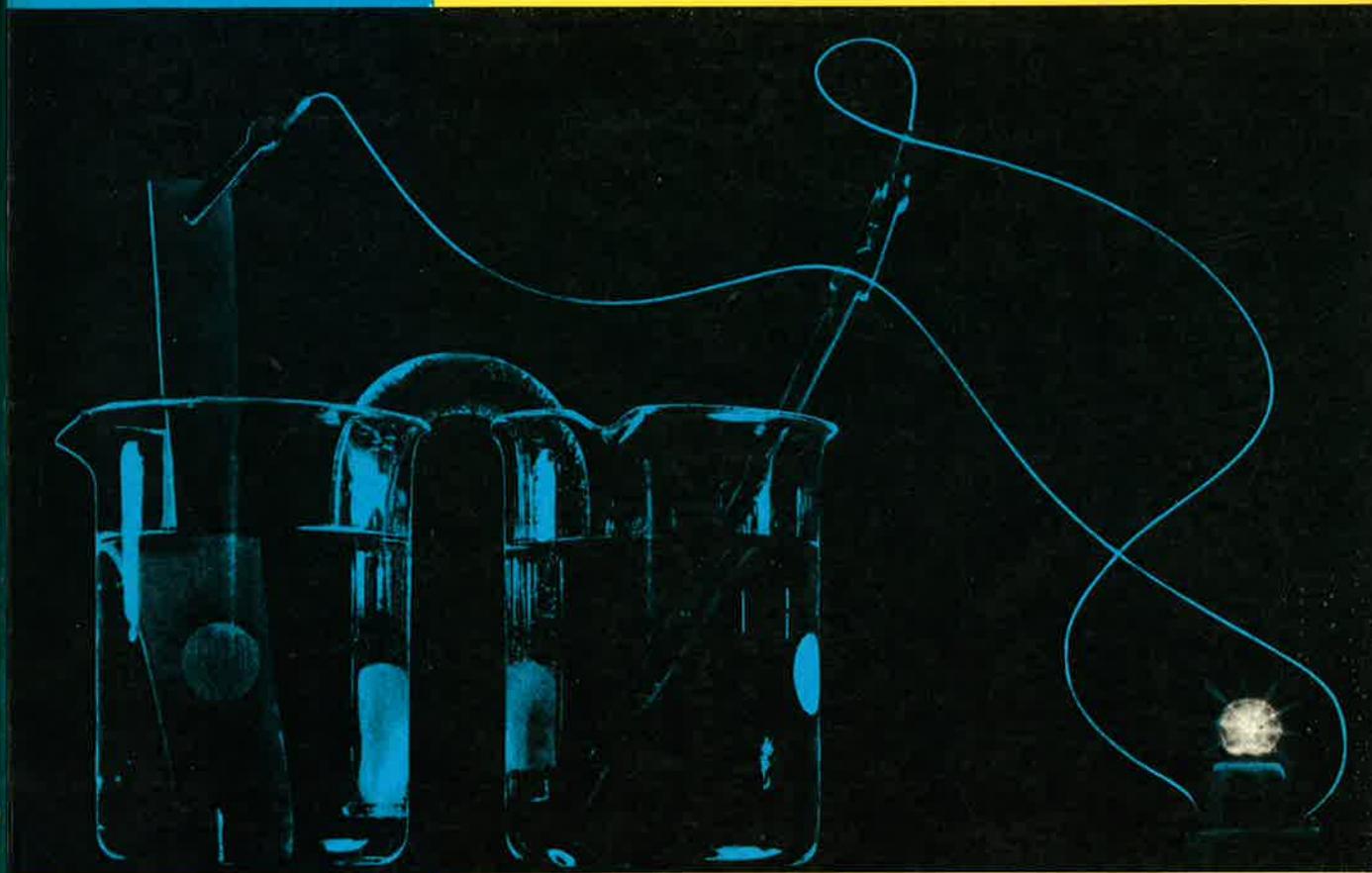


QUÍMICA

UMA CIÊNCIA EXPERIMENTAL



EDART - SÃO PAULO

INVESTIMOS NO FUTURO ATRAVÉS DA EDUCAÇÃO

CHEMICAL EDUCATION MATERIAL STUDY

VOLUME 2

EDART - SÃO PAULO — LIVRARIA EDITORA LTDA.



Classificação Periódica dos Elementos

1 H 1.008																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.0	10 Ne 20.2
11 Na 23.0	12 Mg 24.3															17 Cl 35.5	18 Ar 39.9
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 ver abaxo	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89- ver abaxo															

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (245)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 Lw (254)	103 Lw (257)

Os valores entre parênteses são números de massa dos isótopos com meia vida mais longa.

Handwritten signature
1975

Química

Vol. II

OFERTA DO EDITOR
 ESTE LIVRO PODERÁ SER ENCON-
 TRADO NA EDART - SÃO PAULO
 LINDA EDITORA LTDA.
 RUA MAGUIRE N.º 47
 Fone: 21-4299 - São Paulo
 Exemplar de Professor

Direção editorial
Washington Helou

Pedidos à
EDART - SÃO PAULO - LIVRARIA EDITORA LTDA.
Rua Jaguaribe, 47
C.P. 4.108 - Fone: 221-4399
CEP 01-224 - SÃO PAULO, S.P.

*Obra executada nas oficinas da
SÃO PAULO EDITORA S. A.
Rua Barão de Ladário, 226
03010 - SÃO PAULO, SP - BRASIL
com filmes fornecidos
pelo Editor*

Química

Vol. II

Texto organizado pelo

Chemical Educational Material Study

3.ª edição

1973



EDART - SÃO PAULO

OFERTA DO EDITOR
ESTE LIVRO PODERÁ SER ENCON-
TRADO NA EDART - SÃO PAULO
LIVRARIA EDITORA LTDA.
RUA JAGUARIBE N.º 47
Fone: 221-4399 - São Paulo
Exemplar de Professor

No original em inglês:
CHEMISTRY — An Experimental Science

Tradução de
Anita Rondon Berardinelli
Andrejus Korolkovas

Revisão e adaptação de
Angélica Ambrogi

© Copyright 1960, 1961, 1962, 1963 por The Regents.
of the University of California.

Livros
1974

O presente volume dá continuação (inclusive quanto à numeração das páginas) ao volume I do curso de Química geralmente conhecido como CHEM-Study.

Achamos desnecessário repetir, neste volume, a Introdução à Edição Brasileira, o Prefácio e a Apresentação da edição norte-americana, bem como a relação completa dos autores do original norte-americano, relação esta apresentada como Apêndice 7 do Vol. I da edição brasileira.

Direitos cedidos à EDART - SÃO PAULO LIVRARIA EDITORA LTDA. pela
Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino de Ciências.
Proibida a reprodução total ou parcial do texto e das ilustrações.

Índice

	Página
Capítulo 9. O Equilíbrio nas Reações Químicas	229
10. Equilíbrio de Solubilidade	250
11. Ácidos e Bases em Solução Aquosa	266
12. Reações de Oxi-Redução	286
13. Cálculos Químicos	311
14. Por que Acreditamos em Átomos	321
15. Elétrons e Tabela Periódica	340
16. Moléculas na Fase Gasosa	362
17. A Ligação nos Sólidos e Líquidos	389
GUIA DE LABORATÓRIO	
Experiência 15. Equilíbrio Químico	411
16. Determinação da Constante do Produto de Solubilidade do Acetato de Prata, AgCH_3COO	413
17. O Calor de Reação de Algumas Reações Ácido-Básicas	415
18. Determinação da Concentração do Íon Hidrogênio por meio de Indicadores	417
19. Aplicação do Princípio de Le Chatelier a Algumas Reações Químicas Reversíveis	420
20. Introdução à Oxi-Redução	422
21. Células Eletroquímicas	424
22. Reações entre Íons em Solução	426
23. Titulação Quantitativa	428
24. Construção de um Modelo Lógico	432
25. Relação entre os Moles de Cobre, de Prata e de Elétrons Envolvidos na Eletrólise	433
26. Investigação de Algumas Propriedades de um par de Isômeros Cis-Trans	435
27. A Disposição de Átomos e Íons nos Cristais	438
Apêndice 6. Nomes, Fórmulas e Cargas de Alguns dos Íons mais comuns	443
7. Solubilidade em Água de Alguns Compostos Inorgânicos mais Comuns	444
8. Força Relativa dos Ácidos em Soluções Aquosas à Temperatura Ambiente	445
9. Potenciais Normais de Oxidação para Algumas Semi-Reações	446



HENRY EYRING, 1901

Henry Eyring está entre os químicos mais atraentes e respeitados de nossa época. Seus trabalhos sobre a teoria das velocidades das reações beneficiaram praticamente todos os campos da química e da tecnologia química. Publicou 300 comunicações científicas e 5 livros sobre química, física, metalurgia e biologia.

Henry nasceu em um rancho de Chihuahua, México. Sua família, onze anos mais tarde, viu-se obrigada a abandonar esse lugar devido a pressões políticas de Salazar. Foram inicialmente para o Texas e depois para o Arizona. Henry Eyring distinguiu-se em seus estudos, ganhando uma bolsa de estudos para a Universidade do Arizona. Anos mais tarde, esta Universidade concedeu-lhe o "Prêmio ao Aluno Distinguido" recompensa alcançada por sua licenciatura em engenharia de minas e metalurgia.

Depois de graduado, obteve muito êxito como engenheiro de um moinho de flotação, mas não satisfeito, regressou à Universidade da Califórnia, onde doutorou-se em físico-química, sob orientação do famoso G. N. Lewis. Depois de dois anos de magistério na Universidade de Wisconsin, um ano de estudos na Alemanha e um ano como conferencista na Universidade da Califórnia, granjearam-lhe um posto facultativo na Universidade de Princeton. Em 1946 foi para a Universidade

de Utah como Diretor do Departamento de Química e Decano da Escola Graduada, obtendo o respeito e o reconhecimento de todos.

As pesquisas de Henry Eyring são originais e frequentemente heterodoxas. Foi um dos primeiros químicos a aplicar a mecânica quântica no campo da química. Revolucionou o meio científico ao dar às velocidades de reações um tratamento termodinâmico mais detalhado. Formulou a idéia de complexo ativado que encontrou inúmeras aplicações interessantes, por exemplo, no fluxo viscoso dos líquidos, na condutividade, na absorção, na catálise.

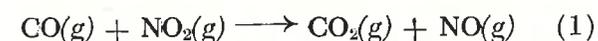
Qualquer pessoa que ouça Eyring falar sobre química, convence-se de que a elucidação dos fenômenos químicos é um bom divertimento. A satisfação pessoal por ele obtida com a atividade científica é tão grande quanto a importância de suas contribuições fundamentais. Outra característica deste grande cientista é sua profunda fé religiosa e a generosidade com que oferece a sua igreja seu tempo e suas energias. Preocupa-se profundamente com as implicações políticas, sociais e éticas da ciência e está sempre disposto a discutí-las. Pode-se dizer, num sentido mais amplo, que Henry Eyring atua como um catalisador sobre a mente humana.

O Equilíbrio nas Reações Químicas

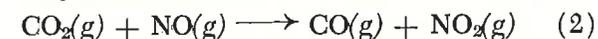
... por ... equilíbrio, entende-se um estado no qual as propriedades do sistema, medidas experimentalmente, não sofreriam modificação alguma observável, mesmo depois de transcorrido um período infinito de tempo. Não é obrigatório que cada partícula, individualmente, permaneça imutável.

G. N. LEWIS e M. RANDALL, 1923.

No Capítulo 8, discutimos de início a velocidade da reação entre CO e NO₂:



Posteriormente, discutimos a velocidade da reação inversa:



Misturando-se CO(g) e NO₂(g), a reação (1) se inicia e imediatamente começam a se formar CO₂(g) e NO(g). À medida que esses produtos começam a se acumular, a reação (2) se torna possível, contrapondo-se à reação (1). Qual das duas vence?

Pela observação direta da cor marron-avermelhado do NO₂, podemos acompanhar o andamento da reação (1). A princípio, o NO₂ é consumido mas, depois de certo tempo, a cor não muda mais. Quando não mais ocorrerem modificações num sistema químico que estiver reagindo, dizemos que o sistema atingiu um **estado de equilíbrio**. O estado de equilíbrio suscita muitas questões interessantes. Como reconhecemos o equilíbrio? Qual o comportamento das moléculas no estado de equilíbrio? Que fatores alteram esse estado? Qual a composição da mistura de gases no equilíbrio? Neste capítulo procuraremos as respostas a essas questões.

9-1 ASPECTOS QUALITATIVOS DO EQUILÍBRIO

Em capítulo anterior já encontramos um problema de equilíbrio quando estudamos as mudanças de fase. Na seção 5-1.2, consideramos o equilíbrio líquido-gás, que determina a pressão de vapor do líquido e na Seção 5-2.4, consideramos o equilíbrio sólido-líquido, que determina a solubilidade de um sólido em um líquido. De posse desses antecedentes, consi-

deremos a primeira pergunta formulada sobre equilíbrio: Como o reconhecemos?

9-1.1 Reconhecimento do Equilíbrio

A Fig. 9-1 mostra como se adiciona iodo sólido a uma mistura de água e álcool. A princípio o líquido é incolor mas, rapidamente, aparece uma

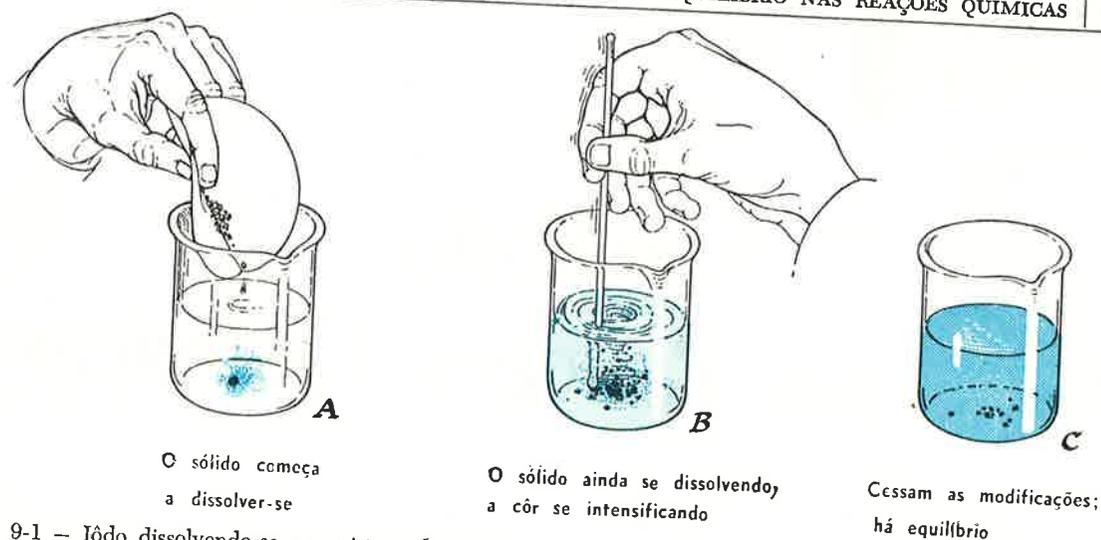
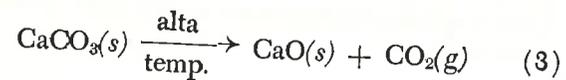


Fig. 9-1 — Iôdo dissolvendo-se em mistura de álcool e água. O equilíbrio é reconhecido pela constante da cor na solução.

coloração avermelhada junto às partículas sólidas. Agitando-se o líquido, espalham-se estrias da cor avermelhada — o iôdo sólido dissolvendo-se passa a fazer parte do líquido. Várias modificações são evidentes: a coloração do líquido vai-se acentuando e os fragmentos de iôdo sólido diminuem de tamanho pouco a pouco, até que a cor fique inalterável (Fig. 9-1-C). Resta ainda material sólido, mas os fragmentos de iôdo param de diminuir em tamanho. Quando não se verificar mais qualquer alteração, dizemos que o sistema está em equilíbrio. O equilíbrio é caracterizado pela constância das propriedades macroscópicas.*

O carbonato de cálcio, CaCO_3 , decompõe-se pelo aquecimento, formando o gás, dióxido de carbono, CO_2 , e o óxido de cálcio (cal viva), CaO :**



A Fig. 9-2 mostra o resultado do aquecimento de CaCO_3 sólido. Em A, o aquecimento se inicia no vácuo, até 800°C . Em B, começa a decomposição de acordo com a reação (3) e a

(*) Como foi definido no capítulo 7, a palavra *macroscópico* significa uma grande quantidade de material — o suficiente para ser vista e pesada.

(**) A reação (3) é usada para fabricar anualmente milhões de toneladas de cal viva empregada, principalmente, em argamassa.

pressão do gás se eleva. Em C, a pressão continua a subir até atingir 190 mm de Hg. Depois disso, não há mais alteração alguma visível. Não se podendo mais constatar qualquer modificação, dizemos que o sistema está em equilíbrio. O equilíbrio é caracterizado pela constância das propriedades macroscópicas.

Embora as propriedades de um sistema em equilíbrio sejam constantes, isto não basta. Consideremos uma chama do bico de Bunsen. Ela tem uma estrutura bem definida — um cone interior circundado por uma região luminosa, cuja aparência é inalterável. Medidas de temperatura realizadas em lugares determinados da chama, mostram que a temperatura em cada local é constante, isto é, não muda com o tempo. Medidas da velocidade do fluxo de gás indicam que o seu movimento na chama é constante. Entretanto, a chama do bico de Bunsen não está em equilíbrio pois está ocorrendo uma transformação química. Metano, CH_4 , e oxigênio, O_2 , estão sendo fornecidos continuamente à chama, e dióxido de carbono, CO_2 , e água, H_2O , estão continuamente saindo dela. Durante todo funcionamento ocorrem esses fenômenos. O sistema desse tipo é chamado sistema aberto. Além do mais, a temperatura não é a mesma em todo o sistema. O equilíbrio só pode existir num sistema fechado — um sistema que contenha uma quantidade definida de matéria, toda ela à mesma temperatura. A chama do bico de Bunsen é designada pela expressão “estado estacionário”, para indicar que algumas de suas propriedades são constantes, porém, sem existir o equilíbrio.

Agora podemos estabelecer uma proposição completa a respeito do reconhecimento do



Fig. 9-2 — Decomposição térmica do carbonato de cálcio: $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

equilíbrio: reconhece-se que existe equilíbrio quando as propriedades macroscópicas são constantes num sistema fechado, cuja temperatura é uniforme.

EXERCÍCIO 9-1

Dos seguintes sistemas, quais constituem estados estacionários e quais estão em equilíbrio? Para cada um deles está indicada uma propriedade constante.

- Uma panela aberta sobre um fogão, contém água fervendo. A temperatura da água é constante.
- Um balão contém ar e algumas gotas de água. A pressão dentro do balão é constante.
- Um formigueiro vive sua faina diária. A população do formigueiro é constante.

9-1.2 A Natureza Dinâmica do Equilíbrio

A constância das propriedades no equilíbrio refere-se às medidas macroscópicas. Veremos, agora, como se apresenta o equilíbrio ao nível molecular, de acordo com o ponto de vista dos químicos.

SOLUBILIDADE

A Fig. 9-1C mostra um sistema em equilíbrio. O iôdo sólido dissolve-se numa mistura de

álcool e água até formar uma solução saturada. A partir desse ponto, o sólido não se dissolve mais e a cor da solução permanece constante.

Entre as moléculas, todavia, nada de anormal se passa. O iôdo se dissolve porque as moléculas das camadas superficiais se destacam dos cristais. A velocidade desse processo é determinada pela estabilidade do cristal (devido a essa estabilidade, as moléculas tendem a permanecer na superfície do cristal) e pela temperatura (a agitação térmica tende a desalojar as moléculas de suas posições na rede cristalina). À medida que a dissolução continua, aumenta a concentração das moléculas de iôdo na solução.

Ocasionalmente, uma molécula, em movimento na solução, encontra a superfície de um cristal de iôdo e lá se deposita. Essa adição ao cristal é chamada precipitação ou cristalização e ocorre cada vez com mais frequência à medida que a concentração de iôdo na solução aumenta.

Temos, então, dois processos opostos. A uma determinada temperatura, o número de moléculas que se desprende da superfície dos cristais, por unidade de tempo, é constante; essas moléculas tendem a aumentar a concentração da solução. Por outro lado, as moléculas dissolvidas chocam-se, continuamente, com a superfície dos cristais e nela se precipitam, tendendo a diminuir a concentração da solução. Quando houver material dissolvido em quantidade suficiente, de modo que o número de moléculas que retornam à superfície do sólido, por unidade de tempo seja igual ao número de moléculas que se despreendem da superfície, não há mais nenhuma modificação global. Apesar de umas moléculas estarem continuamente se dissolvendo e outras se precipitando, enquanto esses dois processos se contrabalançarem, a quantidade de

iôdo dissolvido por unidade de volume permanecerá constante. Essa propriedade macroscópica da solução, a solubilidade, é agora constante: o sistema está em equilíbrio de solubilidade. Mas os químicos interpretam essa constância como uma compensação entre dois processos opostos que continuam ocorrer durante o equilíbrio. No equilíbrio, os processos microscópicos continuam, mas se compensam de tal modo que não acarretam modificações macroscópicas.

PRESSÃO DE VAPOR

Sob o aspecto molecular, o estudo da dissolução de iôdo em uma mistura de água e álcool revela o caráter dinâmico do estado de equilíbrio. O mesmo tipo de raciocínio aplica-se à pressão de vapor.

Já assinalamos que, se colocarmos água líquida num frasco a 20°C e o fecharmos hermeticamente, algumas moléculas de água deixarão o líquido e passarão à fase gasosa. A pressão parcial eleva-se à medida que novas moléculas de água passam a fazer parte do gás. Finalmente, a pressão deixa de se elevar, tornando-se constante. Essa pressão parcial é a pressão de vapor e, agora, temos o equilíbrio.

Entretanto, é razoável supor que há ainda moléculas de água desprendendo-se do líquido, mesmo havendo equilíbrio. As moléculas do líquido não "sabem" que no equilíbrio a pressão parcial do vapor é igual à pressão de vapor. Na fase gasosa, as moléculas que se movem ao acaso continuam a atingir a superfície do líquido e algumas se condensam. O equilíbrio corresponde a uma compensação perfeita entre essa contínua evaporação e condensação. Nessa situação não ocorre nenhuma modificação global.*

A Fig. 9-3 demonstra isso esquematicamente. Se a pressão parcial do vapor é menor do que o valor no equilíbrio, (como na Fig. 9-3A), a velocidade de evaporação excede a de condensação, até que a pressão parcial do vapor se iguale à pressão de vapor no equilíbrio. Se injetarmos no frasco um excesso de vapor (como na Fig. 9-3C) a condensação se processará mais

(*) Quando a pressão parcial da água é igual à pressão de vapor, diz-se que o gás, acima do líquido, está saturado. A palavra "saturado" tem o mesmo significado relativo à solubilidade: a fase gasosa contém tanto vapor de água quanto pode reter em equilíbrio.



Fig. 9-3 - Intercâmbio de moléculas entre líquido e gás: (A) a pressão parcial é inferior à pressão de vapor; (B) há equilíbrio; (C) a pressão parcial é mais alta do que a pressão de vapor.

rapidamente do que a evaporação, até o excesso de vapor se condensar. A pressão de vapor no equilíbrio corresponde à concentração de vapor de água na qual a condensação e a evaporação se processam exatamente com a mesma velocidade (como na Fig. 9-3B). No equilíbrio, os processos microscópicos continuam, mas se contrabalançam de tal forma que não produzem modificações macroscópicas.

REAÇÕES QUÍMICAS

Examinemos uma reação química para ver se as mesmas condições são aplicáveis. Suponhamos dois bulbos idênticos contendo dióxido de nitrogênio a pressões iguais. Coloquemos o primeiro, bulbo (A), em um banho de gelo e o segundo, (B), em água em ebulição (Fig. 9-4). O gás no bulbo A, a 0°C, é praticamente incolor e no bulbo B, a 100°C, é marron-avermelhado. A espécie molecular predominante no bulbo frio deve ser diferente daquela do bulbo quente. Várias experiências mostram que o bulbo frio contém principalmente moléculas de N₂O₄. As mesmas experiências mostram que o bulbo quente contém, sobretudo, moléculas de NO₂. As moléculas de N₂O₄ não absorvem luz visível e por este motivo o gás frio é praticamente incolor. As moléculas de NO₂ absorvem alguma luz visível e, por isso o gás quente é marron-avermelhado.

Levemos agora, esses dois bulbos a um banho à temperatura ambiente, como indica a Fig. 9-5. Imediatamente a cor começa a se intensi-

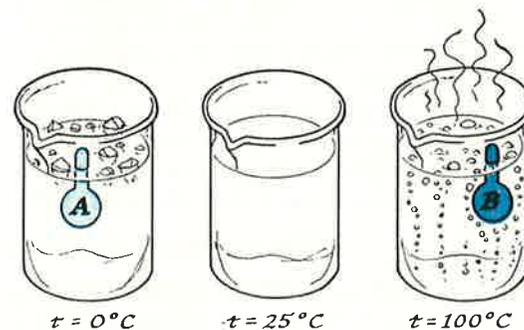


Fig. 9-4 - Gás dióxido de nitrogênio a diferentes temperaturas. Bulbo A: a 0°C - N₂O₄ (quase incolor). Bulbo B: a 100°C - NO₂ (marron avermelhado).

ficar no bulbo A. Isto indica que ocorreu uma transformação química, formando-se moléculas de NO₂ a partir das de N₂O₄:

No bulbo A:



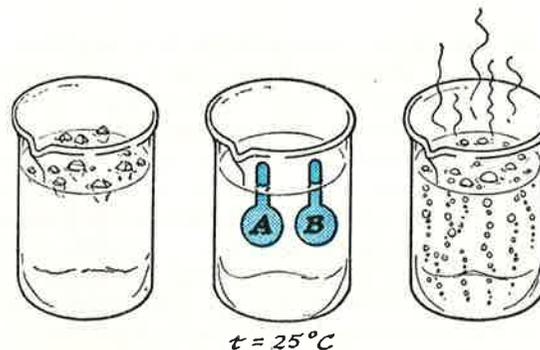
Ao mesmo tempo, a cor no bulbo B passa a empalidecer, mostrando, também, que ocorreu reação química, formando-se moléculas de N₂O₄ a partir das de NO₂:

No bulbo B:



Nos dois recipientes as cores continuam se alterando; o bulbo A torna-se mais escuro e o B mais claro. Afinal, quando ambos atingem a

Fig. 9-5 - Gás dióxido de nitrogênio à temperatura ambiente: os bulbos A e B depois de levados a um banho de água a 25°C.



mesma temperatura, as cores cessam de se modificar. Examinando-se de perto, vê-se, agora, que se tornaram idênticas!

Por observação visual direta, podemos verificar que os conteúdos dos dois bulbos se aproximam da situação em que as propriedades macroscópicas são constantes (necessário, a cor), indicando o equilíbrio. No bulbo A o equilíbrio foi atingido pela dissociação das moléculas de N₂O₄ [reação (4)]. No bulbo B, ele foi atingido pela reação oposta [reação (5)]. Isto esclarece porque a cor de cada bulbo deixou de mudar quando atingiu a tonalidade característica do estado de equilíbrio, a 25°C: a reação entre NO₂ e N₂O₄ processa-se nos dois sentidos:



Já que as moléculas de N₂O₄ são capazes de se dissociar no bulbo A, devem também fazê-lo no bulbo B. Podemos, então, ter certeza de que uma molécula de N₂O₄ tem o mesmo comportamento tanto no bulbo A (a 25°C) como no bulbo B (a 25°C). O mesmo raciocínio se aplica à combinação de duas moléculas de NO₂. Se a reação ocorre no bulbo B, ela deve ocorrer também no bulbo A. A modificação global que vemos (observando a modificação da cor característica do NO₂) representa, portanto, a diferença entre a velocidade de produção de NO₂ pela reação (4) e a velocidade de perda de NO₂ pela reação (5). As modificações macroscópicas cessarão quando as duas velocidades forem exatamente iguais. Se nos aproximamos do equilíbrio, partindo de uma temperatura baixa (que favorece o N₂O₄), a princípio predomina a reação (4). Mas, à medida que o NO₂ é produzido, a reação (5) torna-se cada vez mais rápida. Quando ela se torna tão rápida quanto a (4), o equilíbrio é atingido: as propriedades macroscópicas não se alteram mais, embora ambas as reações continuem se processando. Quando há equilíbrio, substituímos a seta única na reação (4) por uma seta dupla (\rightleftharpoons) ou um sinal de igual (=):*



ou



(*) Os dois sinais, \rightleftharpoons e =, são usados indiferentemente pelos químicos nas equações das reações químicas. Ambas as notações serão encontradas.

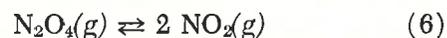
No bulbo B, aproximamo-nos do equilíbrio partindo de uma temperatura elevada (ou que favorece o NO_2), e, a princípio, a reação (5) predomina. Apliquemos o mesmo raciocínio ao bulbo A, e veremos, com o tempo a reação (4) tornar-se cada vez mais rápida (à medida que N_2O_4 é produzido) enquanto a reação (5) fica cada vez mais lenta (à medida que NO_2 é consumido). Finalmente, quando as velocidades se igualam, o equilíbrio é atingido e a equação (6) é aplicável ao bulbo B.

Para as reações químicas, exatamente como para as mudanças de fase, *quando há equilíbrio, os processos microscópicos continuam, mas se contrabalançam e não ocasionam alterações macroscópicas.*

9-1.3 O Estado de Equilíbrio

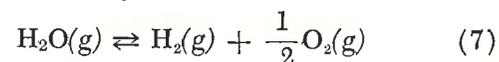
É extremamente importante notar que, em nossa descrição do estado de equilíbrio, não estava implícito que o número de moles de N_2O_4 remanescente seria igual ao número de moles de NO_2 produzido. A equação (6) não nos dá informação alguma acerca da fração de dióxido de nitrogênio presente como NO_2 quando há equilíbrio.

Isto pode ser facilmente verificado aquecendo-se de uns 10°C a água que circunda os bulbos A e B. As cores dos gases nos dois bulbos mudam para uma nova cor de equilíbrio (correspondente à presença de mais NO_2). Entretanto a mesma expressão é aplicável:



Que informação nos dá, então, a equação (6)? Em primeiro lugar ela nos diz que existe equilíbrio (é isto o que significa o sinal \rightleftharpoons). Em segundo lugar, que estão presentes dois tipos de moléculas: N_2O_4 e NO_2 . Finalmente, que, enquanto o sistema está se aproximando do equilíbrio, duas moléculas de NO_2 são produzidas (ou consumidas) para cada molécula de N_2O_4 dissociada (ou formada). Ela não nos diz se, na situação de equilíbrio, haverá muito ou pouco NO_2 em comparação com a quantidade de N_2O_4 .

Para dar mais ênfase a este ponto, consideremos outra reação familiar:



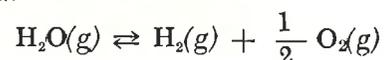
Se não tivermos alguma informação suplementar, não saberemos até que ponto dar-se-á

a decomposição da água no equilíbrio. Sabemos apenas que, para cada mol de água que se decompõe, obteremos 1 mol de hidrogênio e 1/2 mol de oxigênio.

Verificou-se que, num recipiente fechado, a 2273°K e pressão total de 1 atm, dissociou-se 0,6% de água quando atingido o equilíbrio.

Se começarmos com 1 mol de água, $0,6\% = 0,6 \times \frac{1}{100} = 0,006$ mol estará decomposto.

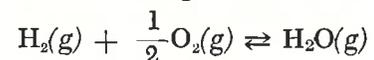
Restará ainda $1 - 0,006 = 0,994$ mol de água não decomposto. Ter-se-ão formado 0,006 mol de H_2 e 0,003 mol de O_2 . Podemos resumir da seguinte maneira:



Moles iniciais	1	0	0
Moles presentes no equilíbrio	0,994	0,006	0,003

Em outras palavras, se começarmos com água, apenas uma pequena quantidade dela estará decomposta quando o estado de equilíbrio for atingido a 2273°K .

Vejamos o que acontece quando nos aproximamos do equilíbrio começando com hidrogênio e oxigênio. Vamos supor que temos, inicialmente, 1 mol de hidrogênio e $\frac{1}{2}$ mol de oxigênio e que permitimos que a reação atinja o equilíbrio a 2273°K e a pressão total de 1 atm. Quando o equilíbrio se estabelece, temos 0,994 mol de água, 0,006 mol de H_2 e 0,003 mol de O_2 . Isto pode ser resumido da seguinte maneira:

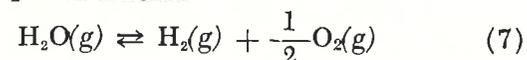


Moles iniciais	1	0,5	0
Moles presentes no equilíbrio	0,994	0,006	0,003

Se começarmos com hidrogênio e oxigênio, o equilíbrio é atingido depois que a maior parte dessas substâncias já se uniram para formar água. Entretanto, o mais importante é que as pressões parciais no estado de equilíbrio sejam aquelas mesmas obtidas quando se começa com H_2O puro. As pressões de equilíbrio são fixadas pela temperatura, composição e pressão total; independem de direção pela qual nos aproximamos do equilíbrio. A equação balanceada não indica as concentrações (ou pressões parciais) no equilíbrio.

9-1.4 Alteração do Estado de Equilíbrio

Vimos que, qualitativamente, o estado de equilíbrio de um sistema é caracterizado pelas quantidades relativas de produtos e reagentes. Em relação à decomposição da água, podemos introduzir modificações nas condições da reação; essas modificações poderiam ter como consequência a decomposição de mais de 0,6% da água quando atingido o equilíbrio; diríamos que essas alterações modificam o estado de equilíbrio para a reação,



no sentido de se formar mais hidrogênio e mais oxigênio.

Que condições poderiam alterar o estado de equilíbrio? Concentração e temperatura! Estes são os fatores que afetam a velocidade de reação. O equilíbrio é atingido quando as velocidades das duas reações opostas se igualam. Qualquer condição que altere a velocidade de uma das reações pode afetar o estado de equilíbrio.

CONCENTRAÇÃO

Considere a reação estudada no laboratório, entre o íon férrico (Fe^{+3}) e o íon tiocianato (SCN^-):

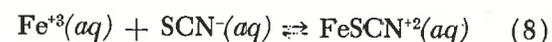
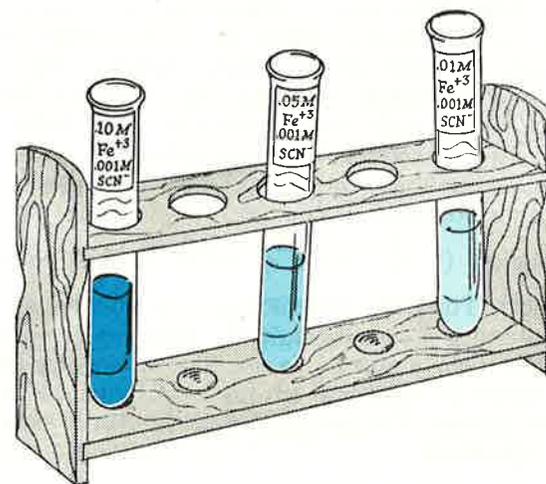


Fig. 9-6 — Condições de equilíbrio são afetadas pelas concentrações dos reagentes.



Neste caso temos também visualmente evidente a concentração no equilíbrio, porque a intensidade da cor é determinada pela concentração do íon FeSCN^{+2} . Aumentando-se a quantidade de íon férrico [pela adição de um sal solúvel, como nitrato férrico, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] ou de íon tiocianato (pela adição de tiocianato de sódio, por exemplo) altera-se a concentração de um dos reagentes na equação (8). Imediatamente a cor da solução se intensifica, indicando que houve um aumento na quantidade do íon colorido, FeSCN^{+2} . *As concentrações de equilíbrio são afetadas quando as concentrações dos reagentes (ou dos produtos) são alteradas.*

TEMPERATURA

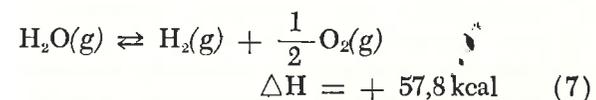
Já consideramos um exemplo de modificação das concentrações de equilíbrio em virtude da alteração da temperatura. As quantidades relativas de NO_2 e N_2O_4 são prontamente afetadas. *As concentrações de equilíbrio são afetadas quando a temperatura é alterada.*

CATALISADORES

Os catalisadores aumentam a velocidade das reações. Verifica-se experimentalmente que a introdução de um catalisador em um sistema em equilíbrio não altera o estado de equilíbrio. Portanto, deve ser verdade que o catalisador atua da mesma maneira sobre as velocidades das duas reações opostas. É bom lembrar que a ação dos catalisadores pode ser discutida em termos da diminuição da energia de ativação. Esse efeito acelera a velocidade das duas reações, a direta e a inversa. Por esse motivo, os catalisadores não modificam as concentrações de equilíbrio, embora o sistema possa atingi-lo muito mais rapidamente do que o faria sem catalisador.

9-1.5 Estabelecimento do Equilíbrio

Nem sempre o equilíbrio é atingido nas reações químicas. Considere a reação (7):



Nesta reação, uma grande quantidade de calor é absorvida: 57,8 kcal por mol de água decom-

posta. Se a temperatura é diminuída, o estado de equilíbrio é ainda mais favorável à produção de água, à temperatura ambiente, do que a 2273°K. Entretanto, uma mistura de hidrogênio e oxigênio pode permanecer durante longo tempo à temperatura ambiente, sem que haja qualquer reação aparente. O equilíbrio não é atingido neste sistema porque a velocidade da reação entre hidrogênio e oxigênio, à temperatura ambiente, é por demais baixa. Esta explicação pode ser facilmente verificada acelerando-se ligeiramente a reação. Se uma mistura de H₂ e O₂ é perturbada por uma pequena faísca, a reação dá-se explosivamente até que a maior parte dos gases se transforme em água.

É muito importante a distinção entre as condições de um sistema químico em equilíbrio e a velocidade pela qual essas condições são atingidas. Veremos adiante as razões pelas quais o químico pode decidir com segurança se o equilíbrio favorece os reagentes, os produtos, ou nenhum deles. Entretanto, ele não pode prever quão rapidamente o sistema se aproximará das condições de equilíbrio. Este é um problema de velocidade de reação e o químico, só realizando experiências separadas, pode verificar se a velocidade é alta ou baixa.

