são independentes da temperatura.

18.143 Uma célula de concentração deixa de operar quando as concentrações dos compartimentos das duas células são iguais. Neste estado, é possível gerar uma fem a partir da célula ao ajustar outro parâmetro sem alterar as concentrações? Explique.

18.144 Foi sugerido que um automóvel pode ser movido pelo hidrogênio gerado na reação das latas de alumínio das

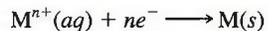
bebidas com uma solução de soda cáustica (hidróxido de sódio) de acordo com a seguinte reação:



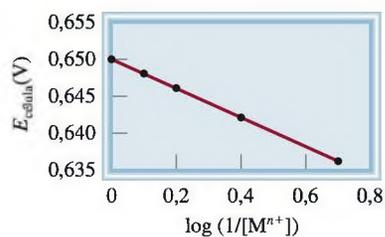
Quantas latas de alumínio seriam necessárias para gerar a mesma quantidade de energia química que está contida no tanque de gasolina de um automóvel? Leia o texto *Química em Ação* sobre a reciclagem do alumínio no Capítulo 21 (p. 952) e comente sobre os custos e o impacto ambiental de mover um automóvel com latas de alumínio.

18.145 Estime quanto tempo demoraria para eletrogalvanizar uma colher de chá com a prata de uma solução de AgNO_3 , pressupondo uma corrente constante de 2 A.

18.146 O potencial de uma célula baseada no eletrodo de hidrogênio padrão e na semirreação



foi medido a várias concentrações de $\text{M}^{n+}(\text{aq})$, fornecendo o seguinte diagrama. Qual é o valor de n na semirreação?



Respostas dos exercícios

18.1 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. **18.2** Não. **18.3** 0,34 V. **18.4** 1×10^{-42} . **18.5** $\Delta G^\circ = -4,1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$. **18.6** Sim, $E = +0,01 \text{ V}$. **18.7** 0,38 V. **18.8** Ânodo, O_2 ; cátodo, H_2 . **18.9** $2,0 \times 10^4 \text{ A}$.

Água impura*

O vendedor era persuasivo e persistente. “Sabe o que há na água que você bebe?” perguntou a Tom.

Antes que Tom pudesse responder, ele continuou: “Deixe eu lhe mostrar”. Começou enchendo um copo de vidro com água da torneira da cozinha e em seguida montou um dispositivo elétrico que tinha duas sondas e uma lâmpada, que assemelhava-se a um medidor convencional de condutividade. Introduziu as sondas na água e imediatamente a lâmpada acendeu. Depois, o vendedor colocou um pouco de água de um frasco com o rótulo “água destilada” em outro copo. Desta vez introduziu as sondas na água e a lâmpada não acendeu.

“Você pode explicar a diferença?” disse o vendedor, virando-se para Tom, com ar triunfante. “Com certeza”. Tom lembrou-se de uma experiência que tinha feito no Ensino Médio há muito tempo: “A água da torneira contém minerais que causam...”

“Correto”, interrompeu o vendedor. Mas não tenho certeza se você imagina o perigo que representa a água que bebemos”. Ele mostrou a Tom uma brochura intitulada *O milagre da água destilada*. “Leia aí a seção *Os problemas cardíacos podem decorrer de depósitos minerais*”, disse o vendedor a Tom.

Precipitador com os eletrodos mergulhados em água da torneira. Esquerda: antes de a eletrólise ter começado. Direita: 15 minutos após o início da eletrólise.



* Adaptado com autorização de “Tainted Water” de Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, Fevereiro, 1988. p. 13. Copyright 1988 American Chemical Society.

“A água da torneira pode parecer límpida, embora saibamos que contém minerais dissolvidos. O que a maioria das pessoas não sabe é que ela também contém outras substâncias invisíveis que são perigosas para a nossa saúde. Deixe eu lhe mostrar”. O vendedor prosseguiu com outra experiência; desta vez montou um dispositivo que chamou de “precipitador”, o qual tinha dois eletrodos de grandes dimensões ligados a uma caixa preta. “Olhe o que há na nossa água da torneira” disse ele, enquanto enchia outro copo com água da torneira. Esta parecia limpa e pura. O vendedor ligou o precipitador na tomada de corrente alternada (ac). Em segundos, começaram a surgir bolhas nos eletrodos. A água da torneira ficou com uma cor amarela. Poucos minutos depois, uma espuma acastanhada cobriu a superfície da água. Ao fim de 15 minutos, o copo de água estava cheio com um precipitado preto-acastanhado. Quando ele repetiu a experiência com a água destilada, nada aconteceu.

Tom estava incrédulo. “Você diz que toda esta porcaria vem da água que eu bebo?”

“De onde mais?” exclamou o vendedor. “O que o precipitador fez foi retirar da água todos os metais pesados e outras substâncias indesejáveis. Não se incomode. Existe uma solução para este problema. A minha empresa fabrica um destilador que converte a água da torneira em água destilada, que é a única água segura para se beber. Com este destilador, pelo preço de 600 dólares, você poderá produzir água destilada a um preço irrisório, em vez de pagar no supermercado 80 centavos por litro de água.”

Tom estava tentado, mas decidiu esperar. Afinal, 600 dólares é muito dinheiro para dar por um dispositivo que ele tinha visto apenas naquele momento. Por isso decidiu consultar a sua amiga Sara, uma professora de química da escola de Ensino Médio local, antes de fazer o investimento. O vendedor prometeu voltar dentro de alguns dias e deixou o precipitador para que Tom pudesse experimentá-lo.

Questões químicas

1. Após ter examinado o precipitador, Sara concluiu que era um dispositivo eletrolítico, aparentemente constituído por um eletrodo de alumínio e outro de ferro. Como não é possível fazer uma eletrólise com corrente alternada (por quê?), o precipitador deve ter um retificador, isto é, um dispositivo que converte corrente alternada (ac) em corrente contínua (dc). Por que a água aquece rapidamente durante a eletrólise?
2. Com base na cor castanha dos produtos de eletrólise, deduza o metal que funciona como cátodo e o metal que funciona como ânodo.
3. Escreva todas as reações que poderão ocorrer no ânodo e no cátodo. Explique por que pode haver mais de um tipo de reação em um eletrodo.
4. Ao analisar a solução, Sara detectou alumínio. Sugira uma estrutura plausível para o íon que contém o alumínio. Que propriedade do alumínio causa sua dissolução na solução?
5. Sugira dois testes que confirmem a conclusão a que Sara chegou de que o precipitado tem origem nos eletrodos e não na água da torneira.