9 - 1.6 Como Prever Novas Concentrações de Equilíbrio: O Princípio de Le Chatelier

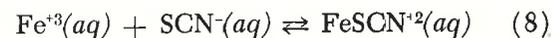
Não é suficiente a conclusão de que esta ou aquela alteração afeta as concentrações de equilíbrio. Gostaríamos de fazer um prognóstico sobre o *sentido* em que se dá esse efeito (favorecerá os produtos ou os reagentes?) e a *intensidade* do efeito (até que ponto favorecerá os produtos ou os reagentes?). O primeiro objetivo — conhecer os efeitos qualitativos — é atingido por uma generalização proposta pela primeira vez pelo químico francês Henry Louis Le Chatelier, atualmente chamada “Princípio de Le Chatelier”.

Le Chatelier procurou regularidades entre uma grande quantidade de dados experimentais relativos ao equilíbrio. Para resumir todas as regularidades que encontrou, formulou a seguinte generalização: **Se um sistema em equilíbrio for sujeito a uma alteração, ocorrem processos que tendem a contrariar parcialmente a modificação imposta.** É tão grande o número de sistemas aos quais se aplica essa

generalização que, atualmente, é considerada um princípio. Vejamos como se aplica aos nossos exemplos.

CONCENTRAÇÃO E O PRINCÍPIO DE LE CHATELIER

Se adicionamos um tiocianato solúvel a uma solução em equilíbrio que contenha Fe³⁺(aq) e SCN⁻(aq), a cor do íon complexo se acentua:



Atinge-se, então, um novo estado de equilíbrio, no qual existe maior quantidade de FeSCN²⁺ do que existia antes de se acrescentar o SCN⁻. Aumentando-se a concentração de SCN⁻, aumenta-se também a concentração do íon FeSCN²⁺. Tal fato está de acordo com o princípio de Le Chatelier. A alteração imposta ao sistema foi um aumento na concentração de SCN⁻. Esta alteração pode ser contrariada em parte por alguns íons Fe³⁺ e SCN⁻ que reagem formando maior quantidade de FeSCN²⁺. O mesmo raciocínio aplica-se ao caso de aumentarmos a concentração do íon férrico, usando-se um sal férrico solúvel. Em ambos os casos, a formação de FeSCN²⁺ consome uma parte do reagente adicionado, neutralizando em parte a alteração imposta.

PRESSÃO E O PRINCÍPIO DE LE CHATELIER

Em vez de alterar a concentração de um dos componentes de um sistema em equilíbrio, podemos alterar a concentração de todos os componentes gasosos fazendo variar a pressão do sistema. Começemos com o sistema representado pela equação (7) e dupliquemos a pressão total. Com isto, o sistema passa a ocupar um volume muito menor. O número total de moles, por unidade de volume, torna-se maior do que nas condições iniciais de equilíbrio. Tal modificação pode ser parcialmente contrabalançada se certa quantidade de hidrogênio e oxigênio se combinarem para produzir água gasosa. Isso acontecendo, o número total de moles fica reduzido ($1 - \frac{1}{2}$ moles se unem para formar 1 mol). Portanto, podemos prever que, se aumentarmos a concentração de todos os componentes pelo aumento da pressão, deslocaremos o estado de equilíbrio em favor da formação de água gasosa. Tal conclusão está de acordo com a experiência.

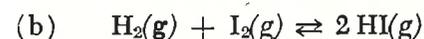
Nem sempre uma variação da pressão total desloca o equilíbrio. A primeira reação mencionada no presente capítulo exemplifica esse fato:



Aumentando a pressão de uma mistura desses quatro gases em equilíbrio, diminuímos o volume ocupado por eles e, portanto, suas concentrações aumentam. Neste caso, segundo o princípio de Le Chatelier, se o estado de equilíbrio for alterado de maneira a favorecer os produtos, algumas moléculas de CO e NO₂ reagem, formando exatamente o mesmo número de moléculas de CO₂ e NO. Como não há diferença entre o número total de moles, a alteração introduzida no equilíbrio não reduz parcialmente a variação de pressão. O princípio de Le Chatelier nos diz que ocorrem processos que “neutralizam parcialmente a modificação imposta”. No caso que estamos analisando, nem uma modificação que favoreça os reagentes, nem que favoreça os produtos, contrabalançará a variação de pressão imposta. Portanto, o princípio de Le Chatelier nos leva a esperar que não se produza modificação alguma no estado de equilíbrio para a equação (9) quando a pressão for alterada. Esta conclusão é confirmada pela experiência. O estado de equilíbrio não é afetado por uma variação de pressão quando se trata de uma mistura de gases na qual o número de moléculas dos reagentes é igual ao número de moléculas dos produtos.

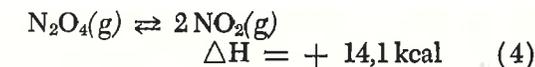
EXERCÍCIO 9-2

Segundo o Princípio de Le Chatelier pode-se prever, nas seguintes reações, uma alteração das concentrações de equilíbrio por compressão da mistura de gases? Em caso positivo, a alteração favorece os reagentes ou os produtos?



TEMPERATURA E O PRINCÍPIO DE LE CHATELIER

Acrescentemos à equação (4) a informação de que a decomposição de N₂O₄ é endotérmica:



A experiência mostrou que, aquecendo-se um bulbo que contenha NO₂ e N₂O₄, produz-se um deslocamento do estado de equilíbrio em favor da formação de NO₂ (a cor marron-avermelhado intensificou-se). É fácil compreender que isto está de acordo com o princípio de Le Chatelier. Quando se fornece calor ao sistema, a temperatura se eleva e o equilíbrio é modificado no sentido de formar mais NO₂. A formação desse composto absorve uma parte do calor que produziu o aumento da temperatura.

Elevando-se a temperatura da água líquida, sua pressão de vapor aumenta. Isto está de acordo, também, com o princípio de Le Chatelier pois quando o líquido se vaporiza, há absorção de calor. Esta absorção de calor que acompanha a modificação para novas condições de equilíbrio, contrabalança parcialmente a elevação de temperatura que produziu a modificação.

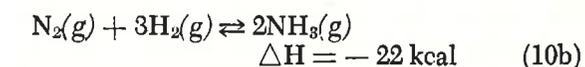
9 - 1.7 Aplicação dos Princípios de Equilíbrio: O Processo Haber

O conhecimento dos princípios químicos é recompensador para os processos tecnológicos. O ponto básico é o controle das reações químicas. A produção comercial em larga escala de compostos de nitrogênio constitui um exemplo prático da aplicação do princípio de Le Chatelier.

A etapa mais difícil no processo de conversão do nitrogênio inerte da atmosfera em importantes compostos comerciais, tais como fertilizantes e explosivos, envolve a reação:



ou



É possível prever quais as condições ótimas para se obter um alto rendimento na produção de NH₃? É conveniente deixar o sistema atingir o equilíbrio a uma temperatura baixa ou alta? A aplicação do princípio de Le Chatelier sugere que, quanto mais baixa for a temperatura tanto mais o estado de equilíbrio favorecerá a produ-

ção de NH_3 . Devemos usar pressão alta ou baixa? A produção de NH_3 representa um decréscimo no número total de moles presentes (de 4 para 2). Então, segundo o princípio de Le Chatelier deve-se elevar a pressão para aumentar a concentração. Mas, serão práticas essas condições? A temperatura baixas, as velocidades de reação também são baixas. Portanto, devemos adotar uma solução de compromisso. É necessária uma temperatura baixa para se obter um estado de equilíbrio conveniente, e por outro lado uma temperatura elevada para que se tenha velocidade de reação satisfatória. O recurso usado industrialmente consiste no uso de uma temperatura intermediária, em torno de 500°C e, ainda assim, o bom êxito do processo depende da presença de um catalisador conveniente para obter-se uma velocidade de reação razoável.

9-2 ASPECTOS QUANTITATIVOS DO EQUILÍBRIO

O princípio de Le Chatelier permite ao químico fazer previsões qualitativas sobre o estado de equilíbrio. Apesar da utilidade dessas previsões, elas ainda não constituem o conhecimento ideal. Já é bem útil saber que uma elevação da pressão favorece a produção de NH_3 na reação (10a), mas ainda é necessário verificar quanto a variação de pressão favorecerá a produção de NH_3 . O rendimento será alterado por um fator de 10% ou de 0,1%? Para controlar as reações, precisamos de informações quantitativas a respeito do equilíbrio. Experiências demonstram que previsões quantitativas são possíveis e podem ser explicadas em termos da nossa concepção do equilíbrio em nível molecular.

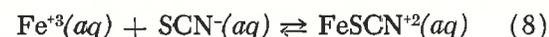
9-2.1 A Constante de Equilíbrio

Por meio de determinações colorimétricas realizadas no laboratório você mediu a concentração de FeSCN^{+2} em soluções que continham íons férrico, Fe^{+3} , e tiocianato, SCN^- . A reação foi a seguinte:

(*) Daqui por diante, usaremos os "colchetes", [], para indicar concentração. Assim, por exemplo, a concentração do íon FeSCN^{+2} será indicada por $[\text{FeSCN}^{+2}]$; a do íon férrico, por $[\text{Fe}^{+3}]$, e assim por diante.

Com relação à pressão, estabelece-se outro compromisso. Sendo o equipamento para alta pressão muito caro, utiliza-se uma pressão de 350 atmosferas. Sob essas condições de 350 atm e 500°C , apenas 30% dos reagentes são transformados em NH_3 . Este composto é retirado da mistura por liquefação em condições nas quais N_2 e H_2 permanecem gasosos. O N_2 e o H_2 que não reagirem são reprocessados até que a percentagem total de conversão em amônia seja bem alta.

Antes da Primeira Guerra Mundial, a principal fonte de compostos nitrogenados era constituída por alguns depósitos de nitrato existentes no Chile. Fritz Haber, químico alemão, desenvolveu o processo que acabamos de descrever, permitindo aos químicos fabricar compostos nitrogenados usando a reserva praticamente ilimitada de nitrogênio da atmosfera.

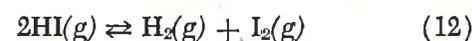


A partir de $[\text{FeSCN}^{+2}]$ e dos valores iniciais de $[\text{Fe}^{+3}]$ e $[\text{SCN}^-]$, você calculou os valores de $[\text{Fe}^{+3}]$ e $[\text{SCN}^-]$ no equilíbrio. A seguir você fez cálculos para várias combinações desses valores. Muitas experiências semelhantes a essas mostram que a relação

$$\frac{[\text{FeSCN}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}] [\text{SCN}^-]} \quad (11)$$

se aproxima muito de um valor fixo. Note que essa razão é o quociente da concentração de equilíbrio da única substância produzida na reação dividido pelo produto das concentrações de equilíbrio dos reagentes.

A análise colorimétrica baseada na estimativa visual não é muito exata. Na Tabela 9-I, temos dados mais precisos sobre o sistema constituído por H_2 , I_2 e HI em equilíbrio. A reação é a seguinte:



Os dados foram expressos em termos de concentrações, embora unidades de pressão sejam mais usadas quando a reação envolve gases.

Tabela 9-I

CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO DE HIDROGÊNIO, IODO E IODETO DE HIDROGÊNIO, A $698,6^\circ\text{K}$.

EXP. N.º	$[\text{H}_2]$ (moles/litro)	$[\text{I}_2]$ (moles/litro)	$[\text{HI}]$ (moles/litro)
1	$1,8313 \times 10^{-3}$	$3,1292 \times 10^{-3}$	$17,671 \times 10^{-3}$
2	$2,9070 \times 10^{-3}$	$1,7069 \times 10^{-3}$	$16,482 \times 10^{-3}$
3	$4,5647 \times 10^{-3}$	$0,7378 \times 10^{-3}$	$13,544 \times 10^{-3}$
4	$0,4789 \times 10^{-3}$	$0,4789 \times 10^{-3}$	$3,531 \times 10^{-3}$
5	$1,1409 \times 10^{-3}$	$1,1409 \times 10^{-3}$	$8,410 \times 10^{-3}$

Nota: Os valores das experiências 1, 2 e 3 foram obtidos aquecendo-se hidrogênio e iodo juntos; os valores das experiências 4 e 5 foram obtidos aquecendo-se iodeto de hidrogênio puro.

EXERCÍCIO 9-3

Por que motivo, nas Experiências 4 e 5 da Tabela 9-I, temos $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$? Na Experiência 1, quais eram as concentrações iniciais de H_2 e I_2 , antes de ocorrer a reação para formação de HI ?

Trabalhem um pouco com os dados da Tabela 9-I. Com resultados da experiência que você realizou, calculemos o valor do quociente

$$\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \quad (13)$$

Obtemos os valores da Tabela 9-II.

Tabela 9-II

VALORES DE $\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$
A PARTIR DOS DADOS DA TABELA 9-I

EXPERIÊNCIA N.º	$\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$
1	$32,429 \times 10^{-5}$
2	$30,105 \times 10^{-5}$
3	$24,866 \times 10^{-5}$
4	$6,495 \times 10^{-5}$
5	$15,477 \times 10^{-5}$

Em vista da precisão dos dados, a partir dos quais foram obtidos esses valores, o quociente está longe de ser constante. Calculemos, então, o quociente

$$\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \quad (14)$$

Os resultados estão na Tabela 9-III.

Tabela 9-III

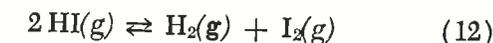
VALORES DE $\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$
A PARTIR DOS DADOS DA TABELA 9-I

EXPERIÊNCIA N.º	$\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$
1	$1,8351 \times 10^{-2}$
2	$1,8265 \times 10^{-2}$
3	$1,8359 \times 10^{-2}$
4	$1,8390 \times 10^{-2}$
5	$1,8403 \times 10^{-2}$
Média	$1,835 \times 10^{-2}$

Esses últimos resultados são mais encorajadores e permitem expressar com razoável grau de exatidão.

$$\frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \text{constante} = 1,835 \times 10^{-2}, \text{ a } 698,6^\circ\text{K} \quad (15)$$

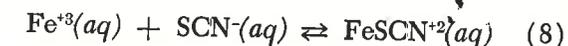
Considere esse quociente em função da reação (12):



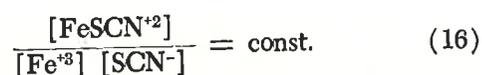
A relação (15) é o produto das concentrações das substâncias produzidas, $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$, dividido pelo quadrado da concentração do reagente, $[\text{HI}]^2$. Nesta relação, a potência a que se eleva a concentração de cada substância é igual ao seu coeficiente na reação (12).

9-2.2 A Lei do Equilíbrio Químico

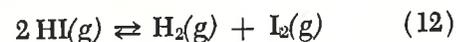
Façamos um resumo do que aprendemos. Para a reação



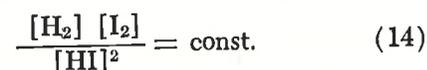
verificamos que as concentrações das moléculas presentes têm uma relação simples:



A seguir consideramos dados precisos relativos ao equilíbrio na reação



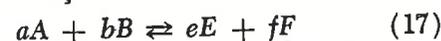
Verificamos que as concentrações das moléculas, neste caso, têm também uma relação simples:



Nas duas relações, (16) e (14), as concentrações dos produtos aparecem no numerador e as dos reagentes no denominador. Na reação (12), duas moléculas de iodeto de hidrogênio reagem, e isto influencia a expressão (14), porque é necessário elevar ao quadrado a concentração dessa substância afim de obter-se um quociente constante.

Essas observações e várias outras semelhantes levam à generalização conhecida como Lei do Equilíbrio Químico.

Para uma reação

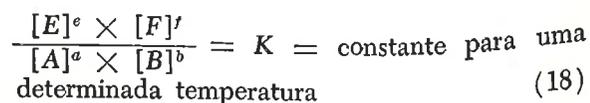


quando há equilíbrio, existe uma relação simples entre as concentrações dos produtos, $[E]$ e $[F]$ e as concentrações dos reagentes, $[A]$ e $[B]$:

Tabela 9-IV

ALGUMAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

REAÇÃO	RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO	K (A UMA DETERMINADA TEMPERATURA)
$\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}(aq) + 2\text{Ag}(s)$	$K = \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Ag}^+]^2}$	2×10^{15} a 25°C
$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq)$	$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$	1.7×10^7 a 25°C
$\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	0.87 a 55°C
$2\text{HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$	$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$	0.018 a 423°C
$\text{HSO}_4^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$	0.013 a 25°C
$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	1.8×10^{-5} a 25°C
$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	1.7×10^{-10} a 25°C
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	10^{-14} a 25°C
$\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$	$K = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$	10^{-16} a 25°C



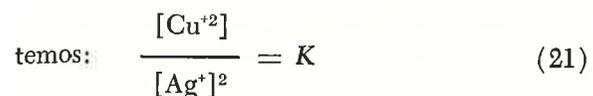
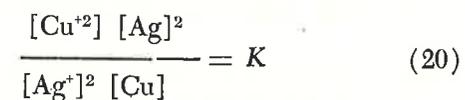
Nessa equação generalizada, vemos que o numerador é o produto das concentrações de equilíbrio das substâncias formadas, cada uma elevada a um expoente igual ao número de moles dessa substância na equação química. O denominador é o produto das concentrações de equilíbrio das substâncias reagentes, cada uma elevada a um expoente que é igual ao número de moles dessa substância na equação química. O quociente permanece constante e é chamado "constante de equilíbrio", K . Esta é uma das generalizações mais úteis em toda a Química. Da equação de qualquer reação química, podemos ter imediatamente uma expressão em termos das concentrações dos reagentes e dos produtos, que será constante a uma temperatura dada. Se for medida essa constante (pela determinação de todas as concentrações de uma solução em equilíbrio), ela poderá ser usada em cálculos para qualquer outra solução em equilíbrio a essa mesma temperatura.

Na Tabela 9-IV, temos algumas reações, com as correspondentes relações de concentrações e os valores numéricos das constantes de equilíbrio.

Inicialmente, verifiquemos as formas de relação da lei do equilíbrio entre as reações. A primeira delas é inesperada. Para a reação:



ao em vez de:



Isto se dá porque as concentrações de cobre e prata sólidos estão incorporadas à constante de equilíbrio. A concentração de cobre sólido é fixada pela densidade do metal — independe do químico ou do andamento da reação. O mesmo é verdadeiro para a concentração da prata sólida. Como nenhuma dessas duas concentrações varia, qualquer que seja a quantidade de sólido acrescentada, é desnecessário escrevê-la todas as vezes que se realize um cálculo de equilíbrio. A equação (21) será suficiente.

EXERCÍCIO 9-4

Se designarmos por K' a constante da equação (20) e por K a da equação (21):

$$K' = \frac{[\text{Cu}^{+2}][\text{Ag}]^2}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Cu}]} \quad K = \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\text{demonstre que: } K = K' \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Ag}]^2}$$

Outra equação cuja constante de equilíbrio tem forma inesperada é:



Para essa reação poderíamos ter expressado:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad (23)$$

Ao em vez disso, a Tabela 9-IV dá a expressão:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \quad (24)$$

A concentração da água, $[\text{H}_2\text{O}]$, não aparece no denominador da expressão (24). Isto é feito, habitualmente, quando se tratam de reações aquosas que consomem ou produzem água. Justifica-se porque em soluções aquosas diluídas a variação da concentração de água durante a reação é diminuta. Podemos considerar $[\text{H}_2\text{O}]$ como uma concentração invariável. Por isso pode ser incorporada à constante de equilíbrio.

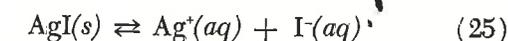
EXERCÍCIO 9-5

A água tem densidade de 1 g/ml. Calcule sua concentração expressa em moles/l. Agora calcule a concentração de água numa solução aquosa de ácido acético, CH_3COOH 0,10 M, admitindo que cada molécula de CH_3COOH ocupa igual volume de uma molécula de H_2O .

Em resumo, as concentrações dos sólidos e dos solventes (em geral a água) podem ser, e habitualmente o são, incorporadas à constante de equilíbrio e, por esse motivo, não aparecem na relação da lei de equilíbrio.

Agora, considere os valores numéricos das constantes de equilíbrio. Na tabela 9-IV temos valores que vão desde 10^{15} até 10^{-16} , por onde vemos que há uma ampla variação. Desejamos estabelecer uma relação entre a grandeza da constante de equilíbrio e o estado de equilíbrio. Um valor grande para K deve significar que, no estado de equilíbrio, as concentrações dos produtos são muito maiores do que as dos reagentes. Lembre-se de que no numerador da expressão de equilíbrio estão as concentrações dos produtos da reação. O valor 2×10^{15} para K na reação (19) indica certamente que se a reação for iniciada colocando-se cobre metálico em uma solução que contenha Ag^+ (por exemplo, solução de nitrato de prata), a concentração do íon $[\text{Cu}^{+2}]$, será muito maior do que o quadrado da concentração do íon prata, $[\text{Ag}^+]^2$, quando o equilíbrio for alcançado.

Um pequeno valor de K significa que se formou uma pequena quantidade dos produtos ao ser atingido o equilíbrio. O valor $K = 10^{-16}$ para a reação:



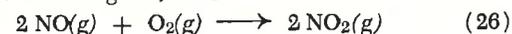
indica que é muito pequena a quantidade de AgI que se dissolve até o instante em que o

equilíbrio se estabelece. O iodeto de prata tem solubilidade extremamente baixa. Inversamente, se misturarmos soluções 0,1 M de KI e AgNO₃, os valores de [Ag⁺] e [I⁻] serão grandes e o estado de equilíbrio só será atingido quando as concentrações [Ag⁺] e [I⁻] tiverem sido muito reduzidas pela precipitação de AgI.

9 - 2.3 A Lei do Equilíbrio Químico Deduzida das Velocidades de Reações Opostas

Os químicos admitem o equilíbrio como um balanço dinâmico entre reações opostas. Sob esse pressuposto, pode-se entender a Lei do Equilíbrio Químico.

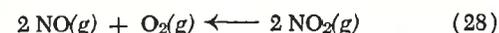
Considere a oxidação do óxido nítrico, NO, em dióxido de nitrogênio, NO₂:



A reação para a direita, (D), processa-se com uma velocidade que, verificada experimentalmente, depende das concentrações dos reagentes como se segue:

$$(\text{velocidade})_D = k_D [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (27)$$

A reação inversa, para a esquerda, (E), também foi estudada:



e sua velocidade depende das concentrações, assim representada:

$$(\text{velocidade})_E = k_E [\text{NO}_2]^2 \quad (29)$$

As expressões (27) e (29) mostram como as velocidades das reações (26) e (28) dependem das concentrações. Agora podemos considerar o estado de equilíbrio sob o aspecto microscópico. Em escala macroscópica, as modificações químicas cessarão quando as velocidades das reações (26) e (28) forem exatamente iguais. Quando isso acontece, podemos igualar as expressões (27) e (29):

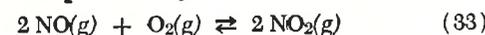
$$(\text{velocidade})_D = (\text{velocidade})_E \quad (30)$$

$$\text{ou} \quad k_D [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k_E [\text{NO}_2]^2 \quad (31)$$

Esta equação pode ser escrita:

$$\frac{k_D}{k_E} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} \quad (32)$$

Como k_D e k_E são constantes para cada temperatura, sua razão é constante. Então (32) é a expressão da lei do equilíbrio para a reação



e a constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{k_D}{k_E} \quad (34)$$

Vemos, portanto, as leis de velocidades, determinadas experimentalmente para essa reação e a sua inversa,

conduzirem à lei do equilíbrio. Em todas as reações que já foram suficientemente estudadas obtém-se o mesmo resultado. Isso nos leva a confiar na interpretação do equilíbrio em nível molecular como um balanço dinâmico entre reações opostas.

9 - 2.4 Os Fatores que Determinam o Equilíbrio

Como vimos, o equilíbrio é caracterizado pela constância das propriedades macroscópicas, mas, os processos moleculares prosseguem, compensando-se dinamicamente. Podemos concluir que, havendo equilíbrio, a velocidade de uma reação é sempre igual à da reação inversa.

Vimos, também, que as condições de equilíbrio implicam numa relação constante entre as concentrações dos reagentes e dos produtos. Essa relação é chamada Lei do Equilíbrio Químico. Por essa lei podemos exprimir as condições de equilíbrio em termos de um número K , chamado constante de equilíbrio.

Apesar de já estarmos familiarizados com o equilíbrio, há uma faceta que ainda não consideramos. Quê fatores determinam a constante de equilíbrio? Por que determinada reação favorece os reagentes e outra favorece os produtos? Quais os fatores determinantes da grande solubilidade do cloreto de sódio em água e da pequena solubilidade do cloreto de prata? Por que o equilíbrio favorece a reação do oxigênio com o ferro para formar Fe₂O₃ (ferrugem), e não a reação do oxigênio com o ouro? Como cientistas, não podemos deixar de indagar quais os fatores determinantes das condições de equilíbrio.

Trata-se da atividade científica que denominamos "Perguntando por que" (Seção 1-1.3) — a procura de uma explicação. Uma explicação é a analogia entre o sistema que estamos estudando e o sistema modelo já estudado. Iniciemos considerando a Fig. 9-7. Vemos uma sacola de golfe, aberta, jogada na parte de trás de um veículo. Todas as bolas rolaram pelo piso. Como há um degrau, as bolas desse plano possuem certa quantidade de energia potencial (energia de posição). As bolas tendem a rolar espontaneamente para o nível mais baixo, como indica a Fig. 9-8. Quando isso acontece com uma delas, sua energia potencial transforma-se em energia cinética (energia de movimento). Finalmente, essa energia cinética é dissipada em calor e as bolas terminam em repouso no nível mais baixo.

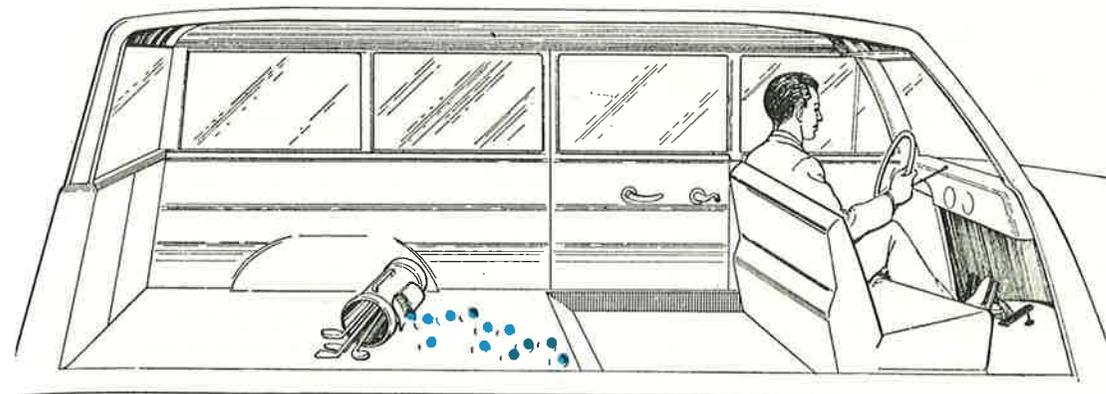


Fig. 9-7 — Bolas de golfe rolando no piso de um veículo.

(1) Há dois estados para cada sistema:

Estado inicial Estado final

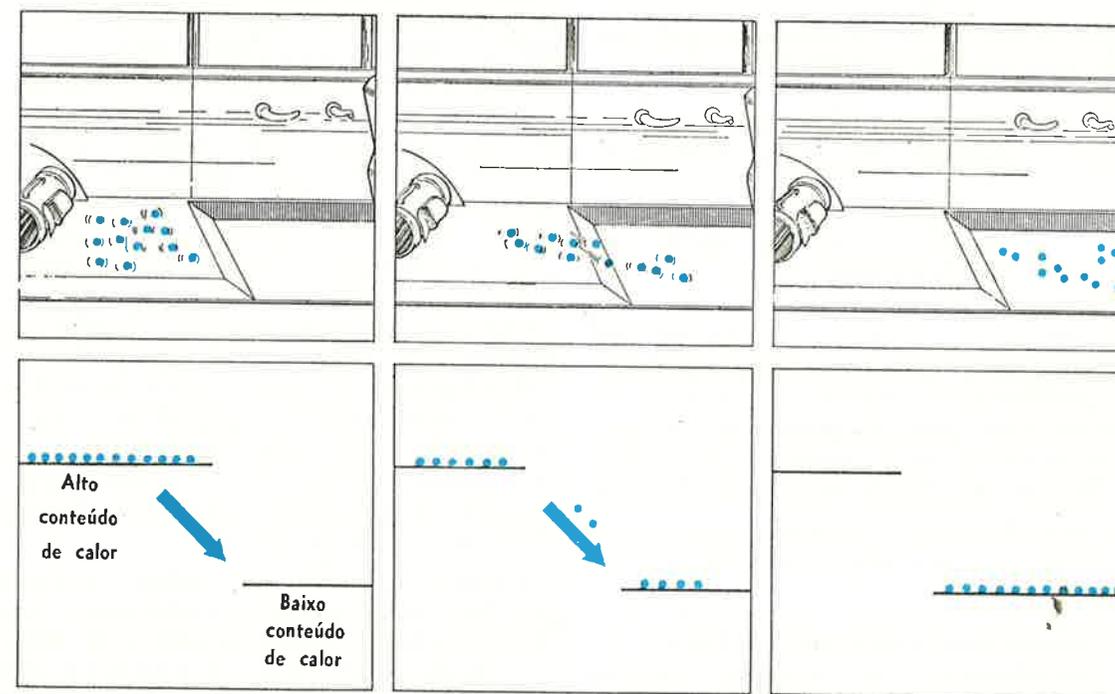
Bolas de golfe: no nível superior → no nível inferior

Reação: reagentes → produtos

(2) A energia potencial do estado inicial é mais elevada do que a energia potencial do estado final:

Essa situação tem algumas semelhanças com a transformação química que se dá numa reação espontânea exotérmica. Os reagentes de alto conteúdo de calor reagem espontaneamente formando produtos de mais baixo conteúdo de calor. À medida que ocorrem as reações moleculares, o excesso de conteúdo de calor se transforma em energia cinética. As moléculas produzidas separam-se umas das outras com elevada energia cinética. Colidindo com outras moléculas, dissipa-se essa energia em forma de calor. A Fig. 9-8 ilustra essa comparação.

Fig. 9-8 — Comparação entre uma reação química e bolas de golfe rolando a ladeira.



	Estado inicial	Estado final
<i>Bolas de golfe:</i>	alta energia potencial	→ baixa energia potencial
<i>Reação:</i>	elevado conteúdo de calor	→ baixo conteúdo de calor

- (3) A medida que se processa a transformação do estado inicial para o estado final, a forma de energia muda:

	Estado inicial	Estado final
<i>Bolas de golfe:</i>	energia potencial	→ energia cinética e depois calor
<i>Reação:</i>	conteúdo de calor	→ energia cinética molecular e depois calor

- (4) A transformação do estado inicial ao estado final processa-se espontaneamente no sentido da energia potencial mais baixa, isto é, no sentido correspondente a “descer a ladeira”:

	Estado inicial	Estado final
<i>Bolas de golfe:</i>		espontânea
<i>Reação:</i>		espontânea

Estabelecidas essas semelhanças, podemos propor uma possível generalização:

Desde que: as bolas de bilhar rolem espontaneamente, para o nível mais baixo,

Talvez: as reações sempre se procedam espontaneamente no sentido da energia mínima.

Essa proposição nos leva a esperar que uma reação tenderá a processar-se espontaneamente se os produtos tiverem menor energia do que os reagentes. Essa previsão confere com a experiência em muitas reações, especialmente aquelas que libertam uma grande quantidade de calor.

Há duas dificuldades básicas e sérias nessa proposição (lembre: “Objetos cilíndricos queimam-se?”):

1. *Algumas reações endotérmicas ocorrem espontaneamente.* Como exemplo, podemos citar a evaporação de um líquido. A água

evapora-se espontaneamente, absorvendo calor durante o processo. Aí, ela não está “descendo a ladeira” energeticamente. Quando se dissolve cloreto de amônio na água a solução se torna mais fria. É absorvido calor — entretanto, o cloreto de amônio continua se dissolvendo.

2. A outra dificuldade está em que *as reações químicas espontâneas não se completam.* Mesmo que uma reação química seja exotérmica, ela se processa somente até atingir o equilíbrio. Entretanto, em nossa analogia, o “equilíbrio” é atingido quando todas as bolas de golfe estiverem no nível mais baixo. Dessa analogia seria de esperar-se que uma reação exotérmica se processaria até que todos os reagentes se transformassem nos produtos e não num equilíbrio dinâmico.

Devido a essas falhas, precisamos alterar nossa proposição. Devemos procurar uma nova analogia que corresponda mais ao comportamento das reações químicas. Como alterar a analogia com bolas de golfe a fim de torná-la mais de acordo com a experiência? Há uma possibilidade:

considere a modificação da situação das bolas de golfe indicada na Fig. 9-8 quando o veículo está percorrendo uma estrada esburacada. As bolas são sacudidas em todas as direções, rolam e colidem umas com as outras. De vez em quando uma das bolas chega mesmo a acumular energia suficiente (em virtude das colisões) para retornar ao nível mais alto do piso do veículo. Certamente qualquer bola que pule para o nível superior tem tendência a rolar de volta para o nível mais baixo. Nesse processo, chega-se a um ponto em que as bolas estão sendo jogadas para o nível superior à mesma velocidade com que voltam para o nível inferior. Nesse ponto atingiu-se o equilíbrio e algumas bolas estão no nível mais baixo e outras no mais alto. Como o número das que sobem é igual ao número das que descem, por unidade de tempo, existe um equilíbrio dinâmico.

Quando ampliamos essa analogia de maneira a incluir o modelo da estrada esburacada, temos base para esperar que a “reação” se dê também no sentido endotérmico. Algumas bolas sobem para o o nível superior quando são sacudidas

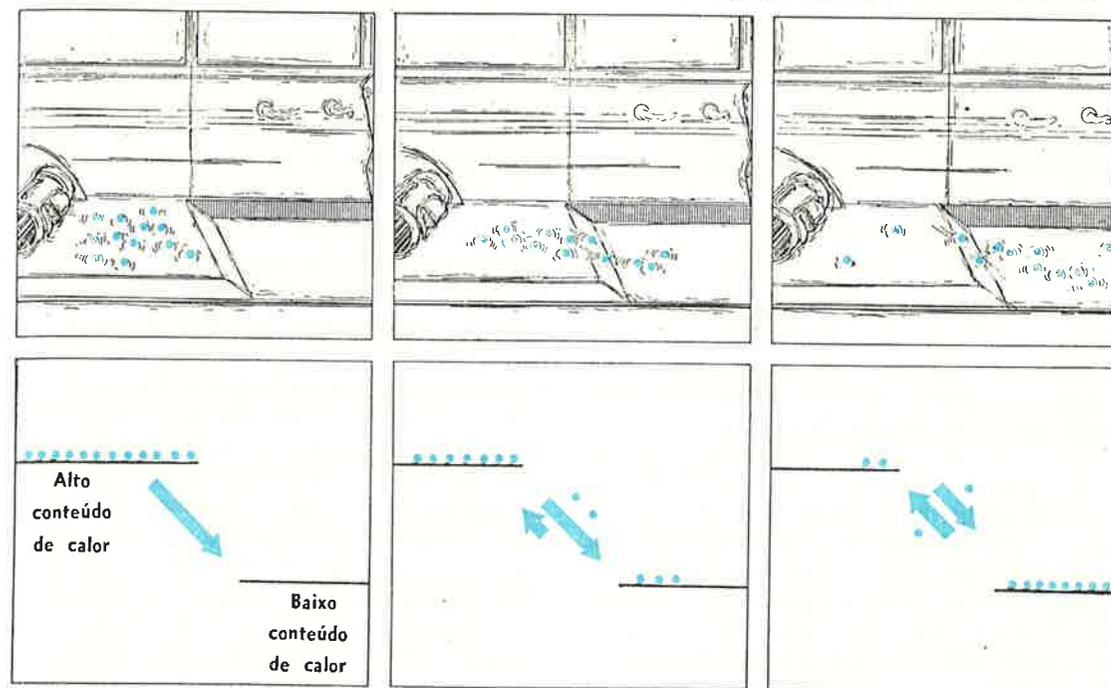


Fig. 9-9 — Bolas de golfe rolando no piso do veículo que percorre uma estrada esburacada.

com força suficiente. A tendência a rolar para baixo fará com que elas estejam sempre voltando para o nível mais baixo e, finalmente, o equilíbrio é atingido quando a velocidade das que descem é igual à velocidade das que são jogadas para cima.

O que acontece se a estrada se torna mais plana? A reação de “subida” se dá com menos facilidade — as condições de equilíbrio são alteradas em favor das bolas que estão no nível mais baixo.

Agora voltemos à reação química. Que particularidade de um sistema químico, em reação, corresponde à agitação das bolas na estrada esburacada em nossa analogia? — É a temperatura. À qualquer temperatura, exceto o zero absoluto, há uma agitação permanente e desordenada das moléculas. Algumas têm baixa e outras têm alta energia cinética — tratamos da distribuição das energias no Cap. 8 (veja Fig. 8-4, vol. I). Algumas das moléculas ocasionalmente acumularão energia suficiente para “subir a ladeira” atingindo formas moleculares menos estáveis. Por um lado, as modificações sofridas pelas moléculas são no sentido da ener-

gia mínima. De outro lado, as modificações moleculares atingirão um equilíbrio dinâmico no momento em que, o movimento desordenado ou a transferência de energia, à temperatura do sistema, começam a levar de volta para as formas de energia mais elevada, o mesmo número de moléculas que “estão descendo a ladeira” em direção às formas de energia mais baixa.

Agora temos uma analogia que realmente nos ajuda a compreender as reações químicas e o equilíbrio. Podemos assinalar as seguintes propriedades das reações químicas:

1. As reações químicas aproximam-se espontaneamente do estado de equilíbrio.
2. *Um dos fatores que fixa o estado de equilíbrio é a energia. O equilíbrio tende a favorecer o estado de energia mais baixo.*
3. *O outro fator que fixa o estado de equilíbrio é a desordem implicada pela temperatura. O equilíbrio tende a favorecer o estado de maior desordem.*
4. *O estado de equilíbrio é um compromisso entre esses dois fatores: energia mínima e máxima desordem. A temperaturas muito baixas, a energia tende a ser o fator mais*

importante; nesse caso, o equilíbrio favorece as substâncias moleculares que têm conteúdo de calor mais baixo. A temperaturas muito altas, a desordem se torna mais importante; nesse caso, o equilíbrio favorece uma distribuição ao acaso entre reagentes e produtos, independentemente das diferenças de energia.

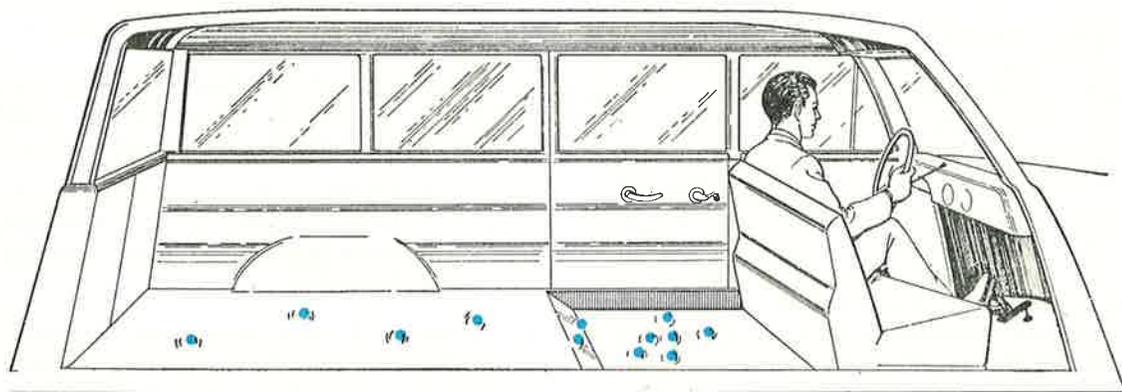
Podemos ampliar ainda a analogia, perguntando-nos se a extensão relativa das áreas da parte mais alta do piso e da parte mais baixa tem alguma influência sobre a distribuição das bolas de golfe. Afinal das contas, se a área da parte mais alta do piso for pequena, como na Fig. 9-7, poucas bolas têm probabilidade de ficar lá. Compare com a Fig. 9-10, na qual a sacola de bolas de golfe foi removida. Agora, a parte de cima tem área muito maior. As bolas que atingem essa parte dispõem de bastante espaço. Podem rolar para um lado e para o outro, durante mais tempo antes de voltar para o nível mais baixo. A consequência é o aumento no número das bolas que ocupam o nível mais alto no "equilíbrio".

Essa extensão da analogia tem seu valor aumentado quando se consideram as reações químicas. Provavelmente, o exemplo mais simples é a vaporização de um líquido. É verdade que as moléculas têm energia mais baixa quando estão aglomeradas estreitamente no estado líquido. Por outro lado, o estado gasoso proporciona um amplo nível superior. Cada molécula que

passa para a fase gasosa tem muito mais espaço disponível do que no aglomerado líquido. Esse fator de "espaço disponível", acompanhado pelo movimento desordenado, associado à temperatura (que permite superar a diferença de energia potencial), ajuda a vaporização.

Agora relembremos o que acontece quando aquecemos uma substância sólida, partindo de uma temperatura muito baixa para uma muito alta. À medida que a temperatura se eleva, pequenas diferenças de energia tornam-se progressivamente menos importantes. Assim, se a temperatura do sólido for elevada suficientemente, a baixa energia do sólido regular torna-se sem significação comparada às energias térmicas desordenadas. O sólido funde-se, abrindo mão dessa estabilidade energética em troca da desordem do estado líquido. Se a temperatura continuar se elevando, a energia de atração entre as moléculas torna-se sem importância em comparação com as energias térmicas mais desordenadas. Então o líquido se vaporiza, rendendo a baixa energia potencial das moléculas no estado líquido em favor da maior desordem do estado gasoso. Se elevarmos mais ainda a temperatura, as energias que mantêm as moléculas unidas começam a tornar-se sem importância em relação às energias térmicas desordenadas. Finalmente, para energias extremamente altas, as moléculas deixam de existir — é o caos. É essa a situação química no interior do Sol. Como a tão altas energias as reações químicas perdem toda importância, no Sol os químicos não teriam função. É melhor voltar à temperatura ambiente para aplicar nossos conhecimentos sobre o equilíbrio a sistemas químicos que nos interessam.

Fig. 9-10 — Bolas de golfe rolando no piso de um veículo. O efeito ao aumentar-se a extensão do nível mais alto.



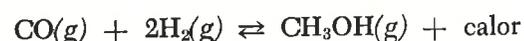
PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Das seguintes situações, quais são as de "equilíbrio" e quais as de "estado estacionário"?
 - Um time de futebol jogando e os reservas. O número de jogadores em ação e o número dos que estão na reserva são constantes.
 - O mercúrio líquido e o vapor de mercúrio num termômetro, permanecendo constante a temperatura.
 - Uma represa construída no curso de um rio. O nível da água é constante, embora esteja continuamente chegando água à represa.
 - Um leão bem alimentado em uma jaula. O peso do leão é constante.

Resposta: (a) e (b) são situações de equilíbrio.
- Das seguintes situações, quais são as de "equilíbrio" e quais as de "estado estacionário"?
 - Um bloco de madeira flutuando na água.
 - Ao meio dia, há sempre uma fila de dez pessoas na fonte.
 - Quando um tubo capilar é mergulhado em água, esta sobe no capilar (pela tensão superficial) até a altura h e permanece constante.
 - O sistema capilar (c) acima considerado, durante um tempo tão longo que não se pode desprezar a evaporação pela extremidade do capilar.
 - Em determinado ponto da câmara de reação de um motor a jato, a composição do gás (combustível, ar, e produtos) é constante.
- Especificamente o que é "igual" numa reação química que atingiu o equilíbrio?
- Uma gota de água colocada em um recipiente fechado pode estabelecer ou não um estado de equilíbrio para a pressão de vapor. Explique.
- Por que o equilíbrio químico é chamado "dinâmico"?
 - Um litro de água é adicionado, por alguns mililitros cada vez, a um quilo de sal. Este não se dissolve completamente.
 - 1 kg de sal é pouco a pouco adicionado a 1 litro de água. A quantidade de sal que se dissolve é a mesma que no item (a).
- O que indicam as seguintes experiências (realizadas a 25°C) a respeito do estado de equilíbrio?
 - Um litro de água é adicionado, por alguns mililitros cada vez, a um quilo de sal. Este não se dissolve completamente.
 - 1 kg de sal é pouco a pouco adicionado a 1 litro de água. A quantidade de sal que se dissolve é a mesma que no item (a).
- A equação química abaixo representa a reação entre hidrogênio e cloro, produzindo cloreto de hidrogênio:

$$\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(g) + 44,0 \text{ kcal}$$
 - Enumere quatro informações importantes contidas nessa equação.
 - Enumere três áreas de interesse relacionadas com essa reação e sobre as quais a equação não dá informações.
- De que maneira um catalisador afeta as condições de equilíbrio de um sistema químico?
- Por que motivo, quando se estuda o equilíbrio químico, as concentrações são sempre expressas em moles por unidade de volume e não em gramas por unidade de volume?
- Admita que a mudança de fase representada por:

$$\text{Calor} + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$$
 tenha atingido o equilíbrio em um sistema fechado:
 - Qual será o efeito ao reduzir-se o volume, aumentando-se assim a pressão?
 - Qual será o efeito de uma elevação da temperatura?
 - Qual será o efeito ao injetar-se um pouco de vapor, aumentando-se assim a pressão?
- O metanol (álcool metílico) é fabricado de acordo com a seguinte equação reduzida:



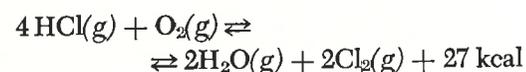
Qual efeito teria sobre as concentrações de equilíbrio um aumento de:

(a) Temperatura. (b) Pressão.

Resposta: (a) Decréscimo de CH_3OH

(b) Aumento de CH_3OH

12. Considere a reação:



De que maneira as modificações abaixo afetariam a concentração de equilíbrio de Cl_2 ? Dê suas razões para cada resposta.

(a) Aumentar a temperatura do recipiente em que se dá a reação.

(b) Diminuir a pressão total.

(c) Aumentar a concentração de O_2 .

(d) Aumentar o volume da câmara de reação.

(e) Acrescentar um catalisador

13. Escreva a equação da dissociação de $\text{HI}(g)$ em seus elementos.

(a) O HI dissocia-se com extensão maior ou menor quando se eleva a temperatura?

$$\Delta H = -6,2 \text{ kcal/mol de HI}(g).$$

(b) Quantas gramas de iodo são produzidos se, ao se estabelecer o equilíbrio, 0,050 mol de HI já se dissociou?

14. Considere dois sistemas fechados, separados, ambos em equilíbrio:

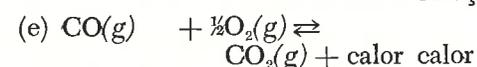
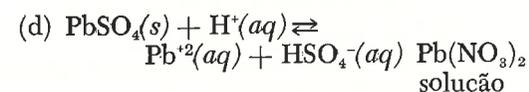
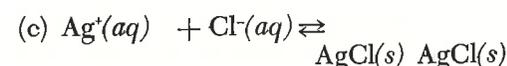
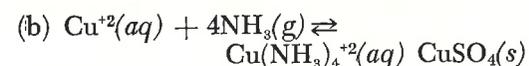
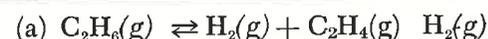
(a) HI e os elementos que o compõem,

(b) H_2S e os elementos que o compõem.

O que aconteceria em cada um deles se a pressão total fôsse aumentada? Admita que as condições são tais que todos os reagentes e produtos são gases.

15. Cada um dos sistemas abaixo atingiu o equilíbrio. Adiciona-se, então, a cada um deles o reagente mencionado na coluna da direita, na linha correspondente. Que efeito isso produziria sobre a concentração de cada substância dos referidos sistemas?

REAÇÃO

REAGENTE
ACRESCENTADO

Resposta: (a) C_2H_6 aumenta

H_2 aumenta

C_2H_4 diminui

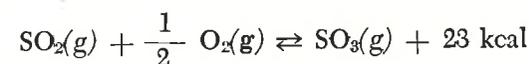
16. Óxido nítrico, NO, liberta 13,5 kcal/mol quando reage com oxigênio, dando dióxido de nitrogênio. Escreva a equação dessa reação e diga o efeito ao (i) elevar-se a temperatura; (ii) aumentar-se a concentração de NO (a uma temperatura fixa) sobre:

(a) as concentrações de equilíbrio;

(b) o valor numérico da constante de equilíbrio;

(c) a rapidez de formação de NO_2 .

17. Dada a reação:

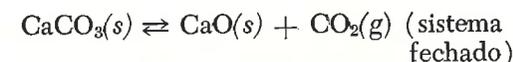


(a) Discuta as condições que favorecem uma alta concentração de equilíbrio de SO_3 .

(b) Quantas gramas de gás oxigênio são necessárias para formar 1,00 g de SO_3 ?

Resposta: 0,200 g de O_2 .

18. Considere a reação:



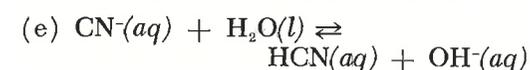
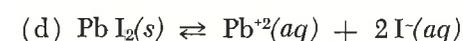
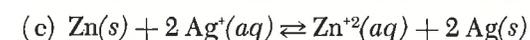
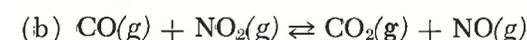
Mantendo-se constante a temperatura e acrescentando-se mais CaCO_3 , que efeito isso teria sobre a concentração de CO_2 na região imediatamente acima da fase sólida? Explique.

19. A constante de equilíbrio para a reação abaixo, a 450°C , é $K = 50,0$.



Quanto vale a constante de equilíbrio para a reação inversa, a 450°C ?

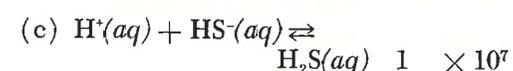
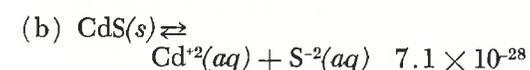
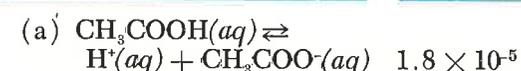
20. Escreva a expressão da lei do equilíbrio aplicada a cada uma das seguintes reações:



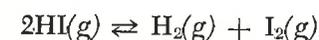
21. Estão relacionados abaixo os valores das constantes de equilíbrio para vários sistemas. Em qual desses sistemas a reação, como está escrita, se processa em maior extensão?

REAÇÃO

K



22. Na reação:



a 448°C , as pressões parciais de equilíbrio são as seguintes:

$$[\text{HI}] = 4 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$[\text{H}_2] = 7,5 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$[\text{I}_2] = 4,3 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

Quanto vale a constante de equilíbrio para essa reação?

23. Os reagentes A e B são misturados ambos com a concentração de 0,80 mol/litro. Reagem lentamente produzindo C e D: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Quando a reação atinge o equilíbrio, a concentração de C é 0,60

mol/litro. Calcule o valor da constante de equilíbrio.

Resposta: $K = 9,0$

24. A reação entre dióxido de carbono e hidrogênio



foi realizada a 900°C com os seguintes resultados:

TENTA-
TIVA

PRESSÃO PARCIAL DE EQUILÍBRIO (em atm.)

N.º	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
1	0,352	0,352	0,648	0,148
2	0,266	0,266	0,234	0,234
3	0,186	0,686	0,314	0,314

(a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio.

(b) Verifique se os dados numéricos relacionados na tabela tornam constante a expressão escrita em (a).

25. Em cada um dos seguintes pares, escolha o sistema em que há maior desordem:

(a) Um baralho arrumado de acordo com os naipes e os números.

(a') O mesmo conjunto de cartas depois de embaralhadas.

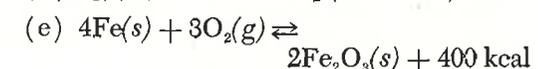
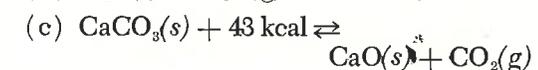
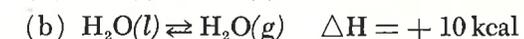
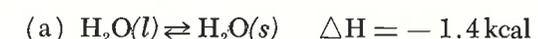
(b) Uma caixa cheia de cubos de açúcar.

(b') Cubos de açúcar jogados no chão.

(c) Um fardo de feno.

(c') Lenha empilhada.

26. Para cada uma das reações abaixo, diga se: (i) a tendência para a energia mínima favorece os reagentes ou os produtos; (ii) a tendência para a maior desordem favorece os reagentes ou os produtos.



Equilíbrio de Solubilidade

... a solubilidade ... depende fundamentalmente da facilidade com que ... duas espécies moleculares são capazes de se misturar e se as duas espécies apresentarem alguma hostilidade à mistura... a saturação [é] atingida a uma concentração menor.

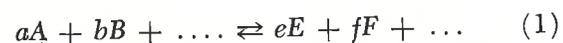
JOEL H. HILDEBRAND, 1936

Os princípios do equilíbrio são de larga aplicação e grande utilidade. Eles nos ajudam, por exemplo, a entender e controlar a solubilidade de sólidos e gases em líquidos. Consideraremos, inicialmente, a solubilidade de um sólido molecular num líquido e, em seguida, a de um gás

em um líquido. A utilidade dos princípios do equilíbrio é ainda maior no tratamento da solubilidade dos sólidos iônicos na água. A maior parte deste capítulo será dedicada às soluções aquosas de sólidos iônicos.

10-1 SOLUBILIDADE: UM CASO DE EQUILÍBRIO

A Lei do Equilíbrio constitui o ponto de partida para qualquer cálculo quantitativo de equilíbrio. Para uma reação generalizada,



existe equilíbrio quando as concentrações satisfazem a relação:

$$K = \text{constante} = \frac{[E]^e [F]^f \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2)$$

Primeiro, aplicaremos a expressão (2) ao sistema constituído por iodo sólido dissolvendo-se em álcool etílico líquido.

10-1.1 A Solubilidade do Iodo em Álcool Etilico

Quando um sólido se dissolve num líquido, seus átomos ou moléculas abandonam o sólido tornando-se parte do líquido. Esses átomos ou moléculas podem ser eletricamente neutros ou podem ser íons. O sistema iodo-álcool corresponde ao primeiro tipo. À medida que o iodo se dissolve, moléculas neutras de iodo, I_2 , abandonam a rede cristalina regular e passam a fazer parte da fase líquida. Quando o equilíbrio se estabelece, há um excesso de sólido e uma concentração fixa de iodo na solução. Essa concentração é chamada solubilidade.

Para esse sistema no equilíbrio, a reação é

$$I_2(\text{sólido}) = I_2(\text{em solução alcoólica}) \quad (3)$$

Aplicando a Lei do Equilíbrio a essa reação tem-se:

$$K = \text{uma constante} = [\text{concentração de } I_2 \text{ no álcool}]$$

$$K = [I_2] \quad (4)$$

10-1.2 Natureza Dinâmica do Equilíbrio de Solubilidade

A forma simples da expressão do equilíbrio (4) resulta diretamente da natureza dinâmica do equilíbrio de solubilidade. Deve haver uma compensação dinâmica entre a velocidade com que moléculas de iodo deixam o cristal e a velocidade com que elas retornam a ele. A fim de compreender este balanço dinâmico, precisamos considerar os fatores que determinam essas duas velocidades.

VELOCIDADE DE DISSOLUÇÃO

Um dos fatores que influenciam a velocidade de dissolução é a área A da superfície do cristal

em contacto com o líquido. Se muitos cristais (com grande valor para A) estiverem se dissolvendo simultaneamente, a velocidade de dissolução é maior do que se apenas alguns cristais (com pequeno valor para A) estiverem mergulhados no solvente. A velocidade de dissolução é proporcional à superfície, A , de contacto entre o sólido e o líquido.

Uma molécula de iodo é mais estável no cristal do que na solução. A energia potencial deve elevar-se quando uma molécula abandona o cristal; por este motivo, os princípios que regem as velocidades de reação também se aplicam ao caso da dissolução. Presumivelmente há um complexo ativado no processo. A velocidade com que moléculas abandonam 1 cm^2 da superfície, passando por cima da barreira de energia, é determinada pela altura da barreira e pela temperatura. Podemos designar essa velocidade como k_d . O complexo ativado não é afetado por variações da temperatura, mas a distribuição da energia molecular é alterada (veja Fig. 8-3, volume I). Portanto, k_d é uma função da temperatura. Esses dois fatores são os determinantes da velocidade de dissolução:

$$\begin{aligned} (\text{velocidade de dissolução}) &= \left(\frac{\text{área da superfície}}{\text{superfície}} \right) \times \left(\frac{\text{velocidade com que as moléculas abandonam } 1 \text{ cm}^2 \text{ da superfície do cristal}}{\text{do cristal}} \right) \\ &= (A) \times (k_d) \\ (\text{velocidade de dissolução}) &= A \times k_d \end{aligned} \quad (5)$$

VELOCIDADE DE PRECIPITAÇÃO

A velocidade de precipitação é a velocidade com que as moléculas voltam à superfície do cristal e se encaixam na rede cristalina. Para que isto aconteça, as moléculas em solução precisam, primeiramente, chocar-se contra a superfície do cristal. Portanto, aqui também, quanto maior a superfície, mais frequentemente as moléculas dissolvidas encontrarão uma porção do cristal. A velocidade de precipitação é proporcional a A .

Além disso, a frequência com que as moléculas atingem a superfície depende do número de moléculas existentes por unidade de volume da solução. À medida que a concentração

aumenta, aumenta também o número de moléculas que se chocam com a superfície por unidade de tempo. Portanto, a velocidade de precipitação é proporcional à concentração de iodo, $[I_2]$.

Este último fator representa também a velocidade com que as moléculas podem superar a barreira de energia — o complexo ativado para a precipitação. Novamente temos uma velocidade constante, k_p , determinada pela temperatura e pela altura da barreira de energia para a precipitação.

Temos, portanto, três fatores que determinam a velocidade de precipitação:

$$\begin{aligned}
 (\text{velocidade de precipitação}) &= \left(\frac{\text{área da superfície}}{\text{superfície}} \right) \times \left(\frac{\text{concentração do iôdo dissolvido, } I_2}{\text{iôdo dissolvido, } I_2} \right) \times \left(\frac{\text{velocidade com que as moléculas dissolvidas superam a barreira da energia de ativação.}}{k_p} \right) = \\
 &= (A) \times [I_2] \times (k_p) \\
 (\text{velocidade de precipitação}) &= A \times k_p \times [I_2] \tag{6}
 \end{aligned}$$

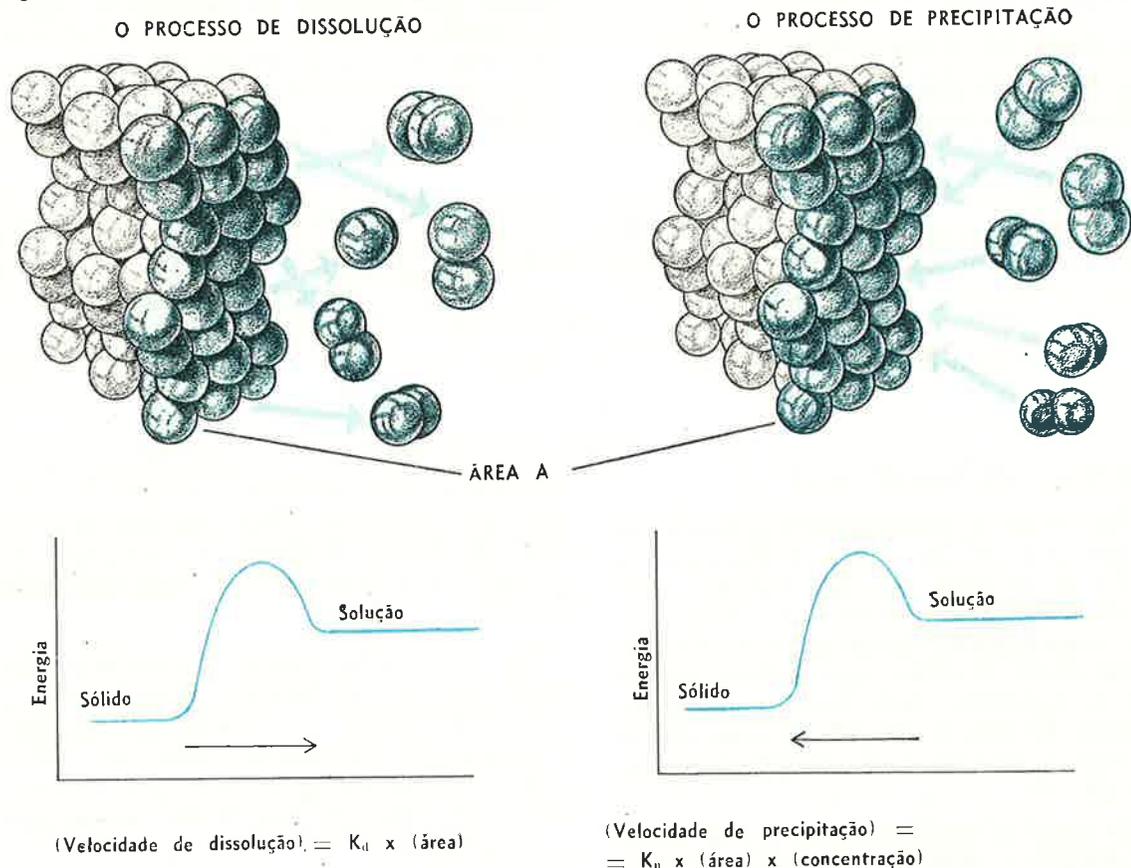
NATUREZA DINÂMICA DO EQUILÍBRIO

No equilíbrio, podemos igualar as equações (5) e (6): (velocidade de dissolução) = (velocidade de precipitação)

$$A \times k_d = A \times k_p \times [I_2] \tag{7}$$

A área de contacto, A, aparece nos dois membros dessa igualdade e pode ser cancelada. Dividindo

Fig. 10-1 - O equilíbrio de solubilidade é dinâmico.



$$(\text{Velocidade de dissolução}) = K_d \times (\text{área})$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Velocidade de precipitação}) &= \\
 &= K_p \times (\text{área}) \times (\text{concentração})
 \end{aligned}$$

No equilíbrio, (velocidade de dissolução) = (velocidade de precipitação)

ambos os membros por k_p , obtemos:

$$\frac{k_d}{k_p} = [I_2] \tag{8}$$

Como k_d e k_p dependem da temperatura, sua relação também dependerá. Além disso, ambos são constantes. Podemos então expressar:

$$K = [I_2] \tag{4}$$

onde, $K = \frac{k_d}{k_p}$

Assim, ao expressar o balanço dinâmico entre as velocidades de dissolução e precipitação, chegamos à expressão (4). A concentração de I_2 no equilíbrio é uma constante fixada pela temperatura. Essa constante é igual à solubilidade.

10-1.3 Fatores que Determinam a Solubilidade de um Sólido

Todos os conceitos aplicados à dissolução do iôdo em álcool etílico prestam-se também à dissolução de iôdo em tetracloreto de carbono, CCl_4 . O iôdo, à temperatura ambiente, dissolve-se em tetracloreto de carbono a determinada velocidade, que no equilíbrio se iguala à velocidade de precipitação. Obtemos novamente a expressão de equilíbrio:

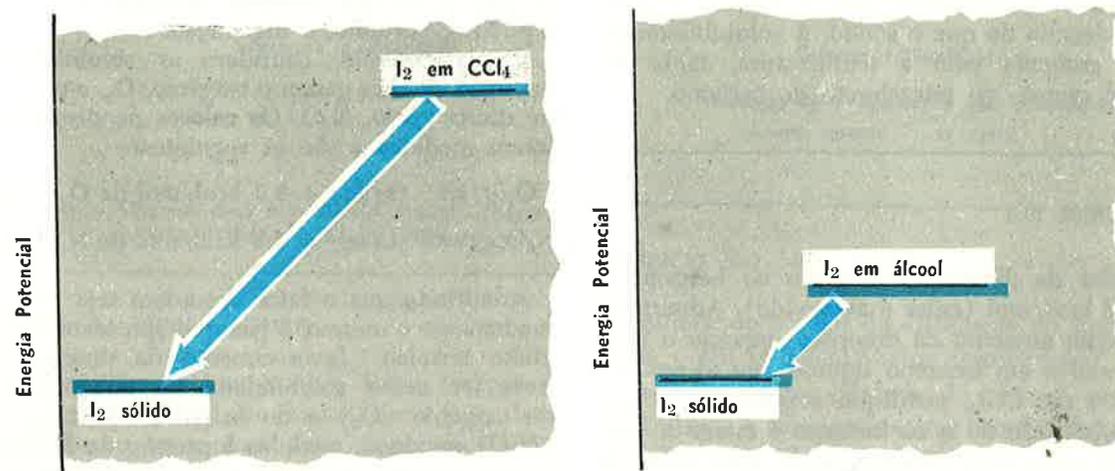
$$K = \frac{k_d}{k_p} = [I_2] \tag{4}$$

Apesar dessa semelhança qualitativa, a solubilidade do iôdo no tetracloreto de carbono, CCl_4 , é muito diferente de sua solubilidade no álcool. Um litro de álcool dissolve 0,84 mol de iôdo, enquanto que um litro de CCl_4 dissolve apenas 0,12 mol:

$$K_{\text{álcool}} = 0,84 \text{ mol/litro} \tag{9}$$

$$K_{CCl_4} = 0,12 \text{ mol/litro} \tag{10}$$

Fig. 10-2 - Uma grande diferença de energia entre o sólido e a solução baixa a solubilidade.



Um grande efeito de energia opondo-se à dissolução

Um pequeno efeito de energia opondo-se à dissolução

Por que essas constantes tão diferentes? Para compreender precisamos voltar aos dois fatores que controlam qualquer equilíbrio: a tendência para a energia mínima e a tendência para a máxima desordem.

EFEITO DA DESORDEM

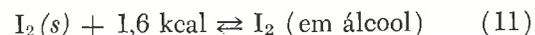
Nos solventes álcool e tetracloreto de carbono o processo de dissolução destrói a rede cristalina regular do iôdo e forma a solução desordenada. O processo de dissolução *umenta* a desordem. A tendência para a máxima desordem faz com que o iôdo se dissolva.

EFEITO DA ENERGIA

A experiência demonstra que há absorção de calor quando o iôdo se dissolve. O cristal de iôdo, regular e idealmente empacotado, dá a uma molécula de iôdo uma energia potencial mais baixa do que aquela que lhe é dada pelo meio solvente desordenado e fracamente empacotado. Vemos, portanto, que o segundo fator - tendência para a energia mínima - favorece a precipitação e o crescimento do cristal.

Agora compreendemos a ação dos dois fatores opostos que determinam o equilíbrio. Para aumentar a desordem, o sólido tende a dissolver-se. Para abaixar a energia, o sólido tende a precipitar-se. O equilíbrio é atingido quando a concentração é tal que essas duas tendências são iguais.

A variação de conteúdo de calor, quando 1 mol do sólido se dissolve, determina até que ponto o fator energia favorece o cristal. Essa variação é chamada *calor de dissolução*. Os calores de dissolução do iodo nesses dois solventes foram determinados:



Vemos que há um aumento muito mais pronunciado de energia quando 1 mol de I_2 se dissolve em CCl_4 do que quando 1 mol de I_2 se dissolve em álcool. Portanto, o fator energia, (que favorece o cristal) e que se opõe ao fator desordem, (que favorece a dissolução) é muito maior para o CCl_4 do que para o álcool. A solubilidade do iodo no CCl_4 não é tão alta quanto no álcool.

Essa elevação de energia estabelece, para este caso, a "hostilidade à misturar" a que se fez referência na citação do início do capítulo. Quanto maior a "hostilidade", medida pela quantidade de calor absorvida durante o processo de mistura, mais baixa será a solubilidade.

EFEITO DA TEMPERATURA

A elevação da temperatura tende sempre a favorecer o estado de maior desordem. Para esses solventes, significa que maior quantidade de sólido se dissolverá, pois a solução é mais desordenada do que o sólido. A solubilidade do iodo *aumenta* com a temperatura, tanto no álcool quanto no tetracloreto de carbono.

EXERCÍCIO 10-1

O calor de dissolução do iodo no benzeno é + 4,2 kcal/mol (calor é absorvido). Admitindo o mesmo aumento da desordem quando o iodo se dissolve em benzeno líquido, em álcool etílico ou em CCl_4 , justifique a previsão de que a solubilidade do I_2 no benzeno é maior do que no tetracloreto de carbono, mas é mais baixa do que no álcool.

10-1.4 Solubilidade de um Gás em um Líquido

Os gases também se dissolvem nos líquidos. Apliquemos a esse tipo de sistema nossos conhecimentos sobre o equilíbrio.

EFEITO DA DESORDEM

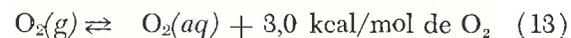
O estado gasoso é mais desordenado do que o estado líquido porque, em um gás, as moléculas têm maior liberdade de mover-se, percorrendo distâncias maiores. Portanto, a desordem *decrece* quando um gás se dissolve em um líquido. Neste caso, ao contrário dos sólidos, a tendência para a máxima desordem favorece a fase gasosa e se opõe ao processo de dissolução.

EFEITO DA ENERGIA

Em um gás, as moléculas estão mais afastadas e interagem muito fracamente. Quando uma molécula do gás penetra no líquido, ela se aproxima das moléculas do solvente, havendo uma atração mútua que ocasiona uma baixa da energia potencial. De novo temos um contraste com o comportamento dos sólidos. Quando um gás se dissolve em um líquido, há *desprendimento de calor*. A tendência para a energia mínima favorece o processo de dissolução.

Vemos, portanto, que o equilíbrio de solubilidade de um gás também envolve uma compensação entre a desordem e a energia, da mesma maneira que para um sólido dissolvendo-se em um líquido, mas seus efeitos são opostos. Para um gás, a tendência a maior desordem favorece a fase gasosa, opondo-se à dissolução. A tendência à energia mínima favorece o estado líquido e, portanto, a dissolução.

Como exemplo, considere as solubilidades em água de dois gases: o oxigênio, O_2 , e o óxido de dinitrogênio, N_2O . Os calores de dissolução foram medidos e são os seguintes:



Admitindo que o fator desordem seja aproximadamente o mesmo, o gás que apresenta maior efeito térmico (favorecimento da dissolução) deve ter maior solubilidade. As solubilidades do oxigênio (O_2) e do óxido de dinitrogênio (N_2O) em água, medidas à pressão de 1 atm e à temperatura de 20°C, são, respectivamente, $1,4 \times 10^{-3}$ mol/litro e 27×10^{-3} mol/litro, concordando com nossa previsão.

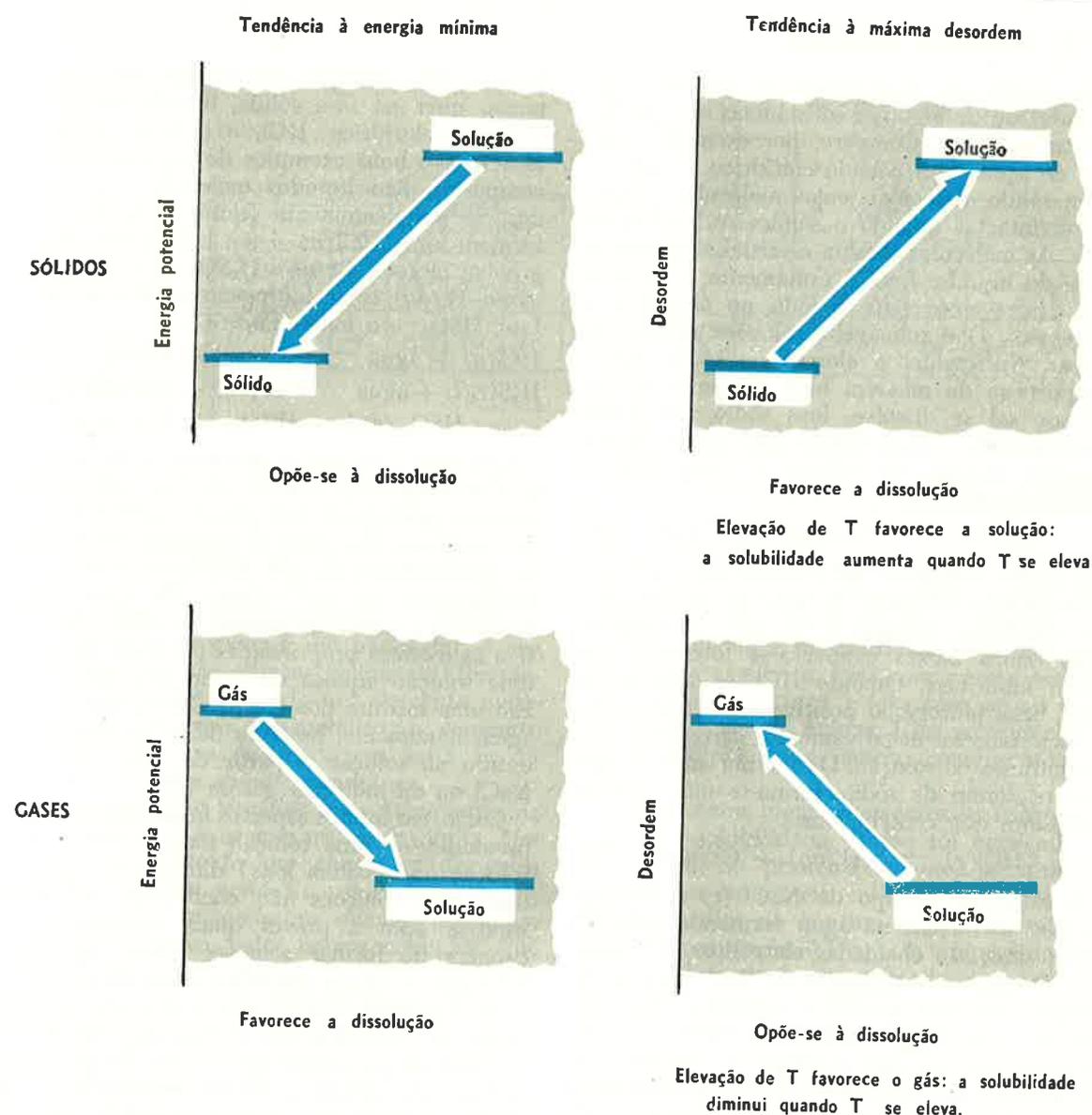


Fig. 10-3 — Máxima desordem versus mínima energia — solubilidade de sólidos e gases.

EXERCÍCIO 10-2

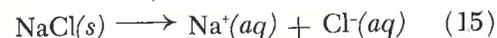
Considerando o calor de dissolução do cloro em água, — 6,0 kcal/mol (calor desprendido), qual a previsão da solubilidade do cloro à pressão de 1 atm e à temperatura de 20°C, comparada à solubilidade do oxigênio, O_2 , e do óxido de dinitrogênio, N_2O ?

EFEITO DA TEMPERATURA

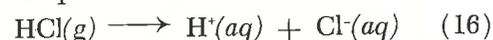
A elevação da temperatura tende sempre a favorecer o estado de maior desordem. Isto significa que uma quantidade menor de gás se dissolverá porque o gás é mais desordenado do que o líquido. A solubilidade de um gás *diminui* quando a temperatura se eleva.

10 - 2 SOLUÇÕES AQUOSAS

A expressão (4) é aplicável ao equilíbrio de solubilidade de *algumas* substâncias que se dissolvem na água. Compare, por exemplo, soluções de açúcar, sal e ácido clorídrico. O açúcar, é um sólido molecular, cujas moléculas permanecem intactas quando o sólido se dissolve na água. As moléculas deixam o cristal tornando-se parte do líquido. Esta é exatamente a situação que descrevemos para o iôdo no álcool, e a expressão (4) é aplicável a soluções aquosas de açúcar. Entretanto, o cloreto de sódio, NaCl, comporta-se de maneira bem diferente. Quando esse sal se dissolve, íons sódio carregados positivamente e íons cloreto carregados negativamente entram na solução e comportam-se independentemente:



O ácido clorídrico, HCl, comporta-se de maneira análoga. Trata-se de uma substância que, nas condições normais, é um gás. A temperatura muito baixas condensa-se formando um sólido molecular. Quando HCl se dissolve na água, íons hidrogênio positivamente carregados e íons cloreto negativamente carregados são encontrados na solução. Da mesma maneira que com o cloreto de sódio, forma-se uma solução condutora que contém íons:

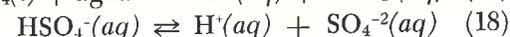
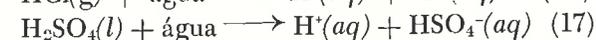
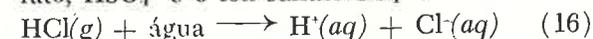


Substâncias do tipo do NaCl (s) e HCl (g) que se dissolvem na água formando soluções condutoras, são chamadas **eletrólitos**. A condução envolve o movimento de íons através da solução; os íons positivos movem-se em uma direção e os íons negativos em outra. Isto demonstra que os íons positivos e negativos se comportam independentemente. Em vista desta independência dos íons, o comportamento de uma solução eletrolítica, no que diz respeito à solubilidade, é mais complicado do que aquele dado pela expressão (4). Veremos que os princípios do equilíbrio são correspondentemente mais importantes.

10 - 2.1 Tipos de Compostos Que São Eletrólitos

Os íons numa solução eletrolítica podem surgir de duas maneiras principais. Eles podem já existir no composto puro, como nos sólidos iônicos. Quando um sólido desse tipo é colocado na água, os íons se separam e movem-se através da solução. *Entretanto, alguns compostos que

formam íons na água, *não* contêm íons quando puros, quer na fase sólida, líquida ou gasosa. O ácido clorídrico, HCl, e o ácido sulfúrico, H₂SO₄, são bons exemplos do segundo tipo de compostos. São líquidos moleculares (ou sólidos, se suficientemente frios). Mas, na água, formam íons: HCl dá o íon hidrogênio, H⁺(aq) e o íon cloreto, Cl⁻(aq); H₂SO₄ dá o íon hidrogênio, H⁺(aq), o íon hidrogeno sulfato ou bissulfato, HSO₄⁻ e o íon sulfato SO₄⁻²:



Qualquer que seja o processo de formação e qualquer que seja a fonte, os íons aquosos são espécies individuais com propriedades diferentes dos materiais dos quais se originam. Além disso, as propriedades de um tipo particular de íon independem de sua origem. Os íons cloreto formados a partir do cloreto de sódio, NaCl(s), têm as mesmas propriedades dos íons cloreto de uma solução aquosa de ácido clorídrico, HCl. Em uma mistura dos dois, todos os íons cloreto agem igualmente; nenhum deles "se lembra" se entrou na solução a partir da rede iônica de NaCl ou da molécula gasosa HCl.

Como, em muitos aspectos importantes, as propriedades de uma solução iônica (isto é, uma solução que contém íons) diferem das propriedades das soluções não condutoras, é preciso estar-se apto a prever quais substâncias são capazes de formar soluções iônicas na água. Para isto, a tabela periódica serve de guia.

No Capítulo 6 vimos que a química do sódio pode ser entendida em termos da estabilidade especial da população de elétrons do gás inerte neônio. Um elétron pode ser arrancado de um átomo de sódio com relativa facilidade, formando-se um íon, Na⁺. O cloro, por outro lado, facilmente aceita um elétron para formar um íon cloreto, Cl⁻, adquirindo a população eletrônica do gás inerte argônio. Quando sódio e cloro reagem, o produto, cloreto de sódio, é um sólido iônico formado por íons Na⁺ e Cl⁻ empacotados numa rede regular. O cloreto de sódio dissolve-

(*) Os líquidos que formam soluções condutoras são chamados **solventes ionizantes**. Alguns compostos (amônia, NH₃, dióxido de enxofre, SO₂, ácido sulfúrico, H₂SO₄, etc.) são "solventes ionizantes", mas a água é o mais importante de todos. Discutiremos apenas o caso da água, mas as mesmas idéias aplicam-se aos outros solventes nos quais se formam íons.

Íons positivos que formam compostos solúveis com todos os ânions

H ⁺																			He				
Li ⁺	Be ⁺²																	B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²																	Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr						
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe						
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ / & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ⁺² / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺²	Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn						
Fr ⁺	Ra ⁺²																						

-se na água dando íons Na⁺ (aq) e Cl⁻ (aq). O cloreto de sódio é um eletrólito pois forma uma solução condutora em água.

O exemplo ilustra os princípios básicos. O sódio é um metal — os elétrons podem ser dêle arrancados com relativa facilidade, formando-se íons positivos. O cloro é um não-metal — sua tendência é aceitar elétrons facilmente, formando íons negativos. Quando um elemento metálico reage com um não-metálico, o composto resultante, quando dissolvido em água, usualmente forma uma solução condutora.

Os metais estão situados mais à esquerda na tabela periódica e os não metais à direita. Um composto constituído por elementos de lados opostos da tabela periódica provavelmente forma uma solução condutora quando dissolvido em água. Observe, pelos nossos exemplos, que o hidrogênio reage com os não metais formando compostos que dão soluções condutoras em água. Nesse sentido, o hidrogênio se comporta como um elemento metálico.

EXERCÍCIO 10-3

Orientando-se pela tabela periódica, diga quais dos seguintes compostos formam soluções iônicas em água: carbeto de silício, SiC; brometo de magnésio, MgBr₂; tetrabrometo de carbono, CBr₄; cloreto crômico, CrCl₃.

10 - 2.2 Aspecto Qualitativo das Solubilidades em Água

Daqui por diante, neste capítulo, vamos nos preocupar unicamente com substâncias que

Fig. 10-4 — Quase todos os compostos dos alcalinos, do íon hidrogênio e do íon amônio são solúveis em água.

formam soluções iônicas em água. Como tôdas essas substâncias são eletricamente neutras antes de se dissolverem, necessariamente formam íons positivos e negativos. *Íons com cargas positivas são chamados cátions, e íons com cargas negativas são chamados ânions.* Uma solução condutora é eletricamente neutra, contém ânions e cátions.

Em primeiro lugar, consideremos substâncias com alta solubilidade. Como foi explicado na página 76 do primeiro volume, os químicos consideram substância solúvel aquela de solubilidade maior do que um décimo de mol por litro (concentração 0,1 M), à temperatura ambiente. Adotando esse significado para a palavra "solúvel", podemos dizer que alguns cátions (íons positivos) formam compostos solúveis com *todos* os ânions (íons negativos). Esses cátions são o íon hidrogênio, H⁺(aq), o íon amônio, NH₄⁺, e os íons alcalinos, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Fr⁺. A Fig. 10-4 indica a posição desses íons na tabela periódica.

O mesmo observa-se com dois ânions (íons negativos): quase todos os compostos que envolvem o íon nitrato, NO₃⁻, e o íon acetato, CH₃COO⁻, são solúveis em água. *

Outros ânions (íons negativos) formam com alguns cátions metálicos (íons positivos), com-

(*) Há alguns poucos nitratos e acetatos alcalinos que têm baixa solubilidade, sendo a maior parte dêles de composição complexa. Por exemplo, o acetato de sódio e uranila, NaUO₂(CH₃COO)₃, tem baixa solubilidade. O acetato de prata constitui exceção, mas sua solubilidade é moderada.

A
Íons positivos que formam compostos de BAIXA solubilidade com Cl⁻, Br⁻, I⁻

H ⁺																			He				
Li ⁺	Be ⁺²																	B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²																	Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr						
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe						
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ / & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ₂ ⁺² / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺² / Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn							
Fr ⁺	Ra ⁺²																						

B
Íons positivos que formam compostos de BAIXA solubilidade com SO₄⁻²

H ⁺																			He				
Li ⁺	Be ⁺²																	B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²																	Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr						
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe						
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ / & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ₂ ⁺² / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺² / Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn							
Fr ⁺	Ra ⁺²																						

C
Íons positivos que formam compostos de BAIXA solubilidade com S⁻²

H ⁺																			He				
Li ⁺	Be ⁺²																	B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²																	Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr						
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe						
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ / & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ₂ ⁺² / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺² / Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn							
Fr ⁺	Ra ⁺²																						

postos de alta solubilidade em água e de baixa solubilidade com outros. A Fig. 10-5 indica os íons metálicos que formam compostos de baixa solubilidade com cinco ânions. A Fig. 10-5A refere-se aos cloretos, brometos e iodetos, Cl⁻, Br⁻, e I⁻; a Fig. 10-5B refere-se ao íon sulfato, SO₄⁻²; a Fig. 10-5C refere-se ao íon sulfeto, S⁻². Note a diferença entre as Figs. 10-4 e 10-5. A parte sombreada da Fig. 10-4 identifica os íons metálicos que formam compostos solúveis. A Fig. 10-5 identifica os que têm baixa solubilidade.

A Fig. 10-6 continua a ilustração das solubilidades. A Fig. 10-6A mostra os íons positivos que formam hidróxidos de baixa solubilidade. A Fig. 10-6B indica os íons positivos que têm baixa solubilidade quando combinados com os íons fosfato, PO₄⁻³, carbonato, CO₃⁻² e sulfito, SO₃⁻².

Esses quadros constituem um sumário muito prático do comportamento da solubilidade. Pela Fig. 10-5A vemos que poucos cloretos têm baixa solubilidade. Esses cloretos contêm cátions de

metais agrupados ao lado direito da tabela periódica (íon prata, Ag⁺; o íon cuproso, Cu⁺; o íon mercurioso, Hg₂⁺²; e o íon chumbo, Pb⁺²), mas eles não se situam em uma única coluna. Essa irregularidade é relativamente comum no que diz respeito à solubilidade e pode também ser observada nas Figs. 10-5B e 10-6A. Nessas duas figuras, os elementos da segunda coluna (os alcalino-terrosos) mostram a tendência do seu comportamento. Com efeito, os íons berílio e magnésio (Be⁺² e Mg⁺²) formam sulfatos solúveis. Os outros — os íons cálcio, estrôncio, bário e rádio (Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺² e Ra⁺²) — formam sulfatos de baixa solubilidade. A Fig. 10-6A mostra o comportamento exatamente oposto dos compostos desses mesmos elementos com o íon hidróxido, OH⁻. Quanto aos elementos situados no meio da tabela periódica, vemos que formam compostos de baixa solubilidade com os íons: sulfeto, S⁻²; hidróxido, OH⁻; fosfato, PO₄⁻³; carbonato, CO₃⁻²; e sulfito, SO₃⁻².

As informações contidas nas Figuras. 10-4, 10-5 e 10-6 estão resumidas, para consulta, na tabela 10-1.

Tabela 10 - 1 SOLUBILIDADE NA ÁGUA DOS COMPOSTOS MAIS COMUNS

ÍONS NEGATIVOS (Ânions)	ÍONS POSITIVOS (Cátions) formam	COMPOSTO COM SOLUBILIDADE:
Todos	Íons alcalinos Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Fr ⁺	Solúvel
Todos	Íon Hidrogênio, H ⁺ (aq)	Solúvel
Todos	Íon amônio, NH ₄ ⁺	Solúvel
Nitrato, NO ₃ ⁻	Todos	Solúvel
Acetato, CH ₃ COO ⁻	Todos	Solúvel
Cloreto, Cl ⁻ Brometo, Br ⁻ Iodeto, I ⁻	Ag ⁺ , Pb ⁺² , Hg ₂ ⁺² , Cu ⁺	Baixa solubilidade
	Todos os outros	Solúvel
Sulfato, SO ₄ ⁻²	Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Pb ⁺²	Baixa solubilidade
	Todos os outros	Solúvel
Sulfeto, S ⁻²	Íons alcalinos, H ⁺ (aq), NH ₄ ⁺ , Be ⁺²	Solúvel
	Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺²	Solúvel
	Todos os outros	Baixa solubilidade
Hidróxido, OH ⁻	Íons alcalinos, H ⁺ (aq), NH ₄ ⁺ , Sr ⁺² , Ba ⁺²	Solúvel
	Todos os outros	Baixa solubilidade
Fosfato, PO ₄ ⁻³ Carbonato, CO ₃ ⁻² Sulfito, SO ₃ ⁻²	Íons alcalinos, H ⁺ (aq), NH ₄ ⁺	Solúvel
	Todos os outros	Baixa solubilidade

Fig. 10-5 — Íons positivos que formam compostos de baixa solubilidade com vários ânions.

A expressão (25) indica que o cloreto cuproso se dissolve, de acordo com a reação (23), até que as concentrações molares dos íons cuproso e cloreto se elevem suficientemente para que seu produto se torne igual a $3,2 \times 10^{-7}$.

Agora lembraremos a álgebra e faremos uso dela. Suponha a solubilidade do cloreto cuproso em água designada pelo símbolo s , que representa o número de moles de cloreto cuproso sólido que se dissolve em 1 litro de água. Pela equação (23), vemos que s moles de cloreto cuproso sólido produzirão s moles do íon cuproso, Cu^+ , e s moles do íon cloreto, Cl^- . Portanto, essas concentrações devem ser iguais, como abaixo:

$$[\text{Cu}^+] = [\text{Cl}^-] = s \text{ moles/litro} \\ = \text{moles de CuCl dissolvidos} \quad (26)$$

Substituindo (26) em (25), temos:

$$K_{ps} = 3,2 \times 10^{-7} = (s) \times (s) = s^2$$

$$s^2 = 3,2 \times 10^{-7} = 32 \times 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{32 \times 10^{-8}} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol/litro} = \\ = 0,00057 \text{ M} \quad (27)$$

EXERCÍCIO 10-8

Calcule a solubilidade, em moles por litro, do sulfato de cálcio em água, usando o produto de solubilidade dado na Tabela 10-II.

10-2.5 Formar-se-á um Precipitado?

Quando duas soluções são misturadas, pode formar-se um precipitado. Por exemplo, suponha que misturemos soluções de cloreto de cálcio, CaCl_2 , e sulfato de sódio, Na_2SO_4 . A mistura contém íons cálcio, Ca^{+2} , e íons sulfato, SO_4^{-2} ; portanto, pode formar-se sulfato de cálcio sólido. O produto de solubilidade nos permite prever com segurança se isto acontecerá ou não.

Consideremos dois casos na demonstração da previsão:

(1) São misturados volumes iguais de CaCl_2 0,02 M e de Na_2SO_4 0,0004 M.

(2) São misturados volumes iguais de CaCl_2 0,08 M e de Na_2SO_4 0,02 M.

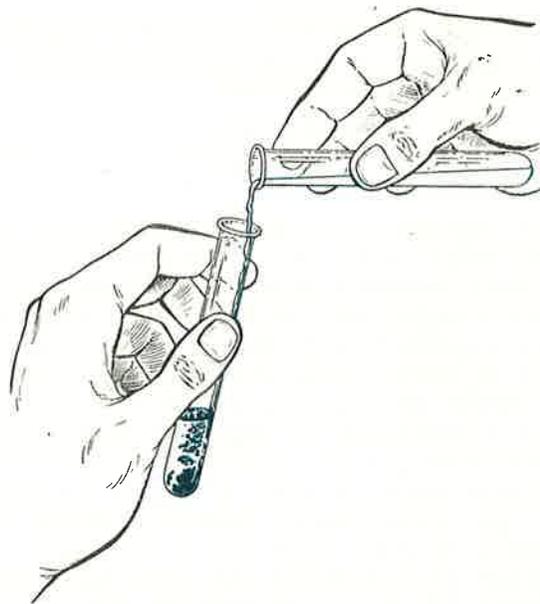
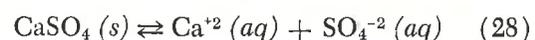


Fig. 10-7 -- Formar-se-á um precipitado?

Formar-se-á um precipitado? Em que casos?

O primeiro passo consiste em dar a equação balanceada da reação do sulfato de cálcio dissolvendo-se na água e, a seguir, usar a Lei do Equilíbrio:



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \quad (29)$$

A operação seguinte consiste em achar a concentração de cada íon na mistura final. Depois de termos misturado volumes iguais, cada íon está presente num volume duplo de solução e, portanto, sua concentração é metade do que antes da mistura. Portanto, no caso (1), temos:

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{0,02 \text{ M}}{2} = 0,01 \text{ M} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{0,0004 \text{ M}}{2} = 0,0002 \text{ M} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Esses valores nos dão, para o produto encontrado:

$$[\text{Ca}^{+2}] \times [\text{SO}_4^{-2}] = (1 \times 10^{-2}) \times (2 \times 10^{-4}) = \\ = 2 \times 10^{-6}$$

Esse produto encontrado, 2×10^{-6} , é menor do que $K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$. Portanto, não haverá precipitação no caso (1).

Vejamos no caso (2):

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{0,08 \text{ M}}{2} = 0,04 \text{ M} = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{0,02 \text{ M}}{2} = 0,01 \text{ M} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Esses valores encontrados nos dão para o produto:

$$[\text{Ca}^{+2}] \times [\text{SO}_4^{-2}] = (4 \times 10^{-2}) \times (1 \times 10^{-2}) = \\ = 4 \times 10^{-4}$$

Desta vez, temos um produto, 4×10^{-4} , maior do que $K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$; então forma-se um precipitado. O sulfato de cálcio sólido continuará a formar-se, abaixando as concentrações $[\text{Ca}^{+2}]$ e $[\text{SO}_4^{-2}]$ até que seu produto se torne igual a K_{ps} . A partir desse momento, estabelece-se o equilíbrio e não ocorre mais precipitação.

EXERCÍCIO 10-9

Adicionam-se 50 ml de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,04M a 150 ml de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,008M. Mostre que o valor encontrado para o produto das concentrações dos íons cálcio e sulfato é 6×10^{-5} . Formar-se-á um precipitado?

10-2.6 Precipitações Usadas como Método de Separação

Os químicos frequentemente se interessam pela separação de substâncias contidas em uma

PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Coloca-se açúcar em uma xícara de café até não dissolver-se mais. Se acrescentarmos mais uma colher de açúcar aumentará a velocidade com que as moléculas de açúcar se desprendem do cristal e passam para a fase líquida? O líquido tornar-se-á mais doce por isso? Explique.
- Tendo em vista a discussão dos fatores que determinam a velocidade de dissolução (seção 10-1.2), proponha dois métodos que aumentem a velocidade com que o açúcar se dissolve na água.
- Quando um sólido se evapora diretamente (sem passar pela fase líquida) dá-se ao processo o nome de sublimação. Um

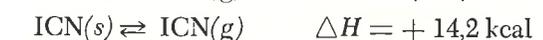
solução. Esse problema pode ser resolvido aplicando-se considerações de equilíbrio.

Suponha uma solução contendo nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, e nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. O chumbo e o magnésio podem ser separados removendo-se da solução todos os íons chumbo, Pb^{+2} , como um composto sólido de chumbo. Devemos evitar, é claro, a precipitação de qualquer composto de magnésio. Consultando a Fig. 10-5 ou a Tabela 10-I, vemos que o íon chumbo e o íon sulfato formam um composto de baixa solubilidade. Se adicionarmos quantidade suficiente de sulfato de sódio, Na_2SO_4 , haverá precipitação de sulfato de chumbo, PbSO_4 . Como a Fig. 10-5B e a Tabela 10-I indicam que o sulfato de magnésio, MgSO_4 , é solúvel, não haverá precipitação desse composto. O sólido pode ser removido do líquido por filtração e a separação é assim obtida.

EXERCÍCIO 10-10

Use as Figs. 10-5 e 10-6 ou a Tabela 10-I para saber qual dos seguintes sais solúveis permitiria a separação de magnésio e chumbo através de uma reação de precipitação: iodeto de sódio, NaI ; sulfeto de sódio, Na_2S ; carbonato de sódio, Na_2CO_3 .

exemplo comum desse fenômeno é a sublimação do "gelo seco" (CO_2 sólido). Outras duas substâncias que sublimam são FCN e ICN:

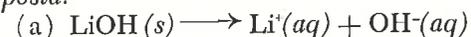


- Na sublimação, a tendência para a máxima desordem favorece o sólido ou o gás?
- Na sublimação, a tendência para a energia mínima favorece o sólido ou o gás?
- A pressão de vapor do FCN sólido, a 201°K , é 760 mm. Tendo em vista a

- resposta ao item (b), o ICN sólido terá pressão de vapor mais baixa ou mais alta do que FCN sólido a essa a mesma temperatura?
4. O clorofórmio líquido, CHCl_3 , e a acetona líquida, CH_3COCH_3 , dissolvem-se um no outro em todas as proporções (são miscíveis):
- (a) Quando se mistura CHCl_3 puro com acetona pura, a desordem aumenta ou diminui?
- (b) A tendência para a maior desordem favorece os reagentes ou o produto na reação:
- $$\text{CHCl}_3(l) + \text{CH}_3\text{COCH}_3(l) \longrightarrow \text{solução 1:1} \quad \Delta H = -495 \text{ cal}$$
- (c) Considerando o sinal de ΔH indicado na parte (b), a tendência para a energia mínima favorece os reagentes ou o produto?
- (d) Tendo em vista as respostas às partes (b) e (c), discuta o resultado experimental da miscibilidade desses dois líquidos.
5. Quais das seguintes substâncias se dissolvem no solvente indicado, formando íons? Quais formam moléculas?
- (a) sacarose em água.
 (b) RbBr em água
 (c) CHCl_3 em água
 (d) CsNO_3 em água
 (e) HNO_3 em água
 (f) S_8 em dissulfeto de carbono, CS_2
 (g) ICl em álcool etílico.
6. Dentre as substâncias mencionadas no Problema 5, quais poderiam ser chamadas eletrólitos?
7. Admita que os seguintes compostos se dissolvem em água formando na solução íons isolados e móveis. Escreva as fórmulas e os nomes dos íons que provavelmente se formarão:
- (a) HI
 (b) CaCl_2
 (c) Na_2CO_3
 (d) $\text{Ba}(\text{OH})_2$
 (e) KNO_3
 (f) NH_4Cl
8. Escreva a equação da reação que ocorre quando cada um dos seguintes eletrólitos é dissolvido em água:

- (a) hidróxido de lítio (sólido)
 (b) ácido nítrico (líquido)
 (c) sulfato de potássio (sólido)
 (d) nitrato de sódio (sólido)
 (e) iodeto de amônio (sólido)
 (f) carbonato de potássio (sólido)

Resposta:



9. O que aconteceria se fossem misturados volumes iguais de MgSO_4 0,1 M e ZnCl_2 0,1 M?
10. O que aconteceria se volumes iguais de Na_2SO_3 0,2 M e MgSO_4 0,2 M fossem misturados? No caso de haver reação, escreva a equação iônica reduzida.
11. Usando as Figs. 10-4 a 10-6 (ou a Tabela 10-1), explique as solubilidades dos compostos que contêm os seguintes íons:

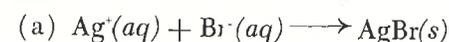
Ânions	Cátions
(a) carbonato, CO_3^{2-}	íons alcalinos, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+
(b) carbonato, CO_3^{2-}	íons alcalino-terrosos, Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}
(c) sulfeto, S^{2-}	íons alcalino-terrosos, Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}
(d) hidróxido, OH^-	cátions do quarto período da tabela periódica
(e) cloreto, Cl^-	cátions do quinto período da tabela periódica

Resposta: (a) Todos carbonatos alcalinos são solúveis.
 (b) Todos carbonatos alcalino-terrosos têm baixa solubilidade.

12. Escreva as fórmulas empíricas de cada um dos seguintes compostos e indique quais têm baixa solubilidade:
- (a) sulfeto de prata
 (b) sulfeto de potássio
 (c) sulfeto de amônio
 (d) sulfeto de níquel
 (e) sulfeto ferroso (Fe^{+2})
 (f) sulfeto férrico (Fe^{+3})
13. Escreva as equações iônicas reduzidas para reações que ocorrerão quando se misturarem volumes iguais de soluções 0,2 M dos seguintes pares de compostos:
- (a) nitrato de prata e brometo de amônio
 (b) SrBr_2 e NaNO_3
 (c) hidróxido de sódio e cloreto de alumínio

- (d) NaI e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 (e) cloreto de bário e sulfato de sódio

Resposta:



14. Que íons poderiam estar presentes em uma solução se uma de suas amostras formasse:
- (a) Um precipitado, pela adição de $\text{Cl}^-(aq)$ ou $\text{SO}_4^{2-}(aq)$.
 (b) Um precipitado, pela adição de $\text{Cl}^-(aq)$, mas nenhum pela adição de $\text{SO}_4^{2-}(aq)$.
 (c) Um precipitado quando se adiciona $\text{SO}_4^{2-}(aq)$, mas nenhum pela adição de $\text{Cl}^-(aq)$.
15. Que cátions do quarto período da tabela periódica podem existir em uma solução que apresente o seguinte comportamento:
- (a) Não se forma precipitado com o íon hidróxido.
 (b) Forma-se um precipitado com o íon hidróxido e com o íon sulfato.
 (c) Forma-se um precipitado com o íon hidróxido e com o íon sulfeto.
 (d) Forma-se um precipitado com o íon carbonato e não com o íon sulfeto.
16. A solubilidade do cloreto de prata é tão baixa que praticamente todo ele é precipitado quando se adiciona um excesso de cloreto de sódio a uma solução de nitrato de prata. Qual seria a massa do precipitado formado quando 100 ml de NaCl 0,5 M forem adicionados a 50,0 ml de AgNO_3 0,100 M?
- Resposta: 0,715 g.
17. Escreva a expressão do produto de solubilidade para cada uma das seguintes reações:
- (a) $\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{+2}(aq) + \text{SO}_4^{-2}(aq)$
 (b) $\text{Zn}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$
 (c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{+2}(aq) + 2\text{PO}_4^{-3}(aq)$
18. Escreva a expressão do produto de solubilidade aplicável à solubilidade em água de cada uma das seguintes substâncias:
- (a) carbonato de cálcio
 (b) sulfeto de prata
 (c) hidróxido de alumínio
19. O produto de solubilidade do AgCl é $1,4 \times 10^{-4}$ a 100°C . Calcule a solubilidade do cloreto de prata em água em ebulição.

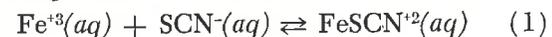
20. Experiências mostram que 0,0059 g de SrCO_3 se dissolvem em 1,0 litro de água a 25°C . Qual o K_{ps} para SrCO_3 ?
- Resposta: $1,6 \times 10^{-9}$.
21. Quantos miligramas de brometo de prata se dissolvem em 20 litros de água? (Use os dados da Tabela 10-II).
22. Adiciona-se 0,002 mol de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sólido a 1 litro de H_2SO_4 0,001 M. Formar-se-á precipitado de sulfato de chumbo à medida que o nitrato de chumbo se dissolve?
23. Suponha que 10 ml de AgNO_3 1,0 M sejam diluídos com água da torneira até formar 1 litro de solução. Admitindo que a concentração de cloreto da água da torneira seja aproximadamente 10^{-5} M formar-se-á um precipitado?
24. O teste descrito no problema 23 não dá um precipitado quando se usa água destilada. Qual a máxima concentração de cloreto que poderia estar presente?
25. Admita uma mistura de 1/2 litro de solução 2×10^{-3} M de AlCl_3 com 1/2 litro de solução 4×10^{-2} M de hidróxido de sódio e que, a seguir, essa mistura seja diluída com água à temperatura ambiente, até completar 10^3 litros. Haverá um precipitado quando se estabelecer o equilíbrio? ($K_{ps} = 5 \times 10^{-33}$).
26. Use as Figs. 10-5 e 10-6 ou a Tabela 10-I para decidir quais das seguintes substâncias solúveis permitiria a separação dos íons aquosos de magnésio e bário. Para as que permitirem escreva a equação da reação.
- (a) carbonato de amônio
 (b) brometo de sódio
 (c) sulfato de potássio
 (d) hidróxido de sódio
27. Adiciona-se certa quantidade de solução de NaBr 2 M a uma solução 0,1 M de cada um dos seguintes íons: Ag^+ , Cu^+ , Fe^{+2} e Ca^{+2} , formando-se o precipitado A. Filtra-se e acrescenta-se uma solução de sulfeto, formando-se um precipitado preto B. Filtra-se novamente e acrescenta-se uma solução de carbonato de sódio 2 M, formando-se o precipitado C. Qual a composição de cada um dos precipitados A, B e C?

Ácidos e Bases em Solução Aquosa

Os ácidos... são compostos de duas substâncias... uma das quais constitui a acidez e é comum a todos os ácidos, ... a outra é peculiar a cada ácido e o distingue dos demais...

A. LAVOISIER, 1789

No Capítulo 10 usamos os princípios do equilíbrio para entender a solubilidade nos líquidos. Em sistemas desse tipo, os seus constituintes em solução atingem um equilíbrio dinâmico com outra fase, sólida ou gasosa. Pode haver equilíbrio também entre dois ou mais constituintes presentes na mesma solução. Um exemplo já encontrado (no Capítulo 9 e na Experiência 15) é o seguinte:

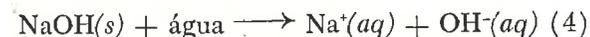


para o qual a experiência mostrou que

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{+2}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^{-}]} \quad (2)$$

11-1 ELETRÓLITOS — FORTES E FRACOS

Na Seção 10-2, consideramos *eletrólitos* substâncias que se dissolvem na água dando soluções que contêm íons. Até aqui, examinamos eletrólitos do tipo $\text{HCl}(\text{g})$ e $\text{NaOH}(\text{s})$:



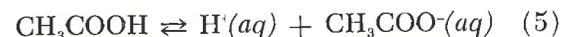
De acordo com a reação (3), quando HCl se dissolve na água *todas* as suas moléculas se

Na reação (1) *todas* as espécies moleculares envolvidas no equilíbrio estão dissolvidas. Embora a relação entre as concentrações no equilíbrio seja um pouco mais complicada do que nas expressões do produto de solubilidade, os princípios básicos são os mesmos.

Neste capítulo, vamos explorar mais alguns casos de equilíbrio do tipo (1), no qual *todas* as espécies importantes estão em solução. Consideraremos sobretudo, os casos de equilíbrio nos quais um dos íons seja $\text{H}^{+}(\text{aq})$. Esse tipo de equilíbrio fornece uma das classes mais importantes de reações químicas, dentre *todas* as que ocorrem em água.

quebram ou se *dissociam*, em íons $\text{H}^{+}(\text{aq})$ e $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$. Não há evidência experimental da presença de moléculas de HCl nas soluções aquosas de ácido clorídrico. Análogamente, não há evidência da presença de moléculas de NaOH na solução aquosa — ao que parece, o cristal de hidróxido de sódio rompe-se completamente, dando os íons $\text{Na}^{+}(\text{aq})$ e os íons hidróxido, $\text{OH}^{-}(\text{aq})$. *Uma substância que, ao dissolver-se, dá origem unicamente a íons é chamada eletrólito forte.*

Nem *todas* as substâncias que formam soluções condutoras dissociam-se completamente. Por exemplo, o vinagre é uma solução aquosa de ácido acético; essa solução conduz a corrente elétrica, mostrando que nela existem íons:



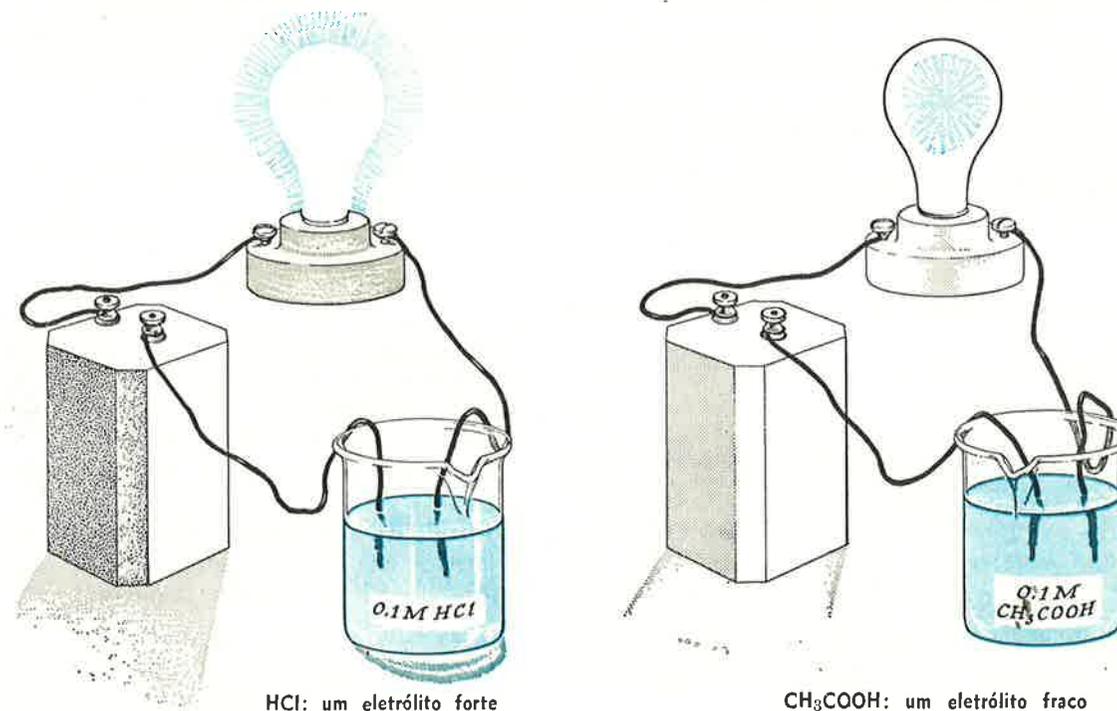
Entretanto, a condutividade da solução 0,1 M de ácido acético é muito menor do que a da solução 0,1 M de cloreto de hidrogênio. Esta e outras experiências demonstram que apenas uma pequena fração do ácido acético dissolvido, CH_3COOH , deu origem a íons. *Uma substância que, ao dissolver-se, dissocia-se apenas em parte, formando íons, é chamada eletrólito fraco.*

Medidas cuidadosas demonstram que a água é, ela própria, um eletrólito fraco. Vamos estudá-la em primeiro lugar.

11-1.1 A Água: Um Eletrólito Fraco

A água pura não conduz facilmente a corrente elétrica. Entretanto, usando-se um medidor

Fig. 11-1 — Uma solução eletrolítica forte conduz melhor a eletricidade do que uma solução eletrolítica fraca.



HCl: um eletrólito forte

CH₃COOH: um eletrólito fraco

extremamente sensível, verifica-se que a água, mesmo a mais pura, tem uma fraca condutividade. Para conduzir a corrente elétrica, a água deve dissociar-se em íons, pelo menos em mínima parte. Verifica-se que os íons são: $\text{H}^{+}(\text{aq})$ e $\text{OH}^{-}(\text{aq})$:



Trata-se de um equilíbrio que envolve três espécies químicas, na fase líquida: H_2O , $\text{H}^{+}(\text{aq})$, e $\text{OH}^{-}(\text{aq})$. A lei de equilíbrio pode ser escrita da seguinte maneira:

$$K = \frac{[\text{H}^{+}] [\text{OH}^{-}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (7)$$

Entretanto, como salientamos na Seção 9-2.2, a concentração de H_2O é tão grande (55,5 M) e são formados tão poucos íons, que sua concentração é praticamente constante. Conseqüentemente, a expressão (7) é, em geral, simplificada pela incorporação do fator 55,5 na constante. Faremos isto e designaremos a constante como K_a , para indicar que ela inclui o fator $[\text{H}_2\text{O}]$:

$$K_a = [\text{H}^{+}] [\text{OH}^{-}] \quad (8)$$

$$K_a = [\text{H}_2\text{O}] \times K = 55,5 \times K \quad (9)$$

O valor de K_a , a 25°C, é dado na Tabela 9-IV:

$$K_a = 1,00 \times 10^{-14} \quad (10)$$

Tendo-se o valor de K_a , pode-se calcular as concentrações dos íons usando-se os mesmos métodos aplicados à solubilidade.

Na reação (6), há um íon $H^+(aq)$ para cada íon $OH^-(aq)$. Portanto, na água pura, onde a única fonte de íons é a reação (6), as concentrações de $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ devem ser iguais. Isto é:

$$\text{na água pura, } [OH^-] = [H^+] \quad (11)$$

Levando (11) à expressão de equilíbrio, podemos calcular as concentrações dos dois tipos de íons:

$$K_a = [H^+] \times [OH^-] = [H^+] \times [H^+] = [H^+]^2$$

ou

$$[H^+] = \sqrt{K_a} = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}}$$

$$[H^+] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (12)$$

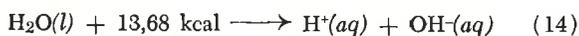
Considerando (11), podemos também escrever:

$$[OH^-] = [H^+] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (13)$$

Agora podemos explicar a baixa condutividade da água pura. Embora ela se dissocie formando os íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$, isto acontece em pequena extensão. Quando se estabelece o equilíbrio, as concentrações de íons são apenas 10^{-7} M. A água é um eletrólito fraco.

11-1.2 Variação de K_a com a Temperatura

A experiência mostra que a reação (6) absorve energia:



Embora, ao atingir-se o equilíbrio, apenas uma fração mínima de água esteja realmente dissociada, se medirmos o efeito energético e dividirmos pelo número de moles, acharemos 13,68 kcal por mol de água dissociado.

Esse efeito térmico pode ser empregado para prever-se como K_a varia com a temperatura. O princípio de Le Chatelier indica que a elevação da temperatura desloca o equilíbrio para maiores concentrações dos íons (de maneira a absorver calor). Portanto, espera-se que K_a aumente, o que confere com os valores experimentais da Tabela 11-1.

Tabela 11-1.

VALORES DE K_a A VÁRIAS TEMPERATURAS	
TEMPERATURA (°C)	K_a
0	$0,114 \times 10^{-14}$
10	$0,295 \times 10^{-14}$
20	$0,676 \times 10^{-14}$
25	$1,00 \times 10^{-14}$
60	$9,55 \times 10^{-14}$

11-1.3 A Função Especial Desempenhada pelos Íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ em Água

A reação de equilíbrio (6) dá funções especiais aos íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ em soluções aquosas:



Em água pura, onde a reação (6) é a única fonte de íons, as concentrações de $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ devem ser iguais. Mas, o que acontece se acrescentarmos à solução um pouco de HCl? Já observamos que HCl é um eletrólito forte, produzido, ao dissolver-se, os íons $H^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$. Portanto, o cloreto de hidrogênio aumenta a quantidade de $H^+(aq)$ na solução, mas não a quantidade de $OH^-(aq)$. As concentrações H^+ e OH^- não serão mais iguais. Verificamos, entretanto, que ainda estão "ligadas" pela relação de equilíbrio:

$$K_a = [H^+] [OH^-] \quad (8)$$

ou

$$[OH^-] = \frac{K_a}{H^+} \quad (15)$$

A expressão (15) mostra que, à medida que a concentração de H^+ aumenta (por exemplo, quando acrescentamos HCl à água), a concentração de OH^- deve diminuir.

Por outro lado, suponha que acrescentamos hidróxido de sódio, NaOH, à água pura. O hidróxido de sódio também é um eletrólito forte, e fornece íons OH^- à solução. Agora podemos expressar (8) da seguinte maneira:

$$[H^+] = \frac{K_a}{[OH^-]} \quad (16)$$

e vemos que, aumentando a concentração $[OH^-]$, diminui a concentração $[H^+]$.

Dê-se modo os dois íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ estão ligados à química da água. Quando $[H^+]$ é elevada, $[OH^-]$ deve ser baixa. Quando $[OH^-]$ é elevada, $[H^+]$ deve ser baixa.

Consideremos um exemplo: suponha que dissolvemos 0,10 mol de cloreto de hidrogênio em 1,0 litro de água. Como HCl é um eletrólito forte, 0,10 mol de HCl forma 0,10 mol de íons $H^+(aq)$ e 0,10 mol de íons $Cl^-(aq)$ naquele volume. As concentrações de $H^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$ devidas ao HCl são iguais: (*)

$$[H^+] = [Cl^-] = 0,10 \text{ M} \quad (17)$$

Se a concentração $[H^+]$ é 0,10 M, a expressão (15) nos permite calcular a concentração $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{K_a}{H^+} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,10} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-1}}$$

$$[OH^-] = 1,0 \times 10^{-13} \quad (18)$$

Vemos que ao se adicionar 0,10 mol de HCl a 1,0 litro de água a concentração de OH^- abaixa-se de 10^{-7} M (valor para a água pura) para 10^{-13} M, o que representa uma redução pelo fator um milhão.

EXERCÍCIO 11-1

Demonstre que se acrescentando 0,010 mol de NaOH sólido a 1,0 litro de água a concentração de $H^+(aq)$ se reduz a $1,0 \times 10^{-12}$ M.

EXERCÍCIO 11-2

Suponha que 3,65 g de HCl são dissolvidos em em 10,0 litros de água. Qual o valor de $[H^+]$? Use a expressão (15) para mostrar que $[OH^-] = 1,00 \times 10^{-12}$ M.

Vemos, assim, que as concentrações dos dois íons, $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ estão sempre relacionadas pela relação de equilíbrio (8). Na água

(*) Há uma pequena concentração adicional de $H^+(aq)$ devido à dissociação da água, mas é praticamente desprezível em relação à concentração 0,10 M fornecida pelo HCl.

pura elas são iguais: $[H^+] = [OH^-]$. Numa solução de HCl, na qual $[H^+]$ é elevada, $[OH^-]$ deve ser baixa. Numa solução de NaOH, na qual $[OH^-]$ é elevada, $[H^+]$ deve ser baixa. Além disso, como vimos no cálculo (18) e no Exercício 11-1, com concentrações relativamente baixas de HCl e NaOH, as concentrações de $H^+(aq)$ ou de $OH^-(aq)$ podem variar de 0,1 M a 10^{-13} M, pelo imenso fator 10^{12} (um trilhão).

A facilidade com que podemos controlar e variar as concentrações de $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ seria apenas uma curiosidade, não fôsse o fato de que os íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ tomam parte em muitas reações importantes que se processam em solução aquosa.

Assim, se $H^+(aq)$ fôr um reagente ou um produto de uma reação, a variação da concentração do íon hidrogênio por um fator 10^{12} deve ter um efeito enorme. No equilíbrio, tal modificação desencadeia a reação, alterando as concentrações de todos os outros reagentes e produtos até que a relação da lei de equilíbrio se iguale novamente à constante de equilíbrio. Além disso, há muitas reações para as quais o íon hidrogênio ou o íon hidróxido é catalisador. No Capítulo 8, discutiu-se um exemplo: a catálise da decomposição do ácido fórmico pelo ácido sulfúrico. O ácido fórmico é razoavelmente estável até que a concentração do íon hidrogênio seja elevada; quando isso acontece, a reação de decomposição se torna muito rápida.

Dessa forma, afetando as condições de equilíbrio e modificando a velocidade das reações, as concentrações $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ constituem uma excelente arma para controlar a química das soluções aquosas.

EXERCÍCIO 11-3

A cor de uma solução de cromato de potássio, K_2CrO_4 , se transforma na cor de uma solução de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, quando se acrescentam algumas gotas de solução de HCl. Escreva a equação balanceada da reação entre $CrO_4^{2-}(aq)$ e $H^+(aq)$ para produzir $Cr_2O_7^{2-}$ e explique a modificação de cor baseando-se no princípio de Le Chatelier.

11-2 INTRODUÇÃO EXPERIMENTAL AO ESTUDO DOS ÁCIDOS E BASES

Há muito tempo reconheceu-se a influência significativa que os íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ exercem sobre a química das soluções aquosas. Por esse motivo, os químicos há muito denominaram "ácidos" e "bases" as substâncias que alteram as concentrações desses dois íons. Veremos, mais adiante, neste capítulo, que o significado dos termos "ácido" e "base" está evoluindo e se tornando mais geral modernamente. Trata-se de um desenvolvimento natural e desejável pois os químicos tentam relacionar a química das soluções aquosas com a que ocorre em outros solventes e em outras fases. Por enquanto, porém, fixaremos nossa atenção nas soluções aquosas e veremos como um químico reconhece os ácidos e as bases.

11-2.1 Propriedades das Soluções Aquosas de Ácidos

Considere os seguintes compostos:

HCl	— ácido clorídrico (ou cloreto de hidrogênio):
HNO ₃	— ácido nítrico
CH ₃ COOH	— ácido acético
H ₂ SO ₄	— ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	— ácido fosfórico

Todos esses cinco compostos são chamados ácidos porque têm em comum as seguintes propriedades importantes:

Conteúdo de hidrogênio: todos esses compostos contêm hidrogênio.

Condutividade elétrica: todos esses compostos dissolvem-se na água formando soluções que

Fig. 11-2 — Alguns ácidos conhecidos.



Cítrico

Acético

Tartárico

conduzem a eletricidade e nas quais existem íons.

Liberação de gás hidrogênio: as soluções aquosas desses compostos produzem gás hidrogênio, H₂, quando se acrescenta o metal zinco.

Côr do tornassol: esse indicador torna-se vermelho quando colocado nas soluções aquosas desses compostos.

Gosto: as soluções aquosas diluídas desses compostos têm gosto azedo. (*)

Como as soluções aquosas desses compostos têm essas propriedades em comum, é conveniente classificá-los em conjunto e designá-los como ácidos. De fato, essas propriedades constituem a definição mais simples de ácido e fornecem um critério para decidir-se se algum outro composto deve ser classificado como ácido.

Qual é o fator comum que faz com que todas essas substâncias se comportem da mesma maneira? Como na água todas elas formam soluções condutoras concluímos que todas elas formam íons na água. Cada uma contém hidrogênio e reage com o metal zinco produzindo gás hidrogênio. Talvez todas essas soluções aquosas contenham o mesmo íon e esse íon seja o responsável pela formação de H₂(g). É razoável propor que o íon comum a todas elas seja H⁺(aq). Isto pôsto: *uma substância tem as propriedades de um ácido se ela pode libertar íons hidrogênio.*

11-2.2 Propriedades das Soluções Aquosas de Bases

Considere os seguintes compostos:

NaOH	— hidróxido de sódio
KOH	— hidróxido de potássio
Mg(OH) ₂	— hidróxido de magnésio
Na ₂ CO ₃	— carbonato de sódio
NH ₃	— amônia

Todos esses cinco compostos são chamados bases porque têm em comum as seguintes propriedades importantes:

(*) Muitos produtos químicos, inclusive alguns ácidos e bases, são venenosos. Por esse motivo, raramente os químicos usam o paladar para verificar se uma solução é ácida ou básica.

Condutividade elétrica: como os ácidos, esses compostos se dissolvem em água formando soluções condutoras; portanto, existem íons nas soluções aquosas de bases.

Reação com ácidos: quando qualquer um desses compostos é adicionado a uma solução ácida, destrói todas as propriedades identificadoras desta última, exceto a condutividade elétrica.

Côr do tornassol: este indicador torna-se azul quando colocado nas soluções aquosas desses compostos.

Gosto: as soluções aquosas têm gosto amargo. (*)

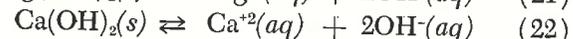
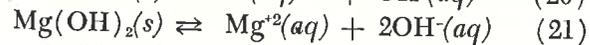
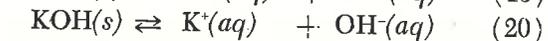
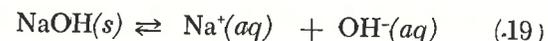
Sensação ao tacto: as soluções aquosas são "escorregadias".

Essas propriedades também constituem a definição mais simples de base e permitem decidir se algum outro composto deve ser classificado como tal.

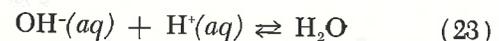
11-2.3 Explicação das Propriedades das Bases

Adotando o mesmo raciocínio usado para os ácidos, podemos procurar o fator comum responsável pelas semelhanças entre as bases. Em virtude da condutividade elétrica poderemos indagar de um íon. Devido à capacidade de destruir as propriedades dos ácidos, devemos procurar um íon que remova o íon hidrogênio, H⁺(aq), pois este é o responsável pelas propriedades dos ácidos.

O hidróxido de sódio, NaOH, quando dissolvido em água, dá uma solução com propriedades de base. Os hidróxidos de vários elementos — aqueles do lado esquerdo da tabela periódica — comportam-se da mesma maneira. Talvez eles se dissolvam formando os seguintes íons:

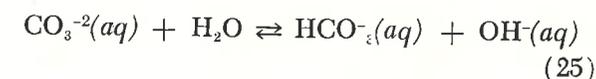
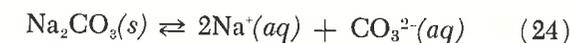


O íon hidróxido, OH⁻(aq), pode reagir com o íon hidrogênio, H⁺(aq), explicando assim, a segunda propriedade das bases que é a remoção das propriedades ácidas:



(*) Se você esqueceu o perigo da gustação de produtos químicos, torne a ler a nota da página anterior.

As semelhanças entre os hidróxidos são óbvias. Comparemos, agora, o carbonato de sódio e a amônia. O carbonato de sódio, Na₂CO₃, dissolve-se em água dando uma solução com as propriedades que identificam as bases. O estudo quantitativo das solubilidades dos carbonatos mostra que o íon carbonato, CO₃²⁻, pode reagir com água. As reações são:



A reação (25) indica que a presença do íon carbonato na água aumenta a concentração do íon hidróxido, OH⁻. Este é um constituinte que está presente nas soluções de NaOH, KOH, Mg(OH)₂ e Ca(OH)₂.

A reação (25) também fornece subsídio para entender-se a remoção das propriedades ácidas. Se o íon CO₃²⁻ forma facilmente o íon bicarbonato (**), HCO₃⁻, então deve ocorrer a seguinte reação:

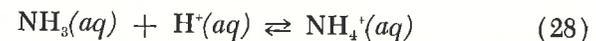


Vemos que a existência do íon estável bicarbonato, HCO₃⁻(aq), produz a espécie química OH⁻(aq) comum às soluções dos hidróxidos. Podemos propor que o íon OH⁻(aq) é o responsável pela sensação "escorregadia" e pelo gosto amargo das soluções básicas. A estabilidade do íon bicarbonato explica também a remoção das propriedades ácidas através da reação (26).

A quinta substância mencionada como base, é a amônia, NH₃, que forma facilmente o íon amônio NH₄⁺. A amônia reage com a água:



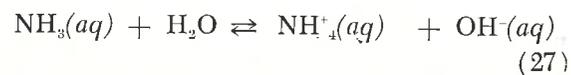
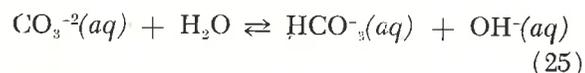
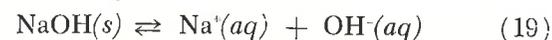
e com o íon hidrogênio:



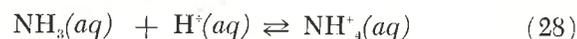
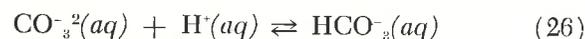
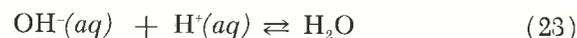
A formação de NH₄⁺ explica o fato da amônia ter propriedades básicas. A reação (27) produz o íon hidróxido, o qual, de acordo com nosso postulado, explica as propriedades gustativas e tácteis das soluções de bases. A reação (28) mostra de que maneira a amônia atua para destruir as propriedades ácidas de uma solução que contenha íons hidrogênio, H⁺(aq).

(**) O íon bicarbonato, HCO₃⁻, também é chamado "hidrogeno carbonato".

Investigando-se as reações de outros compostos que têm propriedades de uma base, verifica-se que todos eles podem produzir íons hidróxido na água. Os íons $\text{OH}^-(aq)$ podem ser produzidos diretamente (por exemplo, quando se dissolve NaOH sólido em água), ou através de uma reação com a água (quando Na_2CO_3 e NH_3 se dissolvem em água):



Além disso, qualquer substância que pode produzir íons hidróxido em água, pode também combinar-se com íons hidrogênio:



Já que a produção de $\text{OH}^-(aq)$ e a reação com $\text{H}^+(aq)$ sempre coexistem quando estamos lidando com soluções aquosas, pose-se definir uma base de duas maneiras: ou como uma substância que produz $\text{OH}^-(aq)$ ou como uma substância que pode reagir com $\text{H}^+(aq)$. Em outros solventes que não a água, esta última definição é em geral mais útil. Portanto, propomos: *uma substância tem propriedades básicas quando pode combinar-se com íons hidrogênio.*

11 - 2.4 Ácidos e Bases: Resumo

Vamos repetir nossas duas definições e explicações:

Fig. 11-3 — Algumas bases conhecidas.



Soda cáustica

Amônia

Terceira

DEFINIÇÕES

Um *ácido* é uma substância que contém hidrogênio e tem as seguintes propriedades quando dissolvido em água:

é um condutor de eletricidade
reage com Zn dando $\text{H}_2(g)$
torna vermelho o tornassol
tem gosto azedo

Uma *base* é uma substância que tem as seguintes propriedades quando dissolvida em água:

é um condutor de eletricidade
reage com os ácidos removendo as propriedades ácidas
torna azul o tornassol
tem gosto amargo
é escorregadia

EXPLICAÇÕES

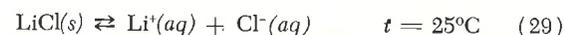
Os ácidos são substâncias que fornecem íons hidrogênio, $\text{H}^+(aq)$.

As bases são substâncias que reagem com íons hidrogênio, $\text{H}^+(aq)$.

11 - 2.5 A Natureza do íon $\text{H}^+(aq)$

As explicações dadas sobre as propriedades dos ácidos e bases envolvem o íon hidrogênio, $\text{H}^+(aq)$, que tem grande importância na química das soluções aquosas. Por isso consideremos o que se sabe a respeito.

Antes de abordar o que os químicos entendem pelo símbolo $\text{H}^+(aq)$, precisamos discutir de maneira mais geral a interação de íons com a água. O cloreto de lítio fornece um bom exemplo. Ele se dissolve espontaneamente na água a 25°C , formando uma solução condutora. No equilíbrio, tem uma grande solubilidade:



Funde-se espontaneamente acima de 613°C , formando um líquido que conduz a eletricidade:



Em qualquer reação, o equilíbrio é determinado por um compromisso entre a tendência para a energia mínima ("bolas de golfe descendo a rampa") e a tendência para a máxima desordem. As reações (29) e (30) envolvem aumento da desordem, pois a rede ordenada do sólido se dissolve ou funde, tornando-se parte de um líquido desordenado. Ambas as reações produzem íons. Mas a reação (29) processa-se facilmente a 25°C , enquanto que a (30) só começa a ocorrer quando o sólido já está muito quente, a 613°C . A

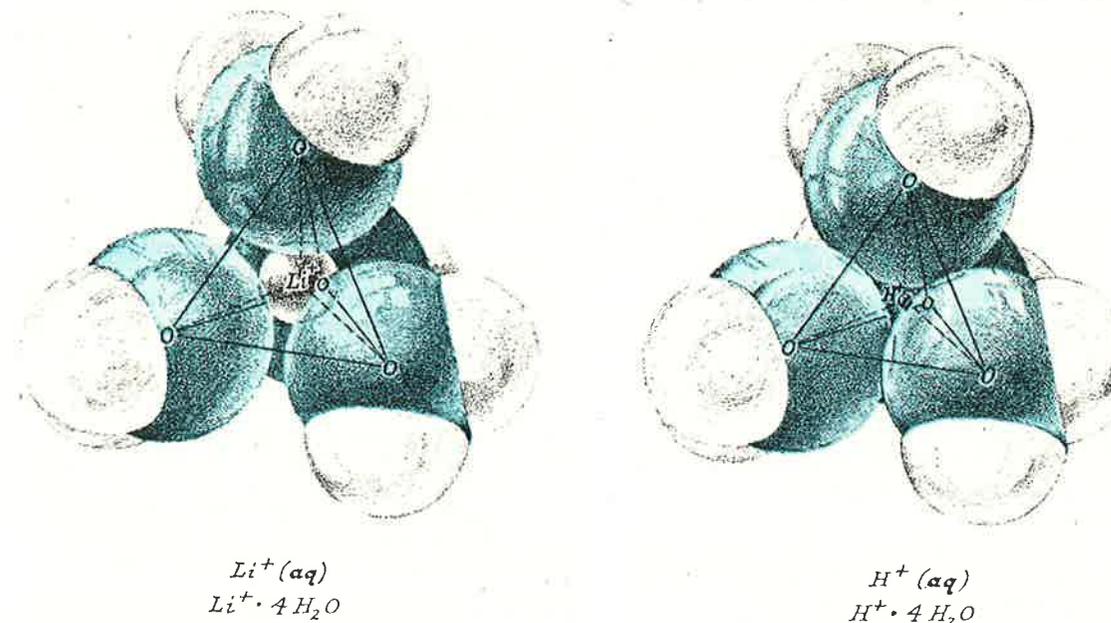
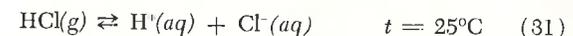


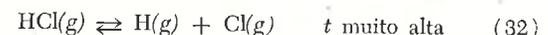
Fig. 11-4 — Possível arranjo tetraédrico* das moléculas de água em torno dos íons Li^+ e H^+ .

diferença deve estar na estabilidade especial dos íons Li^+ e Cl^- em água. O elevado ponto de fusão do cloreto de lítio mostra que o cristal é muito estável. A elevada solubilidade do cloreto de lítio em água só pode ser explicada pela hipótese de que $\text{Li}^+(aq)$ e $\text{Cl}^-(aq)$ sejam também muito estáveis. Isto significa que a água deve interagir fortemente com esses íons.

A situação para o ácido clorídrico é semelhante. O HCl gasoso dissolve-se facilmente em água a 25°C :



A molécula de HCl é estável — ela deve ser aquecida até alguns milhares de graus centígrados para que os átomos se separem. Mesmo assim, obtêm-se átomos neutros e são necessárias temperaturas ainda mais altas para obter-se íons no estado gasoso.



A elevada temperatura, necessária para separar os dois átomos da molécula de HCl , mostra que esta é muito estável. Podemos explicar a solubilidade de HCl na água dizendo que $\text{H}^+(aq)$ e $\text{Cl}^-(aq)$ devem ser também muito estáveis. A água deve interagir fortemente com esses íons.

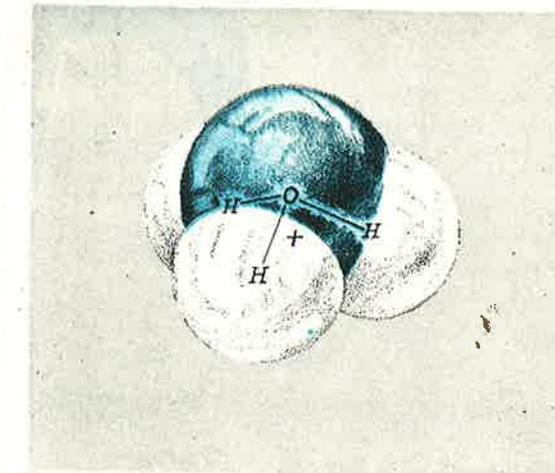
Esse é o motivo porque usamos os símbolos $\text{Li}^+(aq)$, $\text{H}^+(aq)$, e $\text{Cl}^-(aq)$. A notação (aq) nos lembra que os íons agem fortemente com o solvente. O símbolo é

(*) A palavra tetraedro significa "quatro faces". Se os átomos de oxigênio das quatro moléculas de água forem ligados por segmentos de reta, estes formam uma figura de quatro faces.

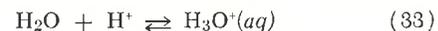
propositadamente vago porque, na maioria dos casos, os químicos não têm certeza do arranjo das moléculas de água em torno de um dado íon. Para $\text{Li}^+(aq)$ e $\text{H}^+(aq)$ talvez haja um arranjo simples de quatro moléculas de água em torno de cada íon, como indica a Fig. 11-4. Essa figura sugere uma semelhança entre $\text{Li}^+(aq)$ e $\text{H}^+(aq)$.

Entretanto, os químicos sentem que há uma diferença sensível entre esses dois íons. Afinal de contas, H^+ é um caso único — o próton não está associado a elétron algum. Muitos aventam que o próton se prende fortemente a uma molécula de água, formando uma nova espécie molecular, $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$. A figura 11-5 mostra um modelo desse íon (chamado hidrônio) circundado pelo solvente. Observe que os três átomos de hidrogênio são equivalentes nessa representação. Há uma semelhança

Fig. 11-5 — Modelo do íon hidrônio, H_3O^+ .



com a formação do bem conhecido íon amônio, NH_4^+ , com seus quatro átomos equivalentes de hidrogênio:

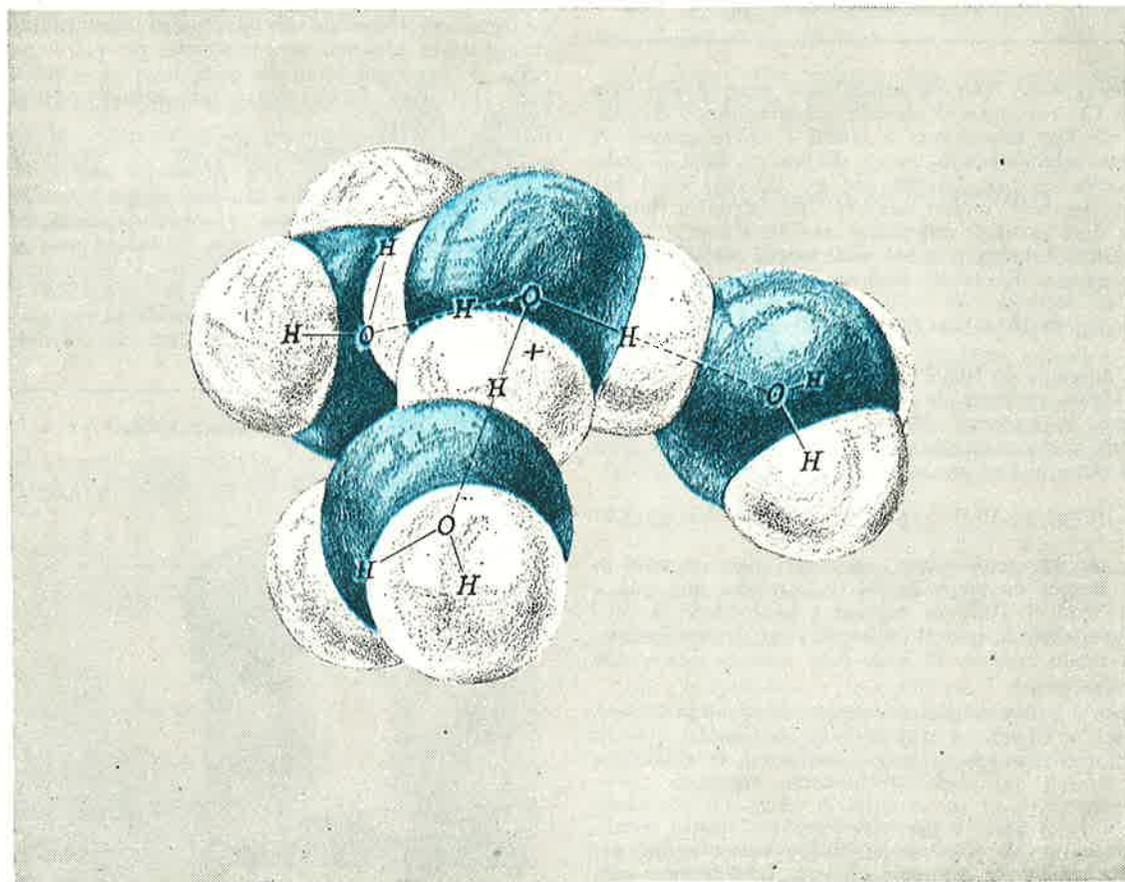


Outros químicos acham que há, provavelmente, vários outros arranjos das moléculas de água em torno do próton. Além de H_3O^+ , talvez haja moléculas como H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ , etc.

Infelizmente, os dados experimentais não fornecem uma resposta definitiva sobre a natureza de $\text{H}^+(\text{aq})$. O íon hidrônio, indicado na Fig. 11-5, existe realmente em algumas estruturas cristalinas. (*) Estudos espectroscópicos (**) indicam que existem muitas espécies na água. As condutividades térmica e elétrica das soluções aquosas ácidas podem ser interpretadas como indicando a presença da unidade molecular H_3O^+ .

(*) O íon hidrônio, H_3O^+ , é uma unidade estrutural no hidrato de ácido perclórico sólido, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, como indicam estudos de ressonância magnética nuclear.

(**) A espectroscopia é o estudo da emissão e da absorção de luz. Neste caso, trata-se da absorção de luz por soluções aquosas de ácidos, como HCl.



A Fig. 11-4 mostra o íon hidrogênio circundado por quatro átomos de oxigênio, pertencente cada um, a uma molécula de água. Poderíamos escrever a fórmula para esse arranjo da seguinte maneira: $\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ou H_9O_4^+ . Mas a Fig. 11-6 mostra como o íon H_3O^+ pode servir de base para uma outra estrutura com a fórmula $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dando de novo H_9O_4^+ . Não há evidência experimental que forneça uma base para preferência.

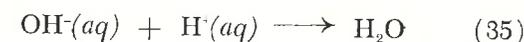
Portanto, temos pelo menos, três estruturas possíveis para a espécie $\text{H}^+(\text{aq})$, como indicam as Figs. 11-4, 11-5 e 11-6. Assim sendo, o que determina nossa escolha é a conveniência na discussão das propriedades experimentais de $\text{H}^+(\text{aq})$.

Até aqui, referimo-nos ao íon hidrogênio aquoso como $\text{H}^+(\text{aq})$. Mas adiante, neste mesmo capítulo, consideraremos uma teoria mais geral dos ácidos e bases. Então, será mais conveniente designar o íon hidrogênio aquoso como $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. O motivo ficará claro: isso nos ajudará a ver a regularidade no comportamento de uma classe mais ampla de ácidos e bases o que constitui justificativa suficiente para o uso de qualquer teoria.

Fig. 11-6 — Modelo possível para H_9O_4^+ , baseado em H_3O^+ .

11-2.6 Titulações de Ácidos e Bases

Já assinalamos que as duas concentrações $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ estão "ligadas" entre si. Se 0,100 mol de HCl é dissolvido em 0,100 litro de água, para elevar $[\text{H}^+]$ a 1,00 M, $[\text{OH}^-]$ cai para $1,00 \times 10^{-14}$ M e o produto $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$ permanece igual a $K_a = 1,00 \times 10^{-14}$. O que acontece aos íons hidróxido para reduzir sua concentração de $1,00 \times 10^{-7}$ M (na água pura) para o novo valor $1,00 \times 10^{-14}$ M? A resposta é que são consumidos pela reação com o $\text{H}^+(\text{aq})$ acrescentado:



Isto está de acordo com o princípio de Le Chatelier. Acrescentando-se HCl à água, eleva-se $[\text{H}^+]$. Pelo princípio de Le Chatelier, desenvolvem-se processos que tendem a contrabalançar parcialmente a modificação imposta. A reação com $\text{OH}^-(\text{aq})$ tende a contrabalançar a elevação da concentração de $\text{H}^+(\text{aq})$.

No caso considerado, a redução sofrida por $[\text{H}^+]$ é extremamente pequena. Para reduzir $[\text{OH}^-]$ de $1,00 \times 10^{-7}$ M para $1,00 \times 10^{-14}$ M (por um fator 10^{-7}), a reação (35) deve consumir cerca de 10^{-7} mol do íon hidróxido para cada litro de solução. Como 1 mol de $\text{OH}^-(\text{aq})$ reage com 1 mol de $\text{H}^+(\text{aq})$, a quantidade de $\text{H}^+(\text{aq})$ necessária é também de 10^{-7} mol para cada litro de solução. Subtraindo-se 10^{-7} mol/litro de uma concentração próxima de 1 mol/litro, produz-se uma modificação tão pequena em $[\text{H}^+]$ que não é preciso levá-la em consideração nos cálculos (como nos Exercícios 11-1 e 11-2).

HCl E NaOH NA MESMA SOLUÇÃO, COM EXCESSO DE HCl

Suponha que acrescentamos 0,090 mol de hidróxido de sódio sólido a 0,100 litro de solução 1,00 M de HCl. Neste caso, colocamos *ambos* os íons $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$ em alta concentração *na mesma solução*. O que acontecerá?

Imediatamente após a dissolução do hidróxido de sódio as concentrações de $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$ não satisfazem à expressão de equilíbrio. O produto de suas concentrações excede de muito o valor $1,00 \times 10^{-14}$:

$$[\text{H}^+] \text{ inicial} = 1,00 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] \text{ inicial} = \frac{0,090 \text{ mol}}{0,100 \text{ litro}} = 0,90 \text{ M}$$

$$\text{produto inicial: } [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 9,00 \times 10^{-1} \quad (\text{que excede de muito } 1,00 \times 10^{-14})$$

Aqui também, o princípio de Le Chatelier nos diz qualitativamente o que ocorrerá e a expressão de equilíbrio nos dá uma informação quantitativa. Se acrescentamos $\text{OH}^-(\text{aq})$, produz-se uma modificação que tende a contrabalançar parcialmente o aumento resultante em $[\text{OH}^-]$. Isto ocorre através da reação entre $\text{OH}^-(\text{aq})$ e $\text{H}^+(\text{aq})$, consumindo ambos os íons e reduzindo o valor de $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$. A reação continua até que esse produto atinja o valor de equilíbrio, $K_a = 1,00 \times 10^{-14}$.

Como K_a é tão baixo, a reação consome quase completamente um dos constituintes (H^+ ou OH^-) se o outro está em excesso. Em nosso exemplo, inicialmente $[\text{H}^+]$ excede $[\text{OH}^-]$ por 0,10 moles/litro:

$$[\text{H}^+] \text{ inicial} - [\text{OH}^-] \text{ inicial} = \text{excesso de } [\text{H}^+]$$

$$1,00 \text{ M} - 0,90 \text{ M} = 0,10 \text{ M}$$

Na Seção 11-1.3, calculamos que, se a concentração $[\text{H}^+]$ for igual a 0,100 M, no equilíbrio $[\text{OH}^-]$ será $1,00 \times 10^{-13}$ M. Assim, embora o excesso de íons hidrogênio não seja muito grande (0,10 M), ele é suficiente para garantir que a reação entre $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$ consuma a maior parte do OH^- 0,90 M, reduzindo a concentração desse íon a $1,0 \times 10^{-13}$ M.

EXERCÍCIO 11-4

Suponha que se acrescente 0,099 mol de NaOH sólido a 0,100 l de HCl 1,00 M.

- Quantos moles *a mais* de HCl existem na solução em relação ao número de moles de NaOH?
- A partir do número de moles em excesso e do volume, calcule a concentração do excesso de $\text{H}^+(\text{aq})$.
- Calcule a concentração do excesso de $\text{H}^+(\text{aq})$ a partir da diferença entre as concentrações iniciais de HCl e NaOH.

(d) Calcule a concentração de $\text{OH}^-(aq)$ no equilíbrio (veja os cálculos do Exercício 11-2).

HCl e NaOH NA MESMA SOLUÇÃO, COM EXCESSO DE NaOH

Voltando à solução inicial de HCl 1,00 M e considerando 0,100 litro dessa solução, suponha que acrescentamos 0,101 mol de NaOH sólido. Novamente temos $\text{H}^+(aq)$ e $\text{OH}^-(aq)$ na mesma solução e as concentrações, imediatamente depois da mistura, não satisfazem à expressão de equilíbrio:

$$[\text{H}^+] \text{ inicial} = 1,00 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] \text{ inicial} = \frac{0,101 \text{ mol}}{0,100 \text{ litro}} = 1,01 \text{ M}$$

$$\text{produto inicial } [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1,01$$

(que excede de muito $1,00 \times 10^{-14}$)

Essa solução contém íons hidróxido em excesso. Como $\text{OH}^-(aq)$ está em excesso, quase todo $\text{H}^+(aq)$ será consumido, formando água:

$$[\text{OH}^-] \text{ inicial} - [\text{H}^+] \text{ inicial} = \text{excesso de } [\text{OH}^-]$$

$$1,01 \text{ M} - 1,00 \text{ M} = 0,01 \text{ M}$$

No Exercício 11-1, calculamos a concentração de equilíbrio de $[\text{H}^+]$ numa solução que continha $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$. O resultado foi $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$.

HCl e NaOH NA MESMA SOLUÇÃO, SEM EXCESSO DE QUALQUER UM DOS DOIS

Em cada exemplo usado nesta seção, um certo número de moles de NaOH foi acrescentado a 0,100 litro de HCl 1,00 M, com um ou o outro constituinte em excesso. A reação entre $\text{H}^+(aq)$ e $\text{OH}^-(aq)$ consome praticamente todo o constituinte que não está em excesso. Consideremos agora o caso em que não há excesso nem de HCl nem de NaOH.

Suponha que acrescentamos 0,100 mol de NaOH a 0,100 litro de HCl 1,00 M. Os valores iniciais de $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ são iguais e seu produto excede de muito $1,00 \times 10^{-14}$:

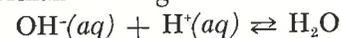
$$[\text{H}^+] \text{ inicial} = 1,00 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] \text{ inicial} = \frac{0,100 \text{ mol}}{0,100 \text{ litro}} = 1,00 \text{ M}$$

$$\text{Produto inicial } [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1,00$$

(que excede de muito $1,00 \times 10^{-14}$)

A reação entre $\text{H}^+(aq)$ e $\text{OH}^-(aq)$ certamente ocorre, formando-se água:



Como 1 mol de $\text{OH}^-(aq)$ consome 1 mol de $\text{H}^+(aq)$, as concentrações $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ permanecem iguais enquanto a reação (35) se processa. Quando é atingido o equilíbrio, elas ainda são iguais. Esta é exatamente a situação na água pura. Como vimos na seção 11-1.2,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_a} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Uma solução que contenha quantidades exatamente equivalentes de ácido e base não é nem ácida nem básica e é chamada solução **neutra** (*).

ADICÃO PROGRESSIVA DE NaOH A HCl: TITULAÇÃO

Consideremos agora a adição progressiva de NaOH a uma quantidade fixa de solução de HCl. Os resultados estão anotados na Tabela 11-II.

A Tabela 11-II mostra que a concentração de íons hidrogênio se altera drasticamente à medida que a quantidade de NaOH se aproxima da quantidade equivalente de HCl.

Há uma variação de $[\text{H}^+]$ por um fator 10^{10} , quando a concentração inicial de $\text{OH}^-(aq)$ varia de 0,99 a 1,01. Portanto, nas proximidades do ponto no qual as quantidades de ácido e base são equivalentes, a concentração sofre uma variação enorme.

Por causa disto, a *adição progressiva de uma base a um ácido*, a **titulação**, fornece um meio sensível de comparação entre as concentrações de solução ácida e básica.

Realiza-se uma titulação ácido-base acrescentando-se quantidades cuidadosamente medidas de uma solução básica a um volume conhecido de solução ácida. A solução ácida contém alguma substância, como o tornassol, que fornece evidência visual da magnitude de $[\text{H}^+]$. Como dissemos na Seções 11-2.1 e 11-2.2, o tornassol torna-se vermelho em uma solução que contenha excesso de $[\text{H}^+]$, e azul numa solução em que $[\text{H}^+]$ seja menor do que $[\text{OH}^-]$. Uma pequena quantidade de tornassol na solução tingem-a de vermelho até o ponto, na titulação,

(*) O uso da palavra "neutra" para uma solução com quantidades iguais de H^+ e OH^- tem suas desvantagens porque também é usada em relação à neutralidade elétrica. As soluções aquosas são *sempre* eletricamente neutras, quer haja ou não excesso de H^+ ou OH^- .

Tabela 11-II

CONCENTRAÇÕES $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ EM SOLUÇÕES QUE CONTÊM HCl e NaOH

CONCENTR. INICIAL H^+	CONCENTR. INICIAL OH^-	CONCENTR. EM EXCESSO H^+ ou OH^-	CÁLCULO DE $[\text{H}^+]$	CÁLCULO DE $[\text{OH}^-]$
1,00 M	nenhuma	1,00 M H^+	1,00 M	$1,0 \times 10^{-14} \text{ M}$
1,00 M	0,90 M	0,10 M H^+	$1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$	$1,0 \times 10^{-13} \text{ M}$
1,00 M	0,99 M	0,01 M H^+	$1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$	$1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$
1,00 M	1,00 M	nenhuma	$1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$
1,00 M	1,01 M	0,01 M OH^-	$1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$	$1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

em que o número de moles de $\text{OH}^-(aq)$ se torna igual ao número de moles de $\text{H}^+(aq)$. Quando isso acontece, a mínima adição de $\text{OH}^-(aq)$ produz uma redução drástica em $[\text{H}^+]$ e a cor da solução se torna azul. Um indicador cuja cor seja sensível a variações de $[\text{H}^+]$ é chamado **indicador ácido-base**.

11 - 2.7 pH

Para exprimir em forma compacta as concentrações de $\text{H}^+(aq)$, os químicos usam uma quantidade, o **pH**, definida pela equação:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Como em uma solução neutra, a 25°C , $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ segue-se que, para tal solução,

$$\text{pH} = -\log_{10} [10^{-7}] = -(-7) = +7$$

Este resultado nos ajuda a entender o símbolo **pH**, definido pela primeira vez por um químico dinamar-

quês, Sörensen: o **p** representa a palavra dinamarquesa *potenz* (potência) e o **H** representa hidrogênio. O **pH** é, com o sinal trocado, o expoente de 10 necessário para exprimir a concentração do íon hidrogênio em moles por litro. Em soluções ácidas, o **pH** é menor do que 7 ($\text{pH} < 7$); nas soluções básicas, o **pH** é maior do que 7 ($\text{pH} > 7$). A tabela 11-III expressa os resultados da Tabela 11-II em termos de **pH**.

Tabela 11-III

CONCENTRAÇÕES DE $\text{H}^+(aq)$ E $\text{OH}^-(aq)$ EXPRESSAS EM TERMOS DE pH

Solução	$[\text{H}^+]$	pH
ácida	1,00	0
ácida	10^{-1}	1
ácida	10^{-2}	2
neutra	10^{-7}	7
básica	10^{-13}	13

11 - 3 FÔRÇAS DOS ÁCIDOS

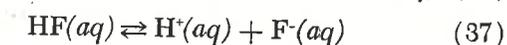
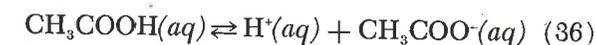
No início deste capítulo foram distinguidos, em termos da maior ou menor formação de íons por parte do material dissolvido, os eletrólitos fortes e fracos. Particularmente, essa distinção pode ser feita em termos de ácidos para fornecer a base quantitativa que define sua força.

11 - 3.1 Ácidos Fracos

Comparamos as condutividades elétricas de soluções aquosas 0,1 M dos ácidos clorídrico e acético (veja Fig. 11-1). O ácido clorídrico disso-

cia-se completamente em água. HCl é um eletrólito forte. Pelo fato de um dos íons libertados ser $\text{H}^+(aq)$, é também chamado **ácido forte**. Por outro lado, o ácido acético dissocia-se pouco e é chamado eletrólito fraco. Como um dos íons libertados é $\text{H}^+(aq)$, ele é chamado **ácido fraco**.

Essas idéias qualitativas podem ser expressas de maneira mais útil em termos do princípio de equilíbrio. Comparemos, por exemplo, o comportamento de dois ácidos fracos — o acético e o fluorídrico:



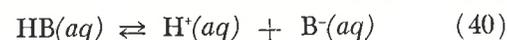
Medidas das condutividades elétricas de soluções 0,10 M desses dois ácidos mostram que há maior quantidade de íons na solução de HF. Concluímos que o ácido acético é mais fraco do que o fluorídrico. Essa informação é dada quantitativamente em termos das constantes de equilíbrio para as reações (36) e (37).

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (38)$$

$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6,7 \times 10^{-4} \quad (39)$$

Como K_{HF} é maior do que $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, o ácido fluorídrico se dissocia na água em maior quantidade do que o ácido acético. Embora HF seja um ácido fraco (dissocia-se apenas parcialmente), ele é mais forte do que o ácido acético.

Podemos exprimir essas idéias em termos de um ácido genérico que indicaremos pelo símbolo HB. A natureza ácida de HB está ligada a sua capacidade de libertar íons hidrogênio:



A constante de equilíbrio para a reação (40) mede quantitativamente a facilidade com que HB liberta íons $\text{H}^+(aq)$:

Tabela 11-IV

FÓRÇAS RELATIVAS DE ÁCIDOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS À TEMPERATURA AMBIENTE

Ácido	Fôrça	Reação	K_A
HCl	Muito forte	$\text{HCl}(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	Muito grande
HNO_3	↓	$\text{HNO}_3(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$	Muito grande
H_2SO_4	Muito forte	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{HSO}_4^-(aq)$	Grande
HSO_4^-	Forte	$\text{HSO}_4^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$1,3 \times 10^{-2}$
HF	Fracamente forte	$\text{HF}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$	$6,7 \times 10^{-4}$
CH_3COOH	↓	$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$	$1,8 \times 10^{-5}$
H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)	Fracamente forte	$\text{H}_2\text{CO}_3(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{HCO}_3^-(aq)$	$4,4 \times 10^{-7}$
H_2S	↓	$\text{H}_2\text{S}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{HS}^-(aq)$	$1,0 \times 10^{-7}$
NH_4^+	Fracamente forte	$\text{NH}_4^+(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{NH}_3(aq)$	$5,7 \times 10^{-10}$
HCO_3^-	↓	$\text{HCO}_3^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$4,7 \times 10^{-11}$
H_2O	Muito fraco	$\text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$1,8 \times 10^{-16}$ *

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (41)$$

Tabelas de K_A fornecem uma medida quantitativa da fôrça dos ácidos, com a qual podemos comparar diferentes ácidos e prever suas propriedades. Na Tabela 11-IV, temos diferentes valores de K_A .

Nessa Tabela, vemos que, do ponto de vista do equilíbrio, podemos considerar a água como ácido fraco. Ela pode libertar íons hidrogênio e, da mesma maneira que para os outros ácidos, a constante de equilíbrio nos diz até que ponto ela é capaz de realizar isso. Veremos que esse tipo de comparação, estimulado por nossas considerações de equilíbrio, leva-nos a uma valiosa generalização do conceito ácido-base.

EXERCÍCIO 11-5

Dos ácidos mencionados a seguir, qual o mais forte e qual o mais fraco?

Ácido nitroso, HNO_2 ; $K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \times 10^{-4}$

Ácido sulfuroso, H_2SO_3 ; $K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,7 \times 10^{-3}$

Ácido fosfórico, H_3PO_4 ; $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,1 \times 10^{-3}$

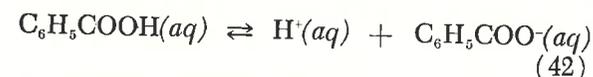
11-3.2 Cálculos de Equilíbrio de Acidez

A acidez de uma solução tem efeitos pronunciados em muitas reações químicas. Por isso é importante conhecer e controlar a concentração do íon hidrogênio. Esse controle é obtido pela aplicação da Lei do Equilíbrio. Realizam-se habitualmente dois tipos de cálculo com base nessa lei: 1) a determinação de K_A a partir de dados experimentais; 2) cálculo de H^+ a partir do valor de K_A . Usaremos o ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, para exemplificar esses dois tipos de cálculo.

DETERMINAÇÃO DE K_A

Para aplicar a Lei do Equilíbrio às soluções ácidas, o químico precisa conhecer o valor numérico da constante de equilíbrio, K_A . Para obter essa informação é preciso medir a concentração do íon hidrogênio. A estimativa mais fácil de $[\text{H}^+]$ é obtida por meio de indicadores sensíveis a ácidos, como o tornassol.

Veamos um exemplo típico: o ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, é uma substância sólida pouco solúvel em água. As soluções aquosas dessa substância conduzem a corrente elétrica e têm as outras propriedades dos ácidos mencionadas na Seção 11-2.1. Podemos descrever esse comportamento por meio da reação (42) que leva à relação de equilíbrio (43):



$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \quad (43)$$

A experiência que descrevemos a seguir foi realizada para determinar a constante de equilíbrio na equação (43). Uma amostra de 1,22 g de ácido benzóico foi dissolvida em 1,00 litro de água a 25°C. Usando indicadores sensíveis a ácidos, avaliou-se a concentração de $\text{H}^+(aq)$ em 8×10^{-4} M.

Para usar esses dados, devemos antes de mais nada exprimir tôdas as quantidades em moles. A massa molecular do ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, é 122,1 g/mol. Portanto:

$$1,22 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \frac{1,22 \text{ g}}{122,1 \text{ g/mol}} = 0,0100 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}.$$

Agora podemos calcular a concentração de ácido benzóico admitindo que muito pouca

quantidade reagiu para formar $\text{H}^+(aq)$, de acordo com a reação (42):

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{\text{moles}}{\text{volume}} = \frac{0,0100 \text{ mol}}{1,00 \text{ litro}}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,0100 \text{ M} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (44)$$

e, de acordo com medidas realizadas,

$$[\text{H}^+] = 8 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (45)$$

(Observe que $[\text{H}^+]$ representa menos do que 10% do $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$, confirmando nossa hipótese de que uma quantidade muito pequena do ácido reagiu). Agora conhecemos duas concentrações da expressão (43) e, para completar o cálculo, precisamos saber a concentração do íon benzoato, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$. Como o ácido benzóico foi dissolvido em água pura, a única fonte de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ é a reação (42), que é também a fonte de íons hidrogênio, $\text{H}^+(aq)$. Como nessa solução esses dois íons são produzidos apenas pela reação (42), suas concentrações devem ser iguais, isto é,

$$[\text{H}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

Como $[\text{H}^+] = 8 \times 10^{-4}$ então

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 8 \times 10^{-4} \quad (46)$$

Agora podemos completar o cálculo levando (44), (45) e (46) à equação (43):

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[8 \times 10^{-4}] \times [8 \times 10^{-4}]}{[1,0 \times 10^{-2}]} = \frac{64 \times 10^{-8}}{1,0 \times 10^{-2}}$$

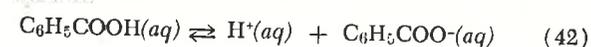
$$K_A = 64 \times 10^{-6} = 6,4 \times 10^{-5}$$

CÁLCULO DE $[\text{H}^+]$

Tendo determinado experimentalmente o valor numérico de K_A , podemos usá-lo nos cálculos das concentrações de equilíbrio.

A título de exemplo, suponha que um químico precise saber a concentração do íon hidrogênio numa solução que contenha ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 0,010 M e benzoato de sódio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, 0,030 M. Está claro que ele poderia ir ao laboratório investigar as cores de indicadores colocados na solução. Entretanto, é mais fácil calcular o valor de $[\text{H}^+]$ usando o valor preciso de K_A dado no Apêndice 8.

O benzoato de sódio é um eletrólito forte; suas soluções aquosas contêm íons sódio, $\text{Na}^+(aq)$, e íons benzoato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq)$. Portanto, o equilíbrio é o mesmo.



A constante de equilíbrio, K_A , para água é $\frac{K_A}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{55,5}$ Ver seção 11-1.1.

No equilíbrio, as concentrações devem estar de acordo com a expressão de equilíbrio. Isto é,

$$K_A = \frac{[H^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 6,6 \times 10^{-5} \quad (43)$$

Em primeiro lugar, admitamos que a concentração $[H^+]$ devido à dissociação do ácido benzóico é muito baixa. Nesta hipótese as concentrações do íon benzoato e do ácido benzóico são muito pouco afetadas pela reação (42). Admitido isto, vemos que duas das concentrações da equação (43) já ficam especificadas:

$$[C_6H_5COOH] = 0,010 \text{ M}$$

$$[C_6H_5COO^-] = 0,030 \text{ M}$$

$$K_A = \frac{[H^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[H^+](0,030)}{(0,010)} \quad (47)$$

De onde se obtém:

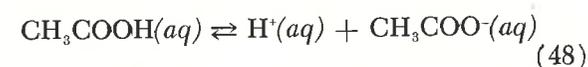
$$[H^+] = K_A \times \frac{(0,010)}{(0,030)} = 6,6 \times 10^{-5} \times \frac{0,010}{0,030}$$

$$[H^+] = 2,2 \times 10^{-5}$$

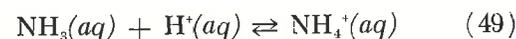
Não podemos considerar este cálculo completo enquanto não verificarmos a hipótese inicial. Foi razoável admitir que as concentrações do íon benzoato e do ácido benzóico não foram modificadas pela reação (42)? Para decidir isto, comparamos o valor de $[H^+]$, $2,2 \times 10^{-5} \text{ M}$, com as concentrações do íon benzoato e do ácido benzóico. Verificamos que $[C_6H_5COOH] = 0,010 \text{ M}$ é cerca de 500 vezes maior do que a variação de concentração necessária para formar H^+ $2,2 \times 10^{-5} \text{ M}$. O mesmo argumento é aplicável a $[C_6H_5COO^-]$. A hipótese é válida.

11-3.3 A Competição por H^+ Entre os Ácidos Fracos

Explicamos as propriedades dos ácidos em termos de sua capacidade de libertar íons hidrogênio, $H^+(aq)$. Assim, o ácido acético é um ácido fraco porque liberta pouco $H^+(aq)$ no processo indicado pela equação (48):

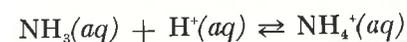
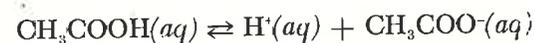


Explicamos as propriedades das bases em termos de sua capacidade de reagir com o íon hidrogênio. Assim, a amônia é uma base porque pode reagir da maneira indicada pela equação (49):

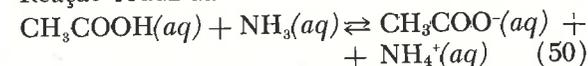


Agora, considere o resultado da mistura de soluções aquosas de ácido acético e amônia. A

reação que ocorre pode ser comparada a uma seqüência de reações:

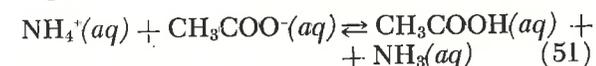


Reação reduzida:



Praticamente, o resultado das reações (48) e (49) é a reação (50). Nesta, o ácido acético age como um ácido no mesmo sentido em que ele o faz na equação (48). Em ambos os casos, ele liberta íons hidrogênio. Na equação (48), o ácido acético liberta íons hidrogênio e forma $H^+(aq)$; na equação (50), liberta íons hidrogênio para amônia, NH_3 , e forma NH_4^+ . Por sua vez, a amônia age como uma base na equação (50) reagindo com os íons hidrogênio libertados pelo ácido acético. Portanto, a reação (50) é uma reação ácido-base, embora a reação reduzida não mostre explicitamente o $H^+(aq)$.

Agora, avançando mais um passo, podemos encerrar as reações ácido-base de uma forma mais ampla. Suponha que misturamos soluções aquosas de cloreto de amônio, NH_4Cl , e acetato de sódio, CH_3COONa . Pelo cheiro, sabemos que formou-se amônia. A reação é a seguinte:

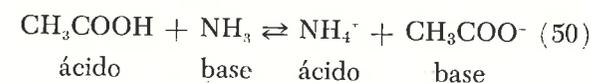


A reação (51) é exatamente o inverso da (50). Considerando-a atentamente, vemos que *ela também é uma reação ácido-base!* Novamente temos um ácido que liberta H^+ , o NH_4^+ , e uma base que aceita H^+ , a base CH_3COO^- . Neste caso também, o efeito final da reação é a transferência de um íon hidrogênio de uma espécie química para outra. Vemos que a reação ácido-base entre o ácido acético e a amônia dá dois produtos: um é um ácido, NH_4^+ , e o outro uma base, CH_3COO^- . Um pouco de raciocínio o convencerá de que, para *qualquer* reação ácido-base, essa reciprocidade é verdadeira. A transferência de íons hidrogênio de um ácido para uma base implica necessariamente em que ele possa ser devolvido ao ácido. A reação de devolvê-lo, isto é, a reação inversa, também é uma transferência de íons hidrogênio e, portanto, é também uma reação ácido-base, tanto quanto a primitiva.

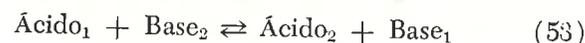
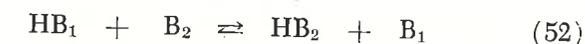
Note que estamos agora nos referindo a reações nas quais um íon hidrogênio é transfe-

rido de um ácido para uma base, sem envolver especificamente a espécie aquosa $H^+(aq)$. Um íon hidrogênio, H^+ , nada mais é do que um próton. Conseqüentemente, podemos apresentar uma visão mais geral das reações ácido-base em termos de *transferência de prótons*. O principal valor desse aspecto é ser aplicável a um campo maior de sistemas químicos, incluindo sistemas não aquosos.

Generalizemos nossa visão das reações tipo ácido-base. No exemplo utilizado, a reação (50),



O ácido acético reage como um ácido, cedendo seu próton de maneira a formar o acetato, CH_3COO^- , substância que pode reagir como base. Podemos escrever a equação (50) de forma geral:



Vemos que *um ácido e uma base reagem, por transferência de próton, formando um novo ácido e uma nova base.**

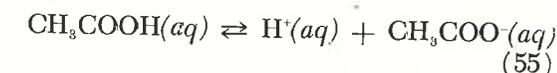
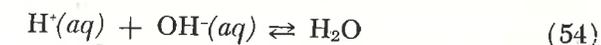
Podemos utilizar esse ponto de vista mais genérico para discutir as forças dos ácidos. Na equação ácido-base generalizada (52), a transferência de um próton implica num rompimento da ligação química em HB_1 e formação da ligação em HB_2 . Se a ligação HB_1 for facilmente rompida, então HB_1 será um ácido forte. O equilíbrio favorecerá a transferência do próton de HB_1 para alguma outra base, B_2 . Se, por outro lado, a ligação HB_1 for extremamente estável, a substância será um ácido fraco. O equilíbrio favorecerá a transferência do próton de algum outro ácido, HB_2 , para uma base B_1 , formando a ligação estável HB_1 .

11-3.4 O Íon Hidrônio na Transferência de Prótons. Teoria dos Ácidos

Na transferência de prótons nas reações ácido-base, um ácido e uma base reagem para formar

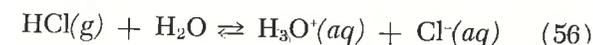
* Essa visão mais geral dos ácidos e bases é chamada teoria de Brønsted-Lowry — nomes dos dois cientistas que a propuseram: J. N. Brønsted e T. M. Lowry.

outro ácido e outra base. Vejamos de que maneira essa teoria abrange a reação elementar entre $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ e a reação de dissociação do ácido acético, reações (54) e (55):

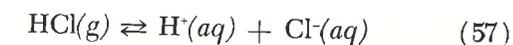


Ela propõe uma hipótese específica sobre a natureza do íon $H^+(aq)$, considerando sua fórmula molecular $H_3O^+(aq)$.

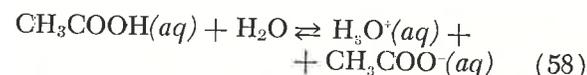
Assim, quando HCl se dissolve em água, a reação é:



em vez de

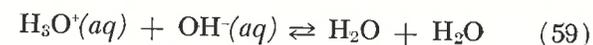


Sempre que $H^+(aq)$ aparecer numa equação, poderá ser substituído pelo íon hidrônio, H_3O^+ , mas deverá ser acrescentada uma molécula de água ao outro lado da equação. Escrevemos (55) da seguinte maneira:



Assim sendo, a dissociação do ácido acético pode ser considerada como uma reação ácido-base. O ácido CH_3COOH transfere um próton para a base H_2O formando o ácido H_3O^+ e a base CH_3COO^- .

A reação (54) toma, então, a forma:



Nesta última equação, o ácido H_3O^+ transfere um próton para a base OH^- , formando um ácido, H_2O , e uma base H_2O . Portanto, dentro da teoria de transferência de próton, pode-se considerar que a molécula H_2O tem propriedades tanto de ácidos como de bases.

Essa designação da espécie $H^+(aq)$ em termos de íon hidrônio, H_3O^+ , não resulta necessariamente de uma experiência que prove a existência dessa molécula, H_3O^+ , em soluções aquosas diluídas (veja seção 11-2.5). Entretanto, é conveniente a hipótese como auxiliar na correlação do comportamento ácido-base, justificando plenamente seu uso.

11-3.5 O Contraste Entre as Definições de Ácido e Base

Neste Capítulo, começamos por identificar os ácidos e as bases, em soluções aquosas, investigando as propriedades dessas soluções. Ao fazer isso, *definimos* ácido em termos das propriedades das soluções de ácidos. Agora estamos *explicando* o comportamento dos ácidos em termos do processo de transferência de prótons. Esta explicação, por ajustar-se perfeita e convenientemente a um grande número de fatos experimentais, entrou no uso comum. Se perguntarmos a um químico quais substâncias são ácidos, é muito provável que ele as explique ao em vez de identificar suas propriedades. Nesse particular, ele opta por uma nova definição. Comparemos as duas definições.

Definição 1. Um *ácido* é uma substância que, dissolvida em água, tem as seguintes propriedades:

é um condutor elétrico
reage com Zn, dando $H_2(g)$
dá cor vermelha ao tornassol
tem sabor azêdo.

Definição 2. Um *ácido* é uma substância que pode libertar prótons.

A primeira dessas definições é do tipo chamado "operacional". Para entender esse termo, considere o sentido da palavra "definição". De acordo com o dicionário, "definição" significa "uma afirmação do que uma coisa é". Com o auxílio de uma definição, é possível separar o Universo em duas pilhas — uma pilha que contém os objetos que se adaptam à definição e outra com os outros que não se adaptam. A "definição" fornece critérios pelos quais essa separação pode ser efetuada. Portanto, uma "definição operacional" é uma definição que relaciona, como (critérios, medidas ou observações, isto é "operações") decidir se um objeto se enquadra "dentro" ou "fora" dela.

A segunda é uma "definição conceitual". Ela define a classe em termos de uma explicação do *por que* a classe tem suas propriedades. Para compreender a diferença e o mérito relativo dos dois tipos de definição, consideraremos uma analogia.

Compare as duas seguintes definições:

- 1) Um "campeão" é um desportista que marca regularmente um número de pontos muito grande ou que, em atos defensivos inteligentes, contribui repetidamente para a vitória de seu time.
- 2) Um "campeão" é um desportista que possui uma coordenação muscular incomum.

A primeira definição é "operacional". Ela estabelece explicitamente critérios para decidir se um desportista é ou não um campeão. Ele é um indivíduo que "marca regularmente um número de pontos muito grande" ou que "em atos defensivos inteligentes, repetidamente..." Para saber se um desportista é um "campeão", basta contar os pontos marcados por ele ou o número de jogadas defensivas, fora do comum, por ele efetuadas.

A segunda definição poderia ser chamada "conceitual". Ela dá uma explicação do *por que* o desportista tem especial sucesso. É um passo além daquilo que o placar mostra.

A primeira definição não esclarece porque um desportista é campeão e outro não. Seu valor está em ser prática, útil e, certamente, correta. Não interessa quão desajeitado seja um jogador de futebol; se marca 3 gols em um jogo, é certo que será entusiasticamente aclamado.

O valor da definição conceitual é conter mais informações sobre o fenômeno "ser campeão". Se for correta, tem significado mais profundo. Ela pode ajudar o treinador a obter as características ótimas de seu time e permite-lhe *avaliar* a habilidade atlética antes do primeiro jogo.

Voltando as nossas duas definições de ácido, a primeira é operacional porque dá orientação segura para concluir se dada substância é um ácido: dissolva-a em água e veja se tem certas propriedades. A segunda é conceitual e tem significado mais profundo pois inclui nosso conhecimento sobre as razões pelas quais os ácidos têm aquelas propriedades particulares. Ela fornece elementos para encontrar-se semelhanças ocultas entre as reações ácido-base em água e outras reações em outros solventes. Cada um desses tipos de definição tem seu mérito, mas nenhum deles é a definição.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

1. Qual é a concentração de $H^+(aq)$ em uma solução aquosa, na qual $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-3} M$?
2. Dilui-se com água 100 ml da solução de HCl descrita no Exercício 11-2 (página), até obter-se 1,00 litro. Qual é a concentração de $H^+(aq)$? E $[OH^-]$ quanto vale nessa solução?
3. Vinagre, suco de limão e leite coalhado têm sabor azêdo. Que outras propriedades acha você que eles têm em comum?
4. Dê os nomes e fórmulas de três compostos que contêm hidrogênio e que não são classificados como ácidos. Cite, para cada um desses compostos, uma ou mais propriedades comuns aos ácidos, mas que ele não possua.
5. Quando se mistura uma solução de hidróxido de bário com uma solução de ácido sulfúrico forma-se um precipitado branco e a condutividade elétrica decresce acentuadamente. Escreva as equações das reações que ocorrem e explique a variação na condutividade.
6. Calibra-se um conta-gotas contando quantas gotas são necessárias para formar 1 ml. O resultado são 20 gotas.
 - a) Qual é o volume de uma gota?
 - b) Admita que uma dessas gotas de HCl 0,20 M é adicionada a 100 ml de água. Qual o valor de $[H^+]$?
 - c) Por que fator variou $[H^+]$ quando se acrescentou essa gota?
7. Admita que (usando-se o mesmo conta-gotas) aos 100 ml de HCl do problema 6(b), acrescentam-se, uma a uma, várias gotas de NaOH 0,10 M.
 - a) Qual será o valor de $[H^+]$ depois de se ter acrescentado uma gota?
 - b) Depois de 2 gotas?
 - c) Depois de 3 gotas?
8. Calcule $[H^+]$ e $[OH^-]$ em uma solução preparada com a mistura de 50,0 ml de de HCl 0,200 M e 49,0 ml de NaOH 0,200 M.
9. Calcule $[H^+]$ e $[OH^-]$ em uma solução preparada com a mistura de 50,0 ml de HCl 0,200 M e 49,9 ml de NaOH 0,200 M.
10. Quanto se deve acrescentar de NaOH 0,200 M à solução do problema 9 para se ter $[H^+] = 10^{-7} M$?
11. Ácidos são substâncias do tipo HB capazes de formar $H^+(aq)$ no equilíbrio:

$$HB(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + B^-(aq)$$
 - a) Para um ácido forte, o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos?
 - b) E para um ácido muito fraco?
 - c) Se o ácido HB_1 é mais forte do que o ácido HB_2 , K_1 é maior ou menor do que K_2 ?

$$K_1 = \frac{[H^+][B_1^-]}{[HB_1]} \quad K_2 = \frac{[H^+][B_2^-]}{[HB_2]}$$
12. a) Qual dos seguintes ácidos é o mais forte e qual o mais fraco?
Íon amônio, NH_4^+ (em solução de NH_4Cl)
Íon bissulfato, HSO_4^- (em solução de $KHSO_4$)
Sulfeto de hidrogênio, H_2S .
 - b) Preparando-se soluções 0,1 M de NH_4Cl , $KHSO_4$ e H_2S , em qual delas $[H^+]$ é mais elevado e em qual, mais baixo?
13. a) O ácido nítrico é um ácido muito forte. Qual o valor de $[H^+]$ em uma solução 0,050 M de HNO_3 ?
b) O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , é um ácido muito fraco. Qual o valor de $[H_2O_2]$ em uma solução 0,050 M?
14. Estudando o Apêndice 2, que generalização se pode fazer a respeito dos ácidos que contêm mais de um átomo de hidrogênio em suas moléculas ou íons?
15. Uma solução 0,25 M de ácido benzóico (vamos simbolizá-lo por HB) tem $[H^+] = 4 \times 10^{-3} M$.
 - a) Admitindo a reação simples

$$HB(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + B^-(aq)$$
 Calcule K_A para o ácido benzóico.

Resposta: $[OH^-] = 5 \times 10^{-12} M$.

- b) Compare os valores de $[HB]$, $[H^+]$, $[B^-]$ e K_A usados neste problema com as quantidades correspondentes de ácido benzóico calculadas na Seção 11-3.2.
16. Se 23 g de ácido fórmico, $HCOOH$, são dissolvidos em 10,0 litro de água a $20^\circ C$, verifica-se que $[H^+]$ é $3,0 \times 10^{-3} M$. Calcule K_A .
17. Um químico dissolveu 25 g de CH_3COOH em uma quantidade de água suficiente para perfazer 1 litro de solução. Qual a concentração de ácido acético nessa solução? Qual a concentração de $H^+(aq)$? Admita que a variação de $[CH_3COOH]$ em virtude da dissociação em $H^+(aq)$ é desprezível.
18. Quando se acrescenta acetato de sódio, CH_3COONa , a uma solução aquosa de fluoreto de hidrogênio, HF , dá-se uma reação na qual o ácido fraco HF perde H^+ .
- a) Escreva a equação da reação.
b) Que ácido fraco está competindo com HF pelos íons H^+ ?
- Resposta:* b) O ácido acético, CH_3COOH .
19. a) Escreva a equação da reação ácido-base entre sulfeto de hidrogênio, H_2S , e o íon carbonato, CO_3^{2-} .
b) Quais são os dois ácidos que estão competindo por H^+ ?
- c) A partir dos valores de K_A para esses dois ácidos (veja tabela 11-IV), diga se o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos.
- Resposta:* (c) Os produtos.
20. Escreva as equações para a reação entre cada um dos seguintes pares ácido-base e diga, em cada caso, se o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos (usando os valores de K_A dados no Apêndice 8).
- (a) $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons$
(b) $NH_4^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons$
(c) $C_6H_5COOH(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons$
- Resposta:* (a) $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + NH_4^+(aq)$
Os produtos são favorecidos.
21. Escreva as equações das reações entre cada um dos seguintes pares ácido-base e diga, em cada caso, se o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos.
- (a) $H_2SO_3(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons$
(b) $H_2CO_3(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons$
(c) $H_2SO_3(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons$
22. Se o pH de uma solução é 5, qual o valor de $[H^+]$? A solução é ácida ou básica?
23. Qual o valor de $[H^+]$ em uma solução de $pH = 8$? A solução é ácida ou básica? Qual o valor de $[OH^-]$ nessa solução?
22. Procure uma definição operacional e uma conceitual de um gás.



SVANTE AUGUST ARRHENIUS, 1859-1927

Durante sua vida, este grande químico sueco teve ocasião de conhecer praticamente todos os importantes homens de ciência do seu tempo, conquistando-lhes a afeição e o mais alto respeito. Dizia-se dele possuir o gênio da amizade. Entretanto, no começo de sua carreira, teve que lutar para ser aceito.

Aos 22 anos de idade, Arrhenius já havia realizado muitas experiências relacionadas com a passagem da eletricidade através de soluções aquosas e decidiu continuar esse trabalho como preparo para o doutoramento. Durante dois anos, trabalhando no laboratório da Universidade de Upsala, colecionou numerosíssimos dados sobre centenas de soluções e concentrações. Formulou, então uma hipótese, cuidadosamente fundamentada, de que as soluções aquosas contêm partículas carregadas, isto é, íons. Tratava-se de uma proposição revolucionária e seus professores a acharam tão diferente de suas próprias idéias que, muito a contra-gosto, concederam-lhe o grau.

Sem se deixar desencorajar, Arrhenius enviou cópias de sua tese a outros cientistas. Embora muito poucos tenham tomado a sério suas idéias radicais, o grande cientista alemão Ostwald ficou tão entusiasmado que viajou para a Suécia a fim de encontrar-se com Arrhenius. Estimulado por esse apêio, Arrhenius foi estudar na Alemanha e Holanda. Finalmente, em 1889, foi publicado seu trabalho "Sobre a Dissociação das Substâncias nas Soluções Aquosas".

Embora convidado a ir para Leipzig como professor da Universidade preferiu voltar à Suécia como conferencista e professor secundário em Estocolmo. Sua teoria ainda não havia conquistado aceitação geral e os que eram contra apelidavam os seus adeptos de "horda selvagem de Ionianos". Até mesmo o contrato de Arrhenius como professor em Estocolmo, em 1893, foi questionado até que uma tempestade de protestos chegou àquela cidade, de parte dos cientistas alemães. Dois anos após esta nomeação foi eleito Presidente da Universidade e recebeu o prêmio Nobel, tendo sido o terceiro a recebê-lo no campo da Química. Finalmente, era Arrhenius reconhecido como um grande cientista, como há muito o merecia. Foi-lhe oferecida a ambicionada posição de professor de Química na Universidade de Berlim, mas tendo o rei da Suécia fundado o Instituto Nobel de Físico-Química, em 1905 Arrhenius tornou-se seu diretor. Continuou sendo um pesquisador incansável e um cientista extremamente versátil até sua morte, em 1927.

O sucesso de Arrhenius em ciência deve ser creditado não apenas ao seu brilho como cientista mas também à convicção com que sustentava seus pontos de vista. Suas concepções sobre as propriedades elétricas das soluções aquosas eram tão avançadas em relação ao pensamento da época que teriam sido ignoradas, não fôsse confiar ele na utilidade de sua teoria e em recusar abandoná-la. O fato do modelo iônico das soluções aquosas mudar de maneira efetiva a química inorgânica é um tributo justo aos méritos de Arrhenius.

Reações de Oxi-Redução

A termodinâmica química permite prever o que acontece quando duas substâncias reagem.

WENDEL M. LATIMER, 1953

Até agora, usamos os princípios do equilíbrio em dois tipos gerais de reações. No Capítulo 10, consideramos reações entre um sólido e uma solução: dissolução e precipitação. No Capítulo 11, consideramos reações que se passam inteira-

mente em solução envolvendo a transferência de prótons. Agora, estudaremos, sob um ponto de vista mais geral, o equilíbrio nas soluções aquosas, investigando a química de uma célula eletroquímica.

12-1 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

As células eletroquímicas são bastante familiares. Uma lanterna funciona por corrente elétrica fornecida por células eletroquímicas chamadas pilhas secas; os automóveis dão a partida com a ajuda de uma bateria, que é um conjunto de células eletroquímicas. Ao trocar as pilhas de uma lanterna (por estarem "gastas" as antigas) já lhe ocorreu perguntar o que aconteceu dentro das pilhas? Por que uma pilha nova fornece corrente elétrica e uma que já foi usada durante muitas horas não fornece? Veremos que esta é uma questão importante em Química. Estudando as reações químicas que se processam numa célula eletroquímica, teremos uma base para prognosticar se o equilíbrio em uma reação favorece os reagentes ou os produtos. As reações são do tipo chamado de oxi-redução e constituem o assunto deste capítulo.

12-1.1 A Química de uma Célula Eletroquímica

Comecemos nosso estudo montando uma célula eletroquímica. Encha um béquer com solução diluída de nitrato de prata (cerca de 0,1 M) e outro com sulfato de cobre diluído. Coloque uma barra de prata na solução de AgNO_3 e uma barra de cobre na solução de CuSO_4 . Para medir a corrente elétrica, ligue a barra de prata a um dos terminais de um amperímetro, por meio de um fio condutor. Ligue o outro terminal do amperímetro à barra de cobre por meio de um reostato R . Finalmente, faça a conexão entre as duas soluções para completar o circuito elétrico, tudo como indica a Fig. 12-1. As figuras indicam claramente de que maneira fazer a ligação entre as duas soluções para completar o circuito: um tubo de vidro com solução de nitrato de sódio serve de passagem elétrica e é chamado "ponte salina".

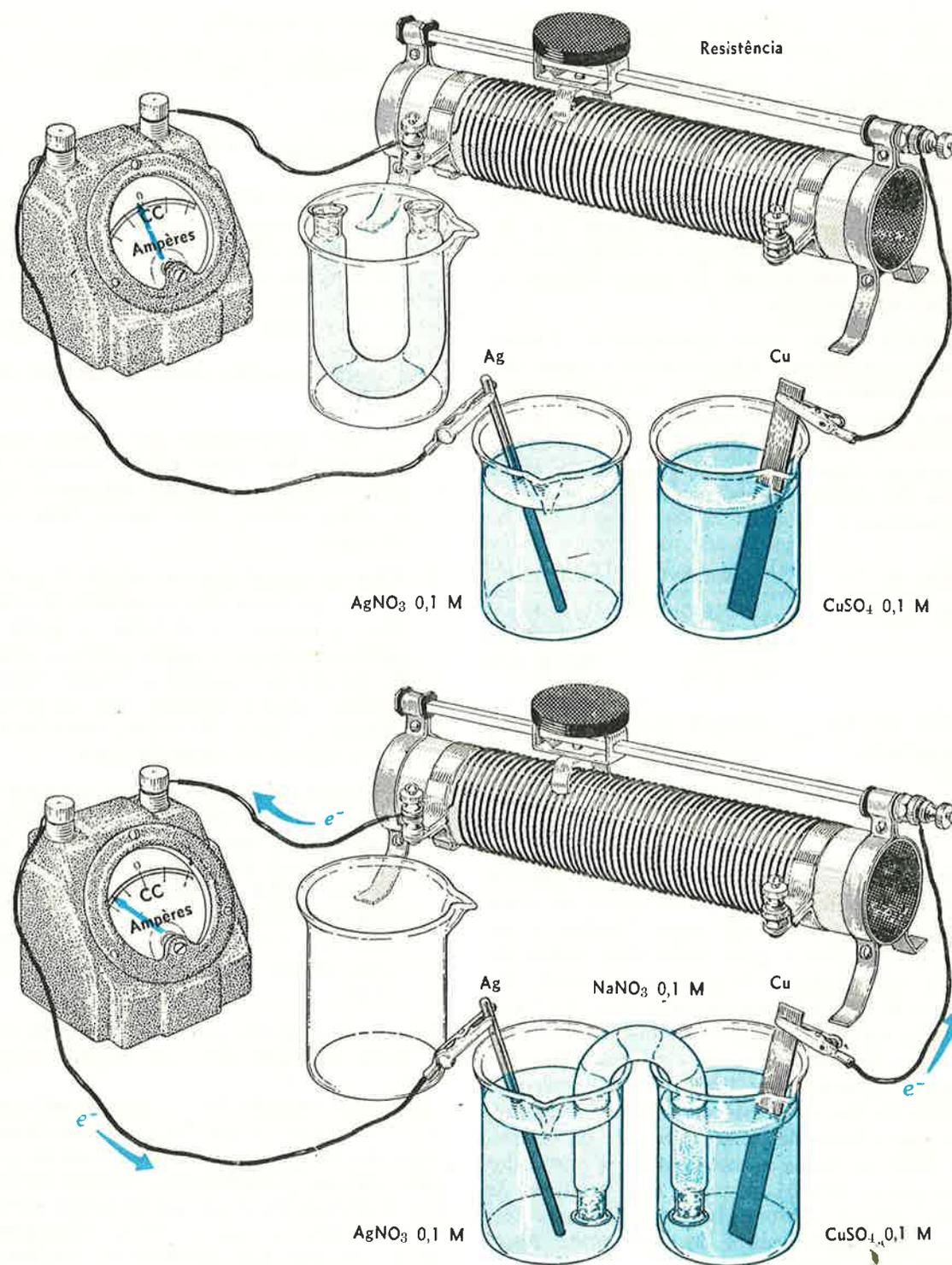


Fig. 12-1 — Uma célula eletroquímica

Logo que se completa a ligação, o processo se inicia. A agulha do amperímetro se desloca o que indica estar passando corrente elétrica através do medidor e da resistência R . A direção da corrente é aquela dos elétrons movendo-se da barra de cobre para a barra de prata. A resistência R se aquece — a célula efetua trabalho ao forçar os elétrons através de R . Nos béquers a barra de cobre dissolve-se e a de prata aumenta. À medida que o tempo passa, o amperímetro indica cada vez menos corrente e, finalmente, nenhuma.

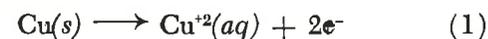
Sejamos agora mais quantitativos. Vamos repetir a experiência determinando a massa das barras metálicas antes e depois do teste. Verificamos que a barra de cobre perde 0,635 g e a de prata ganha 2,16 g. Houve reações químicas e qualquer bom químico perguntaria: “quantos moles de cobre e prata se dissolveram ou se depositaram”?

$$\begin{aligned} \text{Moles de Cu} &= \frac{\text{Massa de Cu dissolvida}}{\text{massa atômica de Cu}} = \\ \text{dissolvidos} &= \frac{0,635 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,0100 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de Ag} &= \frac{\text{Massa de Ag depositada}}{\text{massa atômica de Ag}} = \\ \text{depositados} &= \frac{2,16 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,0200 \text{ mol} \end{aligned}$$

Vemos que há uma relação simples entre a massa de cobre dissolvida e a massa de prata depositada. Um mol de cobre dissolveu-se no béquer da direita para cada dois moles de prata depositados no béquer da esquerda. No béquer da direita formam-se íons cobre, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, a partir dos átomos neutros do metal cobre. Isto significa que os átomos de cobre libertam elétrons na barra de cobre. Esses elétrons movem-se através do fio, da resistência e do amperímetro. Chegam à barra de prata no béquer da esquerda, onde se forma o metal prata a partir dos íons prata, $\text{Ag}^+(\text{aq})$. Aqui os íons positivos de prata retiram elétrons da barra de prata tornando-se átomos neutros do metal prata. Resumindo esses processos, temos:

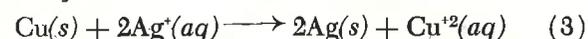
No béquer da direita:



No béquer da esquerda:



Reação total



A reação total descreve o que se passa na célula eletroquímica como um todo. Em uma das metades da célula (no béquer da direita), passa-se a reação (1). Na outra metade (béquer da esquerda) passa-se a reação (2). Por esse motivo as reações (1) e (2) são chamadas *semi-reações*.

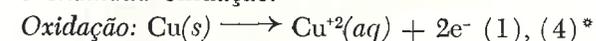
Há muitos aspectos interessantes das *semi-reações*:

- (1) *As duas semi-reações são escritas separadamente.* Em nossa célula eletroquímica, elas ocorrem em béquers diferentes. Como o nome indica, deve haver duas *semi-reações*.
- (2) *Elétrons tomam parte na reação.* O medidor mostra que há elétrons envolvidos na reação. Eles percorrem o circuito a partir do momento em que a reação começa e deixam de percorrê-lo quando a reação cessa. O medidor indica também que os elétrons deixam a barra de cobre, percorrem os fios e entram na barra de prata.
- (3) *Produzem-se novas espécies químicas em cada metade da célula.* A barra de cobre é transformada em íons cobre (essa barra perde massa) e íons prata são transformados em metal (a barra de prata ganha massa). As novas espécies podem ser explicadas em termos de ganho de elétrons (pela prata) e perda de elétrons (pelo cobre).
- (4) *As semi-reações, quando combinadas, exprimem a reação total ou reação reduzida.*

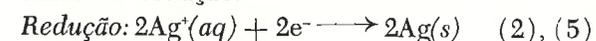
A reação reduzida (3) é obtida combinando-se (1) e (2), o que leva ao cancelamento exato dos elétrons ganhos pelos íons de prata, pelos elétrons perdidos pelos átomos de cobre. Esse cancelamento é necessário porque medidas elétricas indicam que a célula eletroquímica opera sem que haja acúmulo ou consumo de carga elétrica. A mistura de reação permanece sempre eletricamente neutra. *O número de elétrons perdidos é igual ao número de elétrons ganhos.*

Vemos que a reação química total que ocorre numa célula eletroquímica pode ser convenientemente descrita em termos de dois tipos de *semi-reações*. Em uma, perdem-se elétrons; na outra, eles são ganhos. Para distinguir essas *semi-reações*, usamos nomes especiais:

A semi-reação na qual são perdidos elétrons é chamada oxidação.

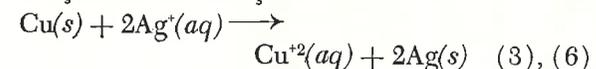


A semi-reação na qual são ganhos elétrons é chamada redução.



A reação total é chamada reação de oxi-redução.

Reação de oxi-redução:



Muitas vezes é conveniente tratar o processo de oxi-redução em termos das *semi-reações*. Neste caso, há *oxidação* na *semi-reação* em que há *perda de elétrons*, e *redução*, na *semi-reação* em que há *ganho de elétrons*.

12-1.2 Reações de Oxi-Redução em um Béquer

Essas idéias, desenvolvidas para uma célula eletroquímica, têm grande importância na Química porque são aplicáveis também a reações que se passam em um único béquer. Mesmo não havendo um circuito elétrico que possa ser percorrido por uma corrente elétrica, as transformações químicas que se passam em uma célula podem também se dar em uma única solução. Vale em ambos os casos a mesma explicação.

COBRE OXIDADO POR $\text{Ag}^+(\text{aq})$ EM UM BÉQUER

É fácil demonstrar que a reação (3) pode se dar mesmo quando as *semi-células* não estão separadas. Foi o que se fez na Experiência 7. Um fio de cobre imerso em solução de AgNO_3 fez com que o cobre se dissolvesse, aparecendo a cor azul de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ e aparecesse um precipitado de prata metálica. A razão entre o cobre dissolvido e a prata formada foi a mesma que na nossa célula; portanto a reação total foi a mesma.

(*) Neste e nos capítulos subsequentes, as equações serão numeradas em seqüência (número dado à direita). Se a equação já ocorreu antes, no mesmo capítulo, o número anterior também será mencionado (à esquerda).

EXERCÍCIO 12-1

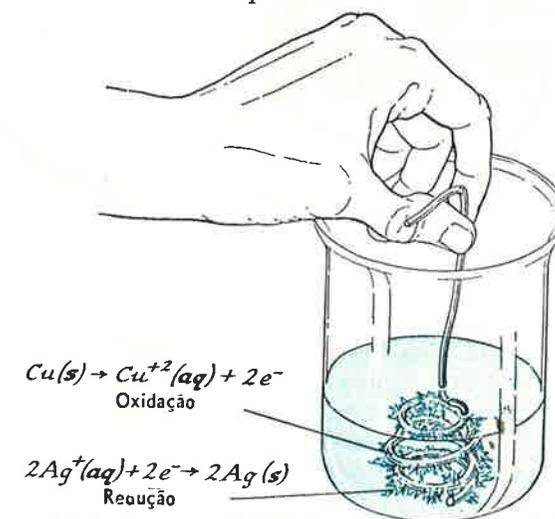
Compare o valor obtido na Experiência 7 para a razão molar Ag/Cu com os dados eletroquímicos relatados na Seção 12-1.1.

Os moles de prata depositados por mol de cobre dissolvido são os mesmos quer a reação (3) se passe numa célula eletroquímica ou num único béquer, como na Experiência 7. Se, na célula, os elétrons são transferidos do metal cobre (com formação de Cu^{2+}) para o íon prata (com formação de prata metálica) então, na Experiência 7, também os elétrons foram transferidos do metal cobre para o íon prata. Por conseguinte, a Experiência 7 envolve a mesma reação de oxi-redução, com a única diferença de que *a transferência de elétrons deve ter ocorrido localmente entre átomos de cobre* (no metal) e *íons prata* (na solução perto da superfície do metal). Essa transferência local substitui o fio “mediador” da célula, que leva os elétrons de um béquer (onde são libertados pelo cobre) para o outro (onde são aceitos pelos íons prata).

ZINCO OXIDADO POR $\text{H}^+(\text{aq})$ EM UM BÉQUER

Muitas reações de oxi-redução (também chamadas reações “redox”) se passam em solu-

Fig. 12-2 — Reações de oxi-redução podem ocorrer em um béquer.



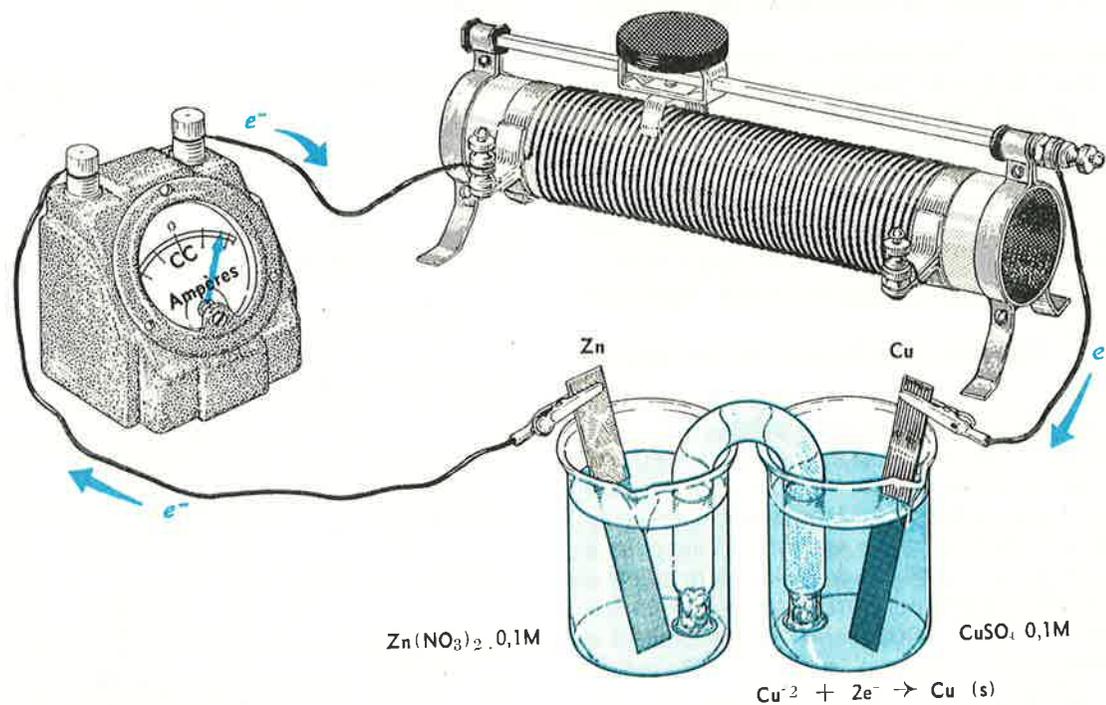
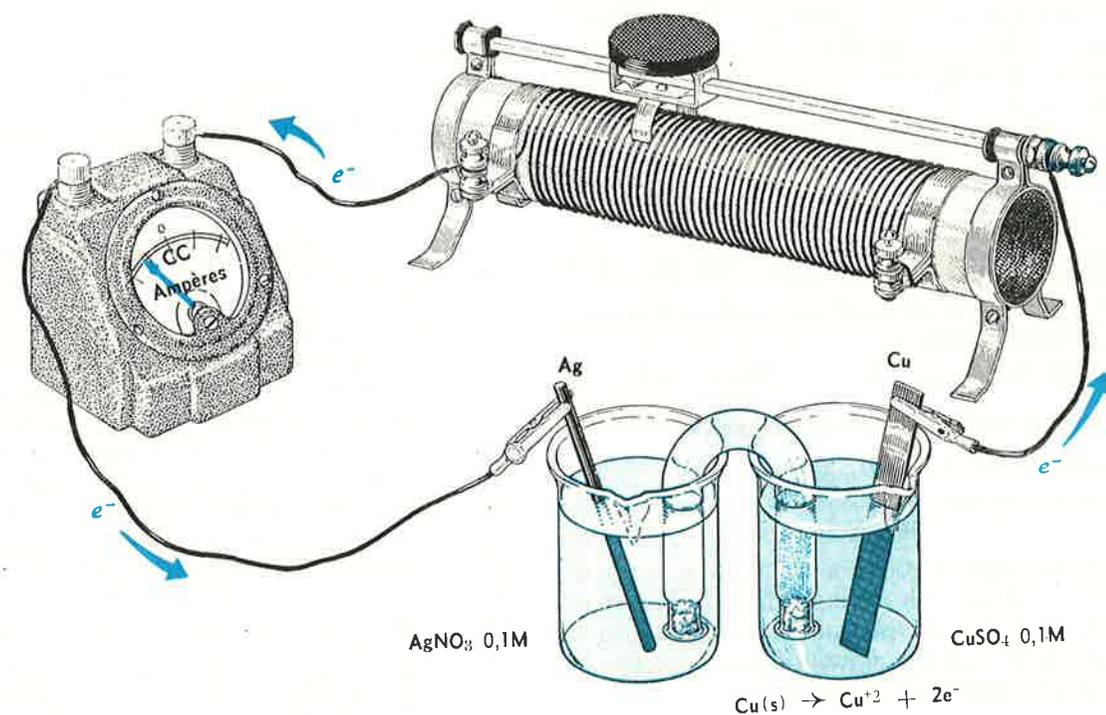
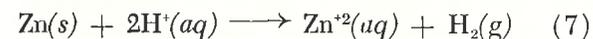
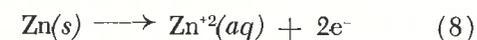


Fig. 12-4 — Duas células eletroquímicas que envolvem cobre: com prata, o cobre é oxidado; com zinco, Cu^{2+} é reduzido

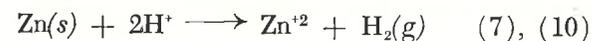
ção aquosa. Uma delas foi mencionada na Seção 11-2.1, quando caracterizamos os ácidos:



Cada átomo de zinco perde dois elétrons ao transformar-se em íon zinco; portanto, o zinco é oxidado. Cada íon hidrogênio ganha um elétron, transformando-se em átomo de hidrogênio; portanto, o hidrogênio é reduzido. Depois da redução, dois átomos de hidrogênio combinam-se para formar H_2 molecular. Como antes, a reação (7) pode ser separada em duas semi-reações:



Reação reduzida:



Portanto, a reação segundo a qual um metal se dissolve em um ácido pode ser convenientemente discutida em termos de oxidação e de redução, envolvendo transferência de elétrons. A reação pode ser dividida em semi-reações para indicar o ganho de elétrons (pelos íons H^+) e a perda de elétrons (pelos átomos do metal).

Nem todos os metais reagem com ácidos aquosos. Entre os mais comuns, magnésio, alumínio, ferro e níquel liberam H_2 , como zinco o faz. Outros metais, incluindo cobre, mercúrio, prata e ouro, não produzem quantidades mensuráveis de hidrogênio, mesmo tendo certeza de que o estado de equilíbrio tenha sido atingido. Com esses metais, o hidrogênio não é produzido e, certamente, não o é, apenas por causa da lentidão das reações. Aparentemente, alguns metais libertam elétrons para o H^+ (como o zinco, na reação (10) e outros não.

ZINCO OXIDADO POR $\text{Cu}^{2+}(aq)$ EM UM BÉQUER

Como um terceiro exemplo de oxi-redução, suponha que seja colocada uma tira de zinco metálico em uma solução de nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. A tira fica revestida de uma camada avermelhada de cobre metálico e a cor azul da solução desaparece. A presença do íon zinco,

(*) Daqui por diante, neste capítulo, vamos considerar apenas soluções aquosas; por esse motivo, não especificaremos mais (aq) para cada íon.

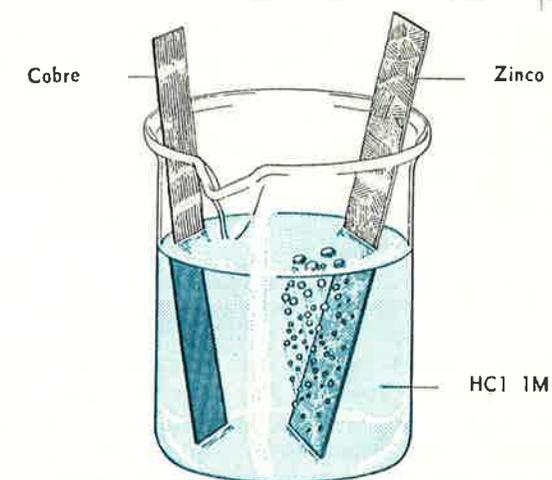
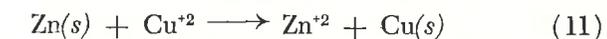
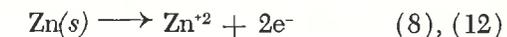


Fig. 12-3 — Alguns metais libertam elétrons para H^+ e outros não.

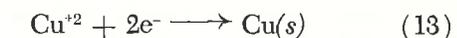
Zn^{2+} , entre os produtos pode ser comprovada depois que a cor de Cu^{2+} tenha desaparecido. Se se passa através da mistura sulfeto de hidrogênio gasoso, pode-se observar o precipitado de sulfeto de zinco que é branco. A reação entre o zinco metálico e nitrato de cobre aquoso é a seguinte:



O zinco perdeu elétrons na reação (11), formando Zn^{2+} :



O zinco é oxidado libertando elétrons, e assim algo deve ter sido reduzido aceitando-os — trata-se do íon cobre:



Desta vez, o íon cobre ganha elétrons do zinco, ao contrário do que aconteceu na Experiência 7, onde o metal cobre perdeu elétrons para a prata.

O que se pode dizer a respeito do estado de equilíbrio para a reação representada pela equação (11)? Coloquemos uma tira de cobre metálico em uma solução de sulfato de zinco. Não ocorre reação alguma visível e falham todas as tentativas para revelar a presença do íon cúprico, adicionando-se H_2S para produzir a cor

negra do sulfeto cúprico, CuS . O sulfeto cúprico tem tão baixa solubilidade que este é um teste extremamente sensível; entretanto, a quantidade de Cu^{+2} formada não pode ser percebida. Ao que parece, o estado de equilíbrio para a reação (11) favorece largamente os produtos em detrimento dos reagentes.

12 - 1.3 Competição por Elétrons

Estas reações podem ser interpretadas como uma competição entre dois tipos de átomos (ou moléculas) por elétrons. O equilíbrio é atingido quando esta competição atinge um balanço entre reações opostas. No caso da reação (3), em que o metal cobre reage com a solução de nitrato de prata, $\text{Cu}(s)$ liberta elétrons e Ag^+ os aceita tão prontamente que o equilíbrio favorece em muito os produtos, Cu^{+2} e $\text{Ag}(s)$. Como a desordem não tende a favorecer nem os reagentes nem os produtos, o equilíbrio deve favorecer os produtos porque a energia decresce quando os elétrons são transferidos. Se considerarmos a reação (3) como uma competição entre a prata e o cobre por elétrons, a estabilidade favorece a prata em detrimento do cobre.

O mesmo tipo de competição por elétrons está envolvido na reação (11), na qual $\text{Zn}(s)$ liberta elétrons e Cu^{+2} os aceita. Desta vez, a competição por elétrons é tal que o equilíbrio favorece Zn^{+2} e $\text{Cu}(s)$. Para efeito de contraste, compare com a reação de cobalto metálico colocado em uma solução de sulfato de níquel. Processa-se a seguinte reação:

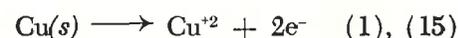


Testes químicos mostram que no equilíbrio, tanto Ni^{+2} quanto Co^{+2} existem em concentrações moderadas. Neste caso, nem os reagentes (Co e Ni^{+2}) nem os produtos (Co^{+2} e Ni) são muito favorecidos.

Essa competição por elétrons lembra a competição por prótons entre ácidos e bases. A semelhança pode sugerir uma tabela na qual os metais e seus íons sejam colocados de acordo com sua tendência para libertar elétrons, como fizemos na Tabela 11-IV (pág. 278), na qual a força do ácido indica sua tendência para libertar H^+ .

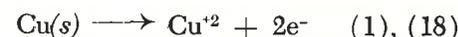
Podemos, desde já, fazer algumas comparações. Poderíamos começar por fazer uma lista

de algumas semi-reações que encontramos neste capítulo. Nós as escreveremos mostrando a libertação de elétrons e depois as colocaremos na ordem desta tendência. Em primeiro lugar consideramos a reação (3) e descobrimos que o cobre liberta elétrons para o íon prata. Portanto, escreveremos nossas duas primeiras semi-reações na ordem:



O fato de escrevermos em primeiro lugar a semi-reação $\text{Cu}-\text{Cu}^{+2}$ indica que o cobre perde elétrons mais facilmente do que a prata.

Agora considere a reação (11). Como o zinco liberta elétrons para o íon cobre, podemos acrescentá-lo a nossa lista, colocando-o em primeiro lugar:



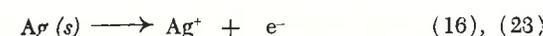
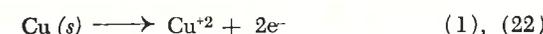
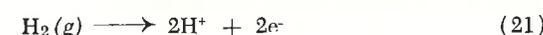
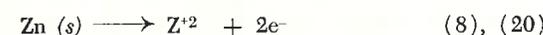
Escrever em primeiro lugar a semi-reação em que o zinco perde elétrons significa que este metal liberta elétrons mais facilmente do que o cobre. Mas, então, o zinco também deve libertar elétrons com mais facilidade do que a prata. Nossa lista deverá indicar que o metal zinco libertará elétrons para o íon prata, produzindo íon zinco e prata metálica.

Podemos testar esta conclusão. Mergulhamos um pedaço de zinco metálico em uma solução de nitrato de prata. O resultado confirma nossa previsão: o zinco se dissolve e aparecem cristais brilhantes de prata metálica.

Nossos dados permitem acrescentar mais uma reação à lista. De acordo com a reação (7), o zinco reage com H^+ , dando Zn^{+2} e $\text{H}_2(g)$. A semi-reação H_2-2H^+ deve ser colocada abaixo da semi-reação $\text{Zn}-\text{Zn}^{+2}$. Mas em que posição? Para responder a essa pergunta, lembre que o cobre não reage com H^+ para produzir H_2 . Isto indica que a semi-reação H_2-2H^+ liberta elétrons mais facilmente do que a semi-reação $\text{Cu}-\text{Cu}^{+2}$. Agora podemos ampliar nossa lista construindo a Tabela 12-I.

Tabela 12-1

ALGUMAS SEMI-REAÇÕES EM ORDEM DECRESCENTE DA TENDÊNCIA A LIBERTAR ELÉTRONS



EXERCÍCIO 12-2

Decida onde deve ser colocada a semi-reação $\text{Ni}-\text{Ni}^{+2}$ na Tabela acima, considerando que o metal níquel reage com H^+ dando $\text{H}_2(g)$ e que o metal zinco reage facilmente com solução de sulfato de níquel.

O valor da Tabela 12-I é óbvio. Qualquer semi-reação pode ser combinada com a inversa de outra semi-reação (em tal proporção que o número de elétrons recebidos seja igual ao número de elétrons cedidos) para dar uma reação química possível. Nossa lista permite dizer se o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos. Gostaríamos de ampliá-la e torná-la mais quantitativa. As células eletroquímicas ajudam-nos a fazê-lo.

12 - 1.4 Funcionamento de uma Célula Eletroquímica

Agora consideremos mais detalhadamente a célula eletroquímica. A Fig. 12-5 representa um corte de uma célula que usa a mesma reação química representada na Fig. 12-1. A única diferença está na maneira de ligar as duas soluções. Na Fig. 12-1, a ligação é feita por um tubo, que contém solução de um eletrólito (como KNO_3). Na Fig. 12-5 o nitrato de prata é colocado em um recipiente de porcelana porosa. Como as soluções de nitrato de prata e sulfato de cobre podem penetrar através das paredes porosas, elas entram em contato uma com a outra.

Antes de examinar os processos em uma célula, é conveniente dar nomes às suas diferentes partes e esclarecer algumas questões de lingua-

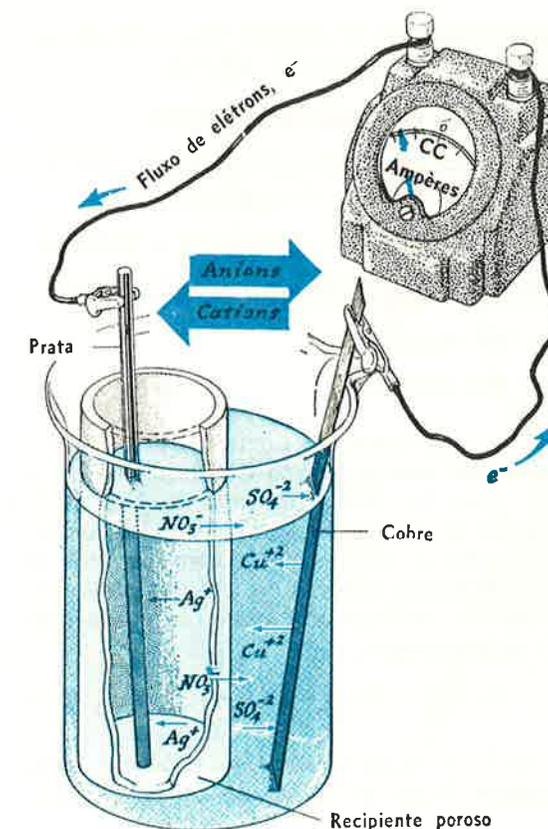


Fig. 12-5 — O funcionamento de uma célula eletroquímica.

gem. Os elétrons entram e saem da célula através dos condutores elétricos — as barras de cobre e prata chamadas *eletrodos*. No eletrodo de cobre elétrons são libertados e há oxidação. Esse eletrodo é chamado *anodo*. No outro eletrodo, o de prata, elétrons são captados e há redução. Esse eletrodo é chamado *catodo*.

À medida que os elétrons deixam a célula, no anodo (elétrons são libertados onde ocorre a oxidação), são produzidos íons Cu^{+2} positivamente carregados. Nesta metade da célula há saída de carga negativa (por meio do movimento dos elétrons) e produção de carga positiva (íons Cu^{+2}). De que maneira a neutralidade elétrica é mantida? Ela deve ser mantida pelo movimento dos íons através da solução. Íons negativos movimentam-se para o anodo e íons positivos se afastam dele. Pelo fato de sempre, em uma célula, os íons negativos se moverem para o anodo é que os íons negativos são chamados *ânions*. Como os íons positivos se

afastam do anodo e se dirigem para o catodo, os íons positivos são chamados cátions.

Eis o nosso glossário eletroquímico:

Eletrodos: São os condutores nos quais ocorrem as reações nas células eletroquímicas.

Anodo: É o eletrodo no qual se dá a oxidação.

Catodo: É o eletrodo no qual se dá a redução.

Ânion: Íon negativo.

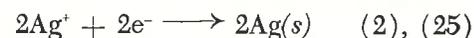
Cátion: Íon positivo.

Com os problemas de nomenclatura resolvidos, consideremos do ponto de vista elétrico o que se passa na célula indicada na Fig. 12-5. Começaremos na superfície da barra de cobre e seguiremos o processo ao longo de todo o circuito, voltando à barra de cobre. Começaremos com um determinado átomo de cobre que perde dois elétrons:

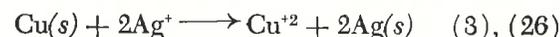


O íon Cu^{2+} afasta-se através da solução, mas os elétrons ficam na barra de cobre. Eles se

movem através do anodo de cobre e do fio e entram no catodo de prata. Na superfície desta barra, os elétrons encontram íons Ag^{+} que estão na solução. Os elétrons reagem com os íons Ag^{+} , produzindo átomos neutros de prata que permanecem na barra, como metal prata:



Há agora um excesso de carga positiva na solução perto do anodo de cobre e uma deficiência de carga positiva na solução perto do catodo de prata. Duas cargas negativas moveram-se da semi-célula do anodo, através do fio, até a semi-célula do catodo. Esse movimento de carga faz com que todos os íons negativos da solução (SO_4^{2-} e NO_3^{-}) se dirijam para o anodo. Todos os íons positivos (cátions) começam a se mover para o catodo. Quando o movimento de todos esses íons igualar-se ao movimento das duas cargas negativas que saem do catodo de paredes porosas para o béquer (anodo), o circuito da célula estará completo. A neutralidade elétrica foi restaurada e a reação reduzida é a seguinte:



12-2 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS E PREVISÃO DE REAÇÕES

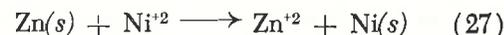
A utilidade da Tabela 12-1 é evidente. Com a ajuda da lista ordenada das semi-reações, podemos fazer previsões qualitativas sobre reações. Imagine como o valor da lista se ampliaria se tivéssemos uma medida *quantitativa* da tendência para perder elétrons. As voltagens das células eletroquímicas fornecem essa medida quantitativa.

12-2.1 Tendência para Perder Elétrons

O circuito indicado na Fig. 12-1 inclui um reostato R . À medida que a corrente percorre R , calor é gerado. A célula está realizando trabalho elétrico ao forçar a corrente de elétrons através de R . Novamente aplicamos a Lei da Conservação da Energia. Quando os elétrons deixam R , devem ter energia potencial mais baixa do que quando entraram. Quando caem para uma energia potencial mais baixa, a variação de energia aparece como calor. Essa

variação de energia potencial é medida pela voltagem. Da mesma maneira que, trazendo-se determinada massa de uma altitude maior para outra menor, sua energia potencial diminui, movendo-se uma carga elétrica a uma voltagem mais baixa, sua energia potencial também decresce.

Portanto, a voltagem de uma célula eletroquímica mede sua capacidade de realizar trabalho elétrico. Cada célula tem sua voltagem própria. Para compreender a importância dessa voltagem, considere a experiência indicada na Fig. 12-6. Em 12-6 A, temos uma célula baseada na reação (27):



Se todas as concentrações na célula forem 1 M, a voltagem será 0,5 V. Chamaremos $E^{\circ}(\text{Zn}-\text{Ni}^{2+})$ a essa voltagem. Da maneira como a célula está representada, os elétrons movem-se no sentido dos ponteiros do relógio através do

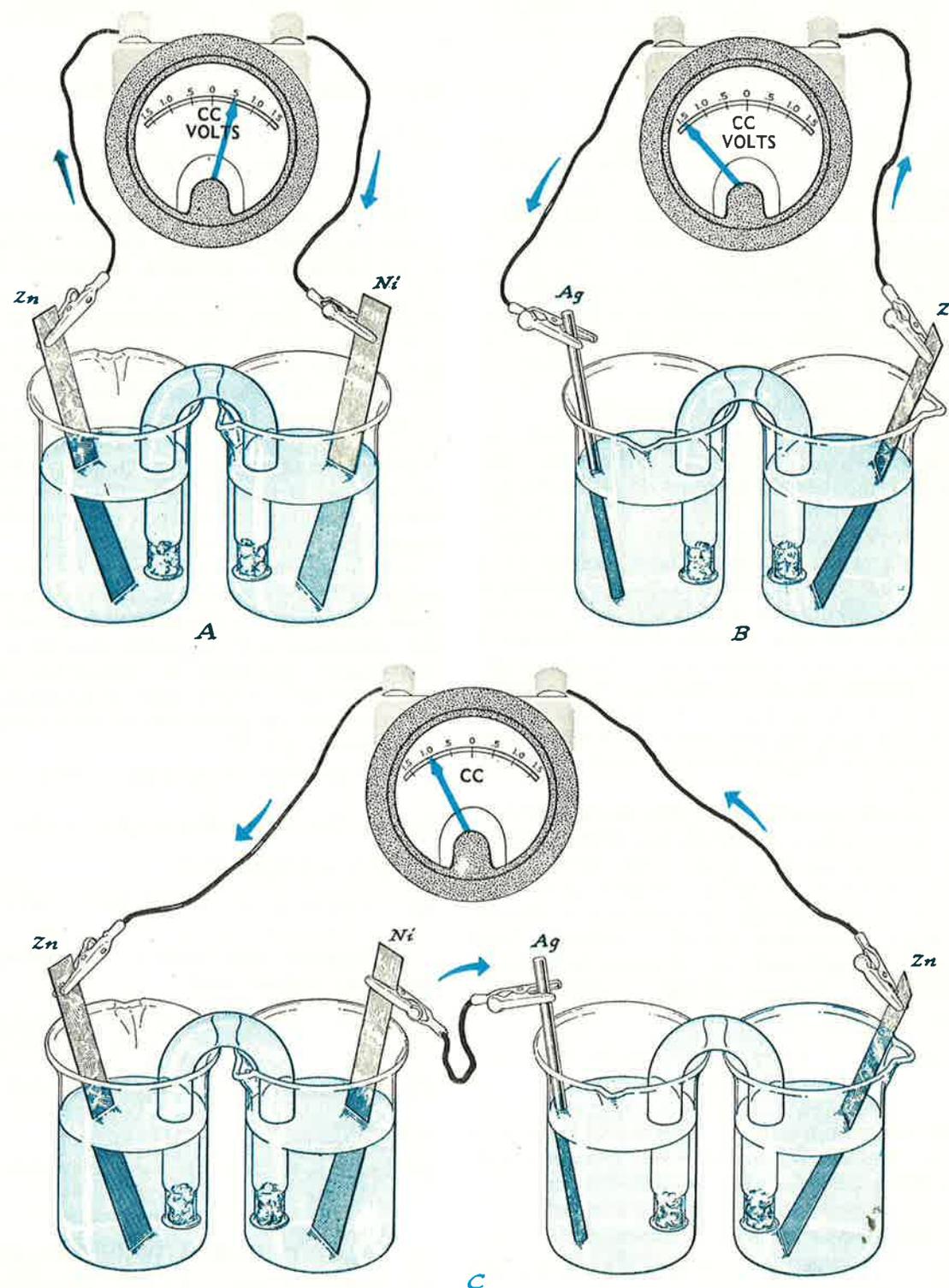
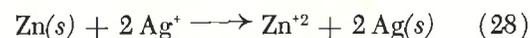


Fig. 12-6 — Duas células em oposição. Em que sentido passará a corrente?

medidor. Na Fig. 12-6 B, à direita, está uma célula baseada na reação (28). A voltagem $E^\circ(\text{Zn-Ag}^+)$ dessa célula é 1,5 V para concentrações iguais a 1 M.



As ligações elétricas desta célula, fazem com que os elétrons percorram o medidor no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio.

Na Fig. 12-6 C, as duas células estão ligadas em oposição. A célula zinco-níquel empurra os elétrons no sentido horário e a célula prata-zinco, no sentido anti-horário. Em ambas, o eletrodo de zinco tem tendência a dissolver-se, libertando elétrons para o circuito externo. Mas os elétrons não podem percorrer o circuito em ambos os sentidos.

Qual das duas células prevalecerá?

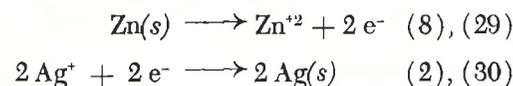
A experiência demonstra que a corrente de elétrons percorre o circuito em sentido anti-horário, do eletrodo de zinco da célula Zn-Ag^+ , para o eletrodo de zinco da célula Zn-Ni^{2+} . Podemos explicar intuitivamente esse fato dizendo que a célula mais forte (1,5 V) sobrepunhou a mais fraca (0,5 V). A célula Zn-Ag^+ continua a reagir no sentido em que ela o faria se estivesse sozinha no circuito. A outra célula é forçada a reagir no sentido oposto àquele em que reagiria espontaneamente. A reação que gera a voltagem mais alta prevalece. *A reação que gera a voltagem mais alta tem maior tendência a continuar* e a voltagem observada mede essa tendência.

Podemos aprender mais algo importante dessas duas células trabalhando uma contra a outra. A voltagem medida dessa célula dupla (Fig. 12-6) é 1,0 V. Como a voltagem para cada célula é uma medida da tendência a libertar elétrons, poderíamos calcular a voltagem final (1,0 V) combinando as voltagens individuais. Neste caso, devemos subtrair as duas porque elas se opõem. Obtemos:

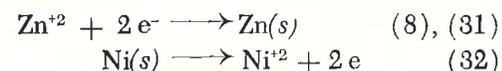
$$\begin{aligned} E_{\text{final}}^\circ &= E^\circ(\text{Zn-Ag}^+) - E^\circ(\text{Zn-Ni}^{2+}) = \\ &= 1,5 - 0,5 = 1,0 \text{ V} \end{aligned}$$

É interessante escrever uma reação total para essas duas células *quando estão operando como na Fig. 12-6*:

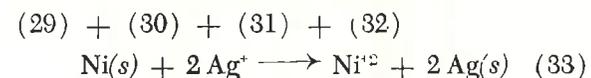
Célula Zn-Ag^+ :



Célula Zn-Ni^{2+} :



Reação reduzida em ambas as células:



Mas a reação reduzida é exatamente a que ocorre numa célula Ni-Ag^+ ! Qual é a voltagem de tal célula? A experiência demonstra que é 1,0 V. Verificamos, então, que nossa célula dupla, (Fig. 12-6), tem voltagem idêntica à de uma única célula Ni-Ag^+ . A tendência do zinco para libertar elétrons através da reação (29) deve ter influenciado a voltagem da célula Zn-Ag^+ . A mesma tendência do zinco para libertar elétrons também deve ter influenciado a voltagem da célula Zn-Ni^{2+} . Quando colocadas em oposição, a tendência do zinco para libertar elétrons, em uma das células, é compensada pela mesma tendência na outra célula.

Isto demonstra que a voltagem de uma dada célula pode ser considerada como sendo constituída de duas partes, características de cada uma das semi-reações. Os químicos chamam a essas duas partes "potenciais de semi-célula", termo que dá ênfase à relação entre voltagem e energia potencial. Os potenciais de semi-célula são simbolizados por E° .

Então, podemos escrever para a célula Zn-Ag^+ :

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Zn} - \text{Zn}^{2+}) - E^\circ(\text{Ag} - \text{Ag}^+) = 1,5 \text{ V} \quad (34)$$

e para a célula $\text{Zn} - \text{Ni}^{2+}$

$$E_2^\circ = E^\circ(\text{Zn} - \text{Zn}^{2+}) - E^\circ(\text{Ni} - \text{Ni}^{2+}) = 0,5 \text{ V} \quad (35)$$

Se ligarmos essas baterias em oposição, a voltagem "líquida" será:

$$E_3^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = [E^\circ(\text{Zn-Zn}^{2+}) - E^\circ(\text{Ag-Ag}^+)] - [E^\circ(\text{Zn-Zn}^{2+}) - E^\circ(\text{Ni-Ni}^{2+})]$$

$$E_3^\circ = E^\circ(\text{Ni-Ni}^{2+}) - E^\circ(\text{Ag-Ag}^+) = 1,0 \text{ V} \quad (36)$$

e também

$$E_3^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = (1,5) - (0,5) = 1,0 \text{ V}$$

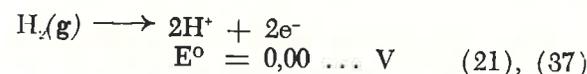
Vemos que:

- o valor $E^\circ(\text{Zn-Zn}^{2+})$ é cancelado em (36);
- (36) nada mais é do que a soma das semi-reações para a célula Ni-Ag^+ ;

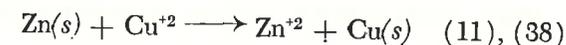
- a diferença calculada entre E_1° e E_2° é exatamente 1,0 V, a mesma voltagem medida para a célula Ni-Ag^+ .

MEDIDA DOS POTENCIAIS DE SEMI-CÉLULAS

Gostariamos de medir a contribuição de cada semi-reação para a voltagem da célula. Entretanto, *toda* célula envolve *duas* semi-reações e a voltagem da célula é *sempre* uma medida da *diferença* entre os potenciais das semi-células. Nunca podemos isolar uma semi-reação para medir seu E° . Um recurso fácil consiste em atribuir um valor arbitrário ao potencial de uma selecionada semi-reação e, depois, combinar todas as outras semi-reações, cada uma por sua vez, com a de referência, obtendo para elas valores relativos a essa referência. O valor arbitrário mais cômodo é zero e os químicos decidiram atribuí-lo à semi-reação:



É preciso controlar a concentração durante essas medidas de E° porque a voltagem de uma célula varia conforme a concentração. Por exemplo, estudamos no laboratório uma célula baseada na reação (38):



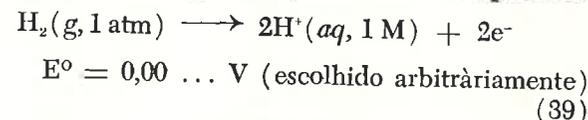
Verificamos que as indicações do voltímetro foram diferentes para diferentes concentrações. Estavam essas indicações de acordo com as previsões que faríamos com base nos princípios de equilíbrio? Um aumento na concentração de Cu^{2+} na reação (38) deveria aumentar a tendência para formar os produtos (Princípio de Le Chatelier). Experimentalmente, obtemos um aumento da voltagem quando dissolvemos mais sulfato de cobre sólido na solução em torno do eletrodo de cobre. Inversamente, a diminuição da concentração do íon cobre deveria diminuir a tendência para formar os produtos. De novo, concordantemente, a voltagem decresce quando a concentração de Cu^{2+} é reduzida pela precipitação de CuS . A voltagem mostra que há tendência para ocorrer uma reação.

O que acontece com qualquer célula ou bateria quando funciona? A voltagem decresce até que, finalmente, atinge o valor zero. Nesse ponto,

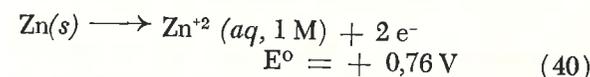
dizemos que a célula está gasta. O equilíbrio foi atingido e a reação que estava produzindo energia tem a mesma tendência para continuar como tem a reação inversa. Em outras palavras, a voltagem mede a tendência para ocorrer uma reação.

No equilíbrio há compensação entre uma reação e sua inversa e, portanto, *não* há tendência para continuar a reação em nenhum dos dois sentidos. Logo, a voltagem de uma célula em equilíbrio é zero.

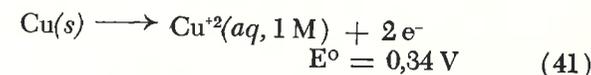
Como as variações de concentração têm efeitos mensuráveis sobre a voltagem da célula, uma medida de voltagem só pode ser interpretada se as concentrações forem especificadas. Por isso, os químicos introduziram a idéia de "estado padrão". O estado padrão para gases é constituído pela pressão de uma atmosfera e temperatura de 25°C; para íons é a concentração 1 M; e para as substâncias puras, é o estado em que elas existem a 25°C. O potencial de semi-célula associado a uma semi-reação que ocorre entre substâncias em seu estado padrão é chamado E° (o índice superior zero significa estado padrão). Podemos escrever novamente a equação (37) incluindo as especificações dos estados padrões:



Se combinarmos uma semi-célula Zn-Zn^{2+} com uma semi-célula H_2-2H^+ , ambas no estado padrão, a voltagem (potencial) medida (0,76 V) é o valor atribuído à semi-reação:



Analogamente, se combinarmos uma semi-célula Cu-Cu^{2+} com uma semi-célula H_2-2H^+ , ambas no estado padrão, a voltagem (potencial) medida (0,34 V) é o valor atribuído à semi-reação:



Os químicos determinaram um grande número destes potenciais de semi-célula. A voltagem é uma medida quantitativa da tendência da semi-reação para libertar elétrons comparada à semi-reação H_2-2H^+ . Se o sinal for *positivo*, a semi-reação tem *maior* tendência a libertar elétrons

do que a semi-reação H_2-2H^+ . Se o sinal fôr *negativo* a tendência é *menor*.

TABFLA DE POTENCIAIS DE SEMI-CÉLULAS

A Tabela 12-II dá os valores dos potenciais padrões de oxidação para várias semi-reações. No Apêndice 9 há uma tabela mais completa. Não acrescentamos a informação 1 M para cada íon porque isto está implícito pelo símbolo E° . Pela mesma razão, está subentendido que os gases estão à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm.

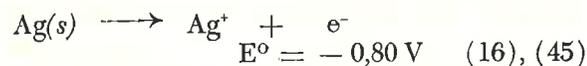
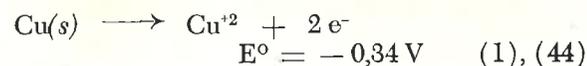
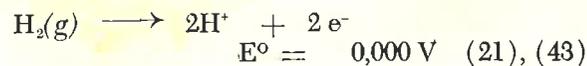
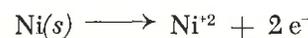
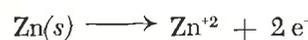
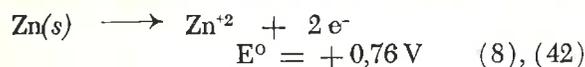
Tabela 12-II

ALGUNS POTENCIAIS PADRÕES DE OXIDAÇÃO PARA SEMI-REAÇÕES*

SEMI-REAÇÃO		E°
Estado reduzido	Estado oxidado	(Volts)
Zn(s)	$\rightarrow 2e^- + Zn^{+2}$	+ 0,76
Co(s)	$\rightarrow 2e^- + Co^{+2}$	+ 0,28
Ni(s)	$\rightarrow 2e^- + Ni^{+2}$	+ 0,25
$H_2(g)$	$\rightarrow 2e^- + 2H^+$	0,000
Cu(s)	$\rightarrow 2e^- + Cu^{+2}$	- 0,34
2 I ⁻	$\rightarrow 2e^- + I_2(s)$	- 0,53
Ag(s)	$\rightarrow e^- + Ag^+$	- 0,80
2 Br ⁻	$\rightarrow 2e^- + Br_2(l)$	- 1,06
$Mn^{+2} + 2H_2O$	$\rightarrow 2e^- + MnO_2 + 4H^+$	- 1,28
2 Cl ⁻	$\rightarrow 2e^- + Cl_2(g)$	- 1,36
$Mn^{+2} + 4H_2O$	$\rightarrow 5e^- + MnO_4^- + 8H^+$	- 1,52

(*) Veja tabela mais completa no Apêndice 9

Examinemos essa tabela para ver se está de acôrdo com nossa experiência de laboratório. A Tabela 12-I resume alguns desses resultados de maneira qualitativa. Destacando essas quatro semi-reações da Tabela 12-II, obtemos:

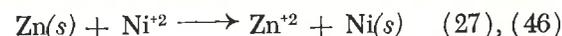


As semi-reações colocadas em ordem decrescente dos potenciais de semi-células estão na mesma ordem da Tabela 12-I, organizada de acôrdo com os resultados da experiência.

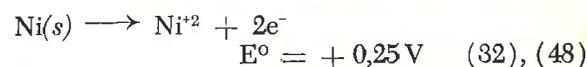
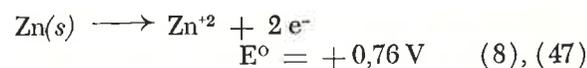
EXERCÍCIO 12-3

No Exercício 12-2, você colocou a semi-reação Ni-Ni⁺² na Tabela 12-I. Compare a colocação com o potencial dado na Tabela 12-II à semi-célula dessa semi-reação.

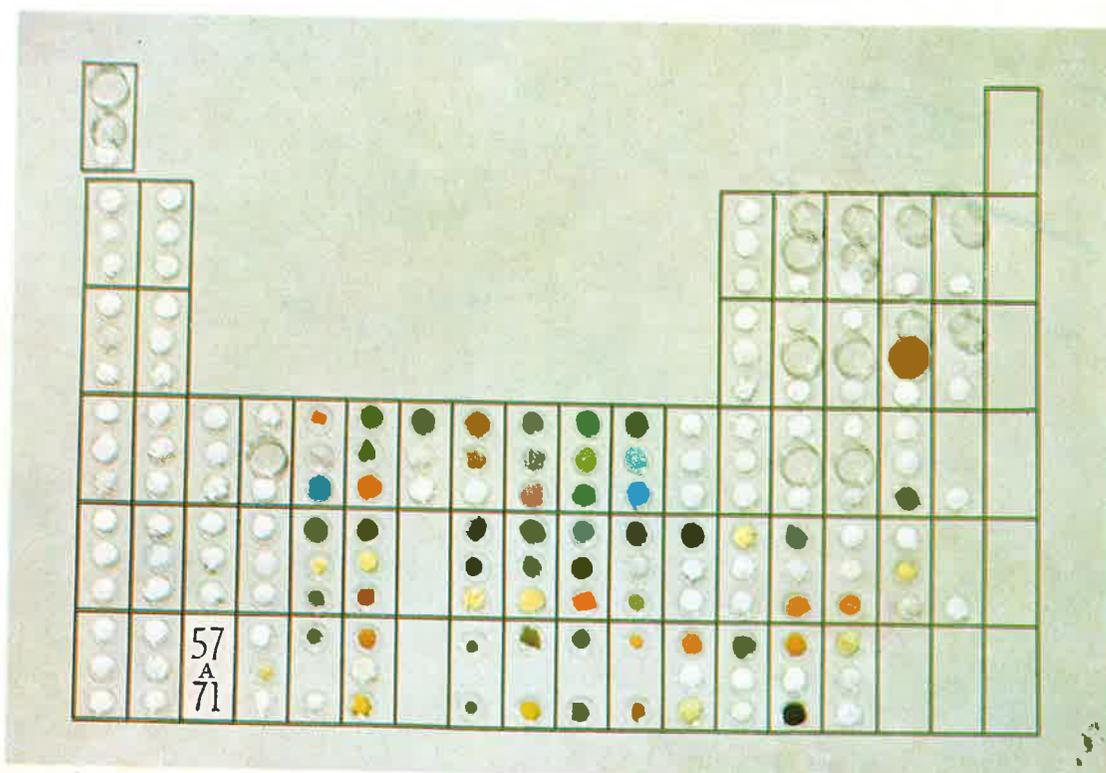
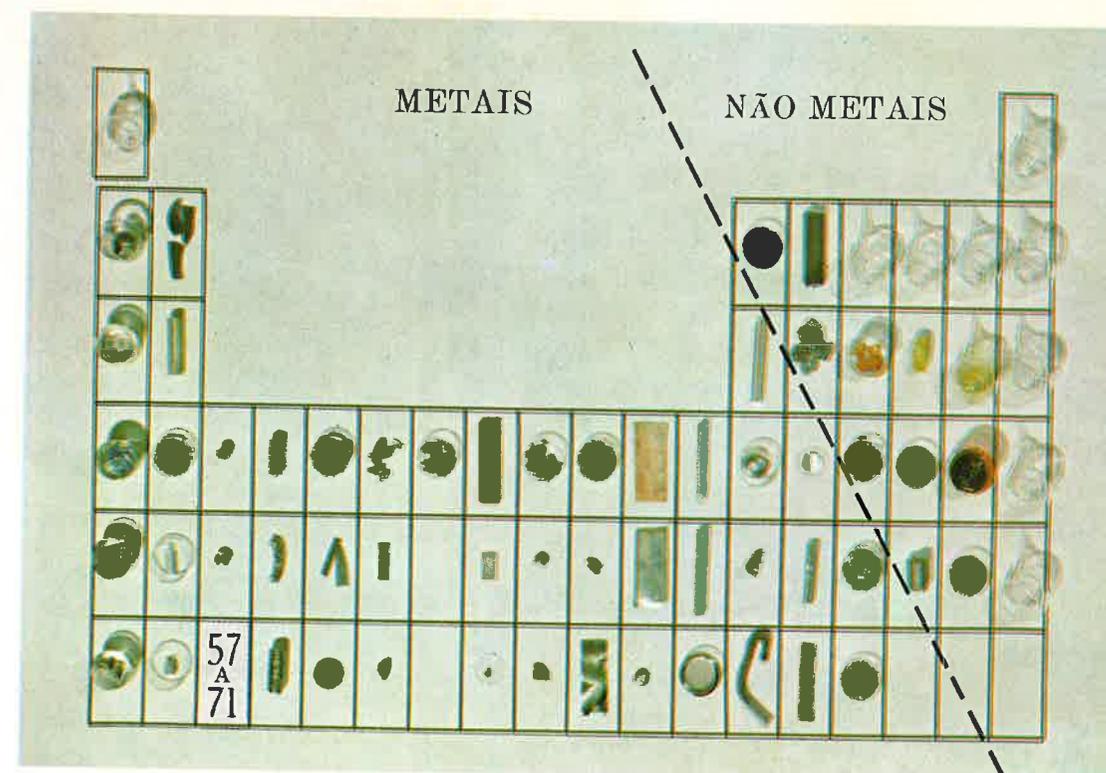
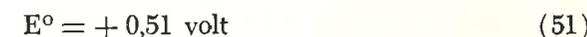
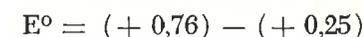
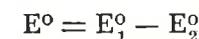
Outra maneira de verificar a utilidade da Tabela 12-II é comparar suas previsões de voltagem com uma voltagem que tenha sido medida. Por exemplo, obtivemos um valor de aproximadamente 0,5 V para uma célula baseada na reação (46):



Essa célula envolve as duas seguintes semi-reações:



Pelos valores de E° , concluímos que a semi-reação Zn-Zn⁺² tem maior tendência a libertar elétrons. Portanto, ela tenderá a transferi-los para o níquel, forçando a semi-reação (48) a processar-se no sentido inverso. A reação reduzida será obtida *subtraindo-se* a semi-reação (48) da (47):



PRANCHA I. (Acima) os elementos na tabela periódica. (Abaixo) Os compostos na tabela periódica.

ÓXIDOS
CLORETOS
ALGUNS EXEMPLOS
DE OUTROS TIPOS
DE COMPOSTOS

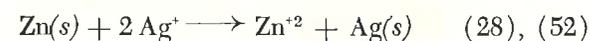
$10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} M$



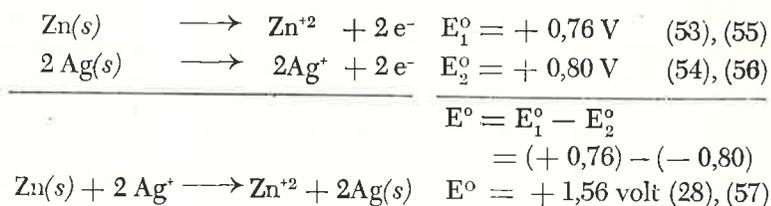
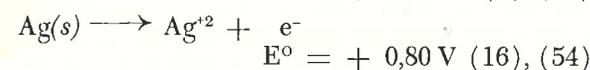
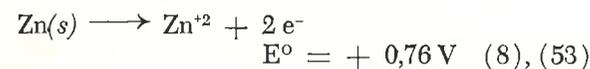
ALARANJADO IV
 ALARANJADO DE METILA
 VERMELHO DE METILA
 AZUL DE BROMOTIMOL
 FENOLFTALEINA
 AMARELO DE ALIZARINA R
 ÍNDIGO CARMIM

PRANCHA II. As cores de alguns indicadores ácido-base em função da concentração dos íons hidrogênio.

A Tabela 12-II prediz que, nessa célula, o zinco metálico vai se dissolver, o níquel metálico se depositará, e a voltagem da célula será + 0,51 V. Isto é exatamente o que ocorre! Outra previsão! Estudamos também a célula baseada na reação (52):

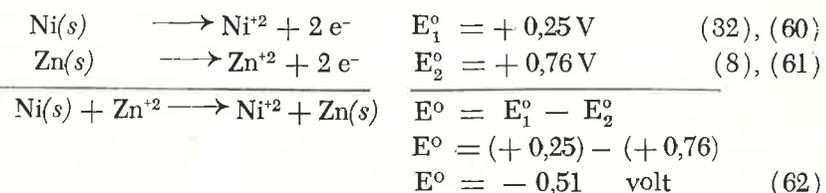


As semi-reações são:



Neste caso também, novamente nossas conclusões concordam com a experiência. Nessa célula, o metal zinco se dissolve e precipita-se prata metálica. A voltagem é, de fato, próxima de 1,5 V. Finalmente, a experiência mostra que 1 mol de zinco reage com 2 moles do íon prata, conforme vimos ser necessário para a exata compensação de elétrons.

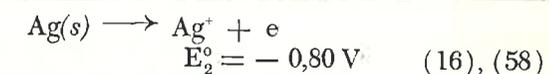
Note que não multiplicamos por dois o valor de E_2° na semi-reação (54) para obter (57). A voltagem de uma semi-reação não depende do número de moles considerados. Assim:



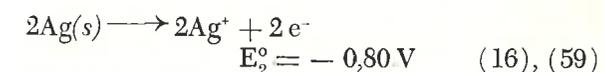
Nossa hipótese a respeito das reações que se passam nessa célula nos leva à reação inversa da (51) e a uma voltagem igual em valor absoluto, mas de sinal contrário.

A voltagem negativa (-0,51 V) significa que o equilíbrio, nessa reação, favorece os reagentes, e não os produtos. Obtemos as mesmas previsões que antes — como a voltagem é

Pelos potenciais de semi-célula, concluímos que a semi-reação $\text{Zn}-\text{Zn}^{+2}$ tem maior tendência a libertar elétrons. Ela tenderá a transferir um elétron para o íon prata, forçando (54) no sentido inverso. Portanto, obtemos a reação reduzida subtraindo (54) de (53). Mas lembre-se que esta subtração não pode resultar em perda ou ganho de elétrons. Se há dois elétrons perdidos para cada átomo de zinco oxidado em (53), precisamos multiplicar por dois a semi-reação (54) para que dois elétrons sejam consumidos:



como também



Você talvez se pergunte o que aconteceria se admitíssemos que uma dessas duas células funcionasse com a reação inversa. Considere uma célula baseada na oxidação do níquel e redução do zinco:

negativa, a reação tenderá a se processar no sentido inverso — dissolvendo o metal zinco e precipitando o metal níquel. Somente se a célula for ligada em oposição a outra de voltagem maior do que 0,51 V (como foi feito na experiência representada na Fig. 12-6), é que a reação se dará no sentido em que foi escrita (consumindo níquel e precipitando zinco).

12 - 2.2 Previsão de Reações a Partir da Tabela 12-II

As idéias desenvolvidas para reações que se processam em células eletroquímicas são aplicáveis também a reações que ocorrem em um béquer. Por isso os químicos usam potenciais de semi-células para prever quais reações químicas ocorrem espontaneamente.

Se um químico deseja saber se o zinco pode ser oxidado quando colocado em contacto com uma solução de sulfato de níquel, deve consultar os valores de E° . O potencial da semi-célula Zn-Zn²⁺, +0,76 V, é maior do que o potencial para Ni-Ni²⁺, que é +0,25 V. A diferença, +0,51 V, é positiva, indicando que o zinco tem maior tendência a perder elétrons do que o níquel. Portanto, o zinco pode transferir elétrons para Ni²⁺. O químico prediz: o zinco reagirá com Ni²⁺, sendo oxidado, e o níquel será reduzido.

UM EXEMPLO: COBRE E PRATA

Suponha que queiramos saber se a prata será oxidada quando imersa em sulfato de cobre. O potencial de semi-célula para Ag-Ag⁺ é -0,80 V e para Cu-Cu²⁺ é -0,34 V. O primeiro valor, -0,80 V, é mais negativo do que o segundo, -0,34 V. A diferença é também negativa: -0,80 - (-0,34) = -0,46 V. Este resultado negativo mostra que Ag-Ag⁺ tem menos tendência para perder elétrons do que Cu-Cu²⁺. A reação não tenderá ocorrer espontaneamente. A prata não será oxidada de modo apreciável em contacto com o sulfato de cobre.

EXERCÍCIO 12-4

Use os valores de E° para dizer se o metal cobalto tenderá a se dissolver: a) em solução 1 M de ácido, H⁺; b) em solução 1 M de sulfato de zinco (reagindo com Zn²⁺).

GENERALIZAÇÃO SOBRE AS PREVISÕES COM E°

Podemos agora fazer uma generalização sobre o uso da Tabela 12-II. As substâncias à esquerda, nessa Tabela, reagem perdendo elétrons. As substâncias à direita reagem ganhando elétrons. Tiramos as seguintes conclusões:

1. Toda reação de oxi-redução deve envolver uma substância da coluna à esquerda da Tabela 12-II (algo que possa ser oxidado) e uma substância da coluna à direita (algo que possa ser reduzido).
2. Qualquer substância da coluna à esquerda tende a reagir espontaneamente com qualquer substância da coluna à direita que esteja abaixo dela na Tabela.

Aplicando estas regras, faríamos a seguinte previsão: o metal cobre poderia ser oxidado a Cu²⁺ por Br₂(l) ou MnO₄(s), mas não por Ni²⁺ ou Zn²⁺. Certamente o cobre metálico não poderia ser oxidado nem pelo metal zinco nem pelo metal níquel porque nenhum dos dois pode aceitar elétrons e sofrer redução (pelo menos de acordo com o que a Tabela 12-II nos informa).

EXERCÍCIO 12-5

Use a Tabela 12-II para decidir quais das seguintes substâncias tendem a oxidar o íon brometo, Br⁻: Cl₂(g), H⁺, Ni²⁺, MnO₄⁻.

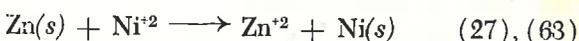
EXERCÍCIO 12-6

Use a Tabela 12-II para decidir quais das seguintes substâncias tendem a reduzir Br₂(l): Cl⁻, H₂(g), Ni(s), Mn²⁺.

AS PREVISÕES E O EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES

Todas as nossas previsões se basearam em valores de E° aplicáveis às condições padrões. Entretanto, muitas vezes desejamos processar uma reação em outras condições. Nesses casos, nossas previsões devem ser ajustadas levando-se em consideração o Princípio de Le Chatelier.

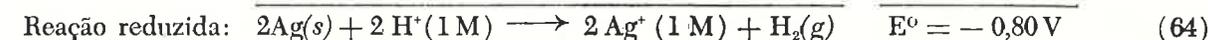
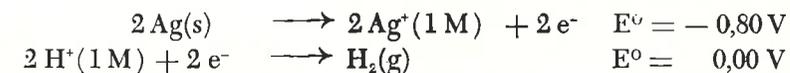
Por exemplo, comparando os valores de E° , previmos que o zinco se dissolveria em sulfato de níquel. Os valores de E° mostram que o metal zinco se dissolverá se os íons zinco e níquel estiverem ambos à concentração 1 M:



Entretanto, no nosso caso, não há íon zinco. Como isso afeta nossa previsão? Pelo princípio

de Le Chatelier a remoção de Zn²⁺ tende a deslocar o equilíbrio para os produtos. Portanto, removendo-se Zn²⁺ aumenta-se a tendência para processar-se a reação (63). Nossa previsão anterior é ainda válida.

Entretanto, não será sempre esse o caso. Considere a questão: "O metal prata se dissolverá em H⁺ 1 M"? De acordo com a Tabela 12-II, temos:

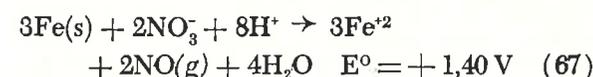
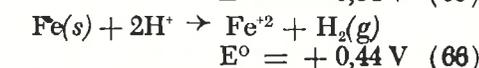
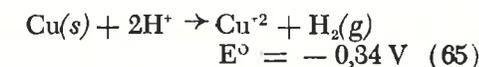


A voltagem negativa indica que o estado de equilíbrio favorece os reagentes mais do que os produtos, na reação escrita da maneira acima. Para as condições padrões, a reação não tenderá a ocorrer espontaneamente. Entretanto, se colocarmos Ag(s) em H⁺ 1 M, a concentração de Ag⁺ não será 1 M e sim zero. Pelo princípio de Le Chatelier, isto aumenta a tendência para formar os produtos, em oposição a nossa previsão de que a reação não ocorreria espontaneamente. Um pouco de prata se dissolverá, embora em quantidade diminuta, porque o metal prata liberta elétrons com muita relutância, em comparação com H₂. Na realidade a quantidade é tão pequena, que não se forma precipitado de cloreto de prata, embora esse composto tenha solubilidade muito baixa.

Pode-se verificar, experimentalmente, que alguma prata se dissolve formando Ag⁺, acrescentando-se um pouco de KI à solução. O iodeto de prata tem solubilidade ainda mais baixa do que o cloreto de prata. A experiência mostra que a quantidade de prata que se dissolve é suficiente para produzir um precipitado visível de AgI, mas não de AgCl. Isto coloca a concentração do íon Ag⁺ abaixo de 10⁻¹⁰ M, mas acima de 10⁻¹⁷ M. Cada uma dessas concentrações é tão baixa que podemos considerar aplicável, nesse caso também, a previsão feita para o estado padrão: o metal prata não se dissolve apreciavelmente em HCl 1 M. Em geral, a questão de saber se uma previsão baseada no estado padrão se aplicará a outras condições depende do valor de E° . Se E° para a reação total for de apenas 1 ou 2 décimos de volt (positivo ou negativo), nesse caso, desvios das condições padrões podem invalidar previsões que não levem em consideração esses desvios.

12 - 2.3 Podemos Confiar nas Previsões?

Há mais uma limitação para as previsões baseadas nos valores de E° . Para compreendê-las vamos considerar as três reações:



Os três valores de E° são facilmente calculados a partir de potenciais de semi-célula. Então, podemos prever com confiança que a reação (65) não ocorrerá de maneira apreciável se colocarmos cobre sólido em ácido diluído. O valor negativo de E° (-0,34 V) indica que o equilíbrio favorece acentuadamente os reagentes e não os produtos.

Além disso, podemos prever que as reações (66) e (67) poderiam ocorrer. Os valores positivos de E° (+0,44 e +1,40 V) mostram que nessas reações o equilíbrio favorece muito os produtos. Novamente as experiências são corroboradas: se um pedaço de ferro for imerso em ácido diluído, aparecerão bolhas de hidrogênio. A reação (66) realmente ocorre. Se um pedaço de ferro for imerso em solução 1 M de ácido nítrico, poderão aparecer bolhas de hidrogênio, mas não se forma o gás óxido nítrico, NO. A reação (67) entre o ferro e o íon nitrato não se dá imediatamente: a velocidade da reação é extremamente baixa, o que não poderia ser previsto pelo valor de E° .

Tudo isso mostra que as previsões sobre equilíbrio baseadas nos valores de E° não tornam todas as experiências desnecessárias. Essas previsões não permitem antecipar, de modo algum, se uma reação será muito lenta ou muito rápida. É preciso realizar experiências para saber a velocidade da reação. Entretanto, os valores de E° fornecem uma orientação definida e segura a respeito do estado de equilíbrio, tornando, assim muitas experiências desnecessárias. Não

há necessidade de realizar um grande número de reações antecipadamente destinadas ao fracasso, por considerações de equilíbrio.

12-2.4 E^o e os Fatores que Determinam o Equilíbrio

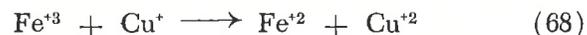
Vemos que E^o fornece base para prever o estado de equilíbrio. No Capítulo 9 e nos subsequentes, o equilíbrio foi tratado em termos de duas tendências opostas — para a energia mínima e para a máxima desordem. Qual a relação entre E^o e essas duas tendências?

Considere duas reações para as quais E^o indica que os produtos são favorecidos, uma sendo exotérmica e a outra endotérmica. Para a primeira, quando os reagentes são misturados, eles são impelidos para o estado de equilíbrio de acordo com a tendência para a energia mínima. Agora considere a reação endotérmica para a qual E^o indica que o equilíbrio favorece os produtos. Neste caso, quando os reagentes são misturados, eles se aproximam do equilíbrio *contra* a tendência para a energia mínima (porque há absorção de calor). Essa reação é conduzida pela tendência à máxima desordem.

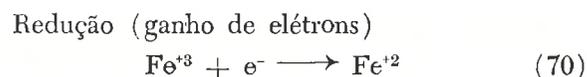
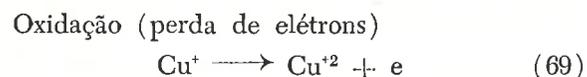
Resumindo: E^o mede quantitativamente a diferença entre a tendência à energia mínima e a tendência à máxima desordem, nas condições do estado padrão.

12-2.5 Números de Oxidação — Um Processo para Contabilizar Elétrons

A reação entre o íon férrico, Fe³⁺, e o íon cuproso, Cu⁺, para produzir o íon ferroso, Fe²⁺, e o íon cúprico, Cu²⁺, é simplesmente uma reação de oxi-redução:

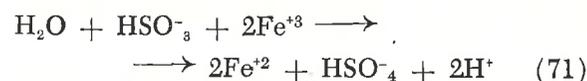


Ela pode ser facilmente separada em duas semi-reações que mostram a transferência de elétrons:



Devido a presença do íon Cu⁺, o íon férrico é reduzido. Os químicos dizem que o íon Cu⁺ funciona, nessa reação, como um *agente redutor* — o íon Cu⁺ é o “agente” que causou a redução do íon férrico. Ao mesmo tempo, Cu⁺ é oxidado por causa da presença do íon férrico. Portanto, nessa reação, Fe³⁺ é chamado *agente oxidante*.

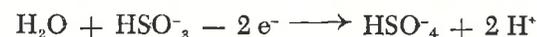
Outra reação pela qual o íon férrico pode ser reduzido envolve o íon bissulfito, HSO₃⁻. A equação balanceada é:



Aqui também a semi-reação (70) descreve o que acontece com o íon férrico:



Como os dois íons férricos ganham dois elétrons na semi-reação (72), os outros constituintes na equação (71) devem libertar dois elétrons. Pode-se obter a outra semi-reação subtraindo (72) de (71), o que leva a:



ou



A combinação de H₂O e HSO₃⁻ atua como um agente redutor em relação a Fe³⁺. Como as soluções aquosas de Fe³⁺ são bastante estáveis, HSO₃⁻ é considerado como o verdadeiro agente redutor.

A semi-reação (73) difere das outras até agora consideradas. Não se trata da mesma situação simples na qual um único átomo é oxidado, libertando elétrons, ou reduzido, recebendo elétrons. Aqui um íon complexo, HSO₃⁻, fornece elétrons a Fe³⁺ num processo complicado, no qual um átomo de oxigênio é transferido de H₂O para HSO₃⁻, formando-se HSO₄⁻ e dois íons hidrogênio. Não podemos atribuir a perda do elétron a um determinado átomo. Nesta situação, é conveniente ter um sistema de contabilizar os elétrons de maneira a não esquecer nenhum. Esse processo consiste em atribuir números de oxidação.

Como não sabemos a localização dos elétrons em uma molécula do tipo HSO₃⁻, *admitimos* que o átomo de hidrogênio tem carga +1, que cada átomo de oxigênio tem carga -2 e que o átomo de enxofre tem todos os outros elétrons da molécula. Evidentemente, se as cargas de todos os átomos de HSO₃⁻ forem somadas, deve-se obter -1, que é a carga molecular. Como há três átomos de oxigênio em HSO₃⁻, tem-se:

(*) O íon HSO₃⁻ é também chamado hidrogeno-sulfito.

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{hidrogênio} \end{array} \right) + 3 \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{oxigênio} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{c} \text{carga} \\ \text{molecular} \end{array} \right) \\ (+1) &+ 3(-2) + \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= (-1) \\ \text{admitida} &+ 3 \text{ admitida} \\ \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= (+4) \end{aligned}$$

Esta carga fictícia é chamada *número de oxidação* do enxofre:

$$\begin{aligned} \text{Número de oxidação do enxofre} &= \\ &= +4 \text{ em HSO}_3^- \quad (74) \end{aligned}$$

O mesmo processo pode ser aplicado a HSO₄⁻. Admitindo também que o hidrogênio tem carga +1 e cada um dos quatro átomos de oxigênio tem carga -2, calculamos uma carga fictícia para o átomo de enxofre, +6:

$$\begin{aligned} \text{Número de oxidação do enxofre} &= \\ &= +6 \text{ em HSO}_4^- \quad (75) \end{aligned}$$

De acordo com a contabilidade dos números de oxidação, os dois elétrons libertados na semi-reação HSO₃⁻ — HSO₄⁻ (73) estão associados com a variação no número de oxidação do enxofre, de +4 para +6.

Esse esquema arbitrário de atribuir números de oxidação pode ser muito útil, desde que não esqueçamos que o número de oxidação representa uma carga *fictícia*. Podemos compreender sua utilidade considerando a reação relacionada com a oxidação de HSO₃⁻.

O enxofre forma dois óxidos: SO₂ (que é um gás nas condições normais) e SO₃ (um líquido que ferve a 44,8°C). Sob condições adequadas, SO₂ reage com oxigênio, formando SO₃:



E' esta uma reação de oxi-redução? — De um ponto de vista histórico, certamente sim, pois o termo “oxidação”, a princípio, referia-se especificamente a reações com oxigênio. Entretanto, nosso esquema de transferência de elétrons não nos ajuda a decidir. Existe na reação (76) alguma evidência sobre ganho ou perda de elétrons? Num caso duvidoso como esse, o esquema do número de oxidação fornece uma resposta. Aplicando as mesmas hipóteses usadas ao estu-

dar a semi-reação HSO₃⁻ — HSO₄⁻, podemos calcular os números de oxidação do enxofre em SO₂ e SO₃.

Em SO₂:

$$\begin{aligned} 2 \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{oxigênio} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{c} \text{carga} \\ \text{mole-} \\ \text{cular} \end{array} \right) \\ 2(-2) + \left(\begin{array}{c} \text{número de} \\ \text{oxidação do} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= (0) \\ \text{admitida} & \end{aligned}$$

$$\text{Número de oxidação do enxofre} = +4 \text{ em SO}_2 \quad (77)$$

Em SO₃:

$$\begin{aligned} 3 \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{oxigênio} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{carga do} \\ \text{átomo de} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{c} \text{carga} \\ \text{mole-} \\ \text{cular} \end{array} \right) \\ 3(-2) + \left(\begin{array}{c} \text{número de} \\ \text{oxidação do} \\ \text{enxofre} \end{array} \right) &= (0) \\ \text{admitida} & \end{aligned}$$

$$\text{Número de oxidação do enxofre} = +6 \text{ em SO}_3 \quad (78)$$

Assim, na reação (76), o átomo de enxofre muda o número de oxidação de +4 para +6, exatamente como na semi-reação HSO₃⁻ — HSO₄⁻. O número de oxidação dá base para relacionar a modificação SO₂ — SO₃ com a oxidação de HSO₃⁻ para formar HSO₄⁻. Os dois casos são considerados como exemplos de oxidação.

As reações de oxi-redução em soluções aquosas são convenientemente tratadas em termos de semi-reações que mostram a transferência de elétrons. Sob condições mais gerais (estado gasoso, outros solventes, etc.) é mais conve-

niente tratar as reações de oxi-redução em termos de números de oxidação, baseados no esquema arbitrário de atribuir carga +1 a um átomo de hidrogênio ligado a outra espécie de átomo, e carga -2 a um átomo de oxigênio ligado a átomos de outra espécie. Portanto, de uma maneira geral, uma reação de oxi-redução é uma reação em que os números de oxidação mudam.

EXERCÍCIO 12-7

As reações pelas quais SO_2 e SO_3 se dissolvem em água não são consideradas de oxi-redução:

12-3 BALANÇO DE REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Uma reação só está escrita adequadamente quando exprime certas leis de conservação. Uma reação química não destrói nem produz átomos. Portanto, deve haver o mesmo número e tipos de átomos tanto entre os reagentes como entre os produtos. Uma reação química também não destrói nem produz carga elétrica e por conseguinte, a soma das cargas que aparecem nas espécies reagentes deve ser igual à soma das cargas que aparecem nos produtos. O processo pelo qual escrevemos uma equação química corretamente, de forma que essas duas leis de conservação sejam respeitadas, é chamado *balancear* a reação química.*

As reações de oxi-redução devem ser balanceadas se quisermos fazer previsões corretas. Do mesmo modo que, para ir de São Paulo a Brasília, podem ser escolhidos vários caminhos, há muitas maneiras de atingir-se o objetivo desejado. O melhor caminho depende, até certo ponto, da preferência do viajante. Discutiremos duas possibilidades de balancear reações de oxi-redução: primeiro usando semi-reações e, depois, usando números de oxidação.

12-3.1 O Uso de Semi-Reações para Balancear Reações de Oxi-Redução

Suponha que desejamos descrever por meio de uma equação o que acontece quando lítio metá-

(*) Alguns químicos preferem dizer: *balancear a equação da reação*.



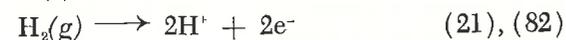
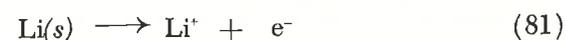
Convença-se de que nenhum dos átomos em (79) ou (80) muda de número de oxidação.

EXERCÍCIO 12-8

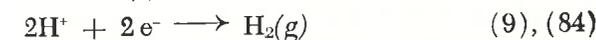
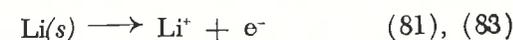
Na reação (76), o número de oxidação do enxôfre varia de +4 para +6. De acordo com isto, são liberados dois elétrons para cada átomo de enxôfre oxidado. Mostre que esses elétrons são ganhos pelo oxigênio, admitindo-se que o oxigênio tem número de oxidação zero em O_2 .

lico puro é acrescentado a uma solução de HCl 1 M. Nossa primeira etapa será decidir que produtos serão obtidos. Isto só pode ser determinado pela experiência. Muitas vezes você já sabe, antecipadamente, o resultado da experiência. Outras vezes não, mas pode obtê-lo facilmente em algum livro de referência. Você mesmo precisa fazer a experiência ou basear-se em alguma hipótese.

Para o metal lítio em HCl 1 M, é observado que o metal se dissolve espontaneamente e um gás borbulha da solução. Escolhemos no Apêndice 9 as duas semi-reações (note que já estão "balanceadas" para carga e número de átomos):

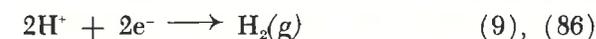
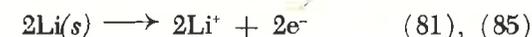


Essas duas semi-reações indicam produção de elétrons. Mas sabemos que, para cada elétron produzido, deve haver um consumido, portanto, uma das equações deve ser invertida. A experiência mostra que deve ser a segunda, porque há desprendimento de gás hidrogênio. A primeira equação está corretamente escrita — o metal lítio se dissolve transformando-se em íons. Portanto:



Agora essas equações exprimem corretamente os fatos observados e devem ser convenientemente combinadas. O primeiro passo é fazê-las

indicar o mesmo número de elétrons produzidos e consumidos. "Balanceamos os elétrons"; para isso, devemos multiplicar a primeira equação por dois:

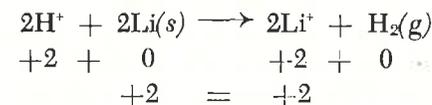


A seguir, somamos as duas para obter a equação reduzida:



Note que os elétrons se cancelam. Tomamos cuidado para que isso aconteça, porque sabemos que os elétrons não são consumidos nem produzidos na reação total.

Finalmente, verifiquemos a conservação da carga:

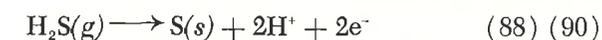


Consideremos um caso mais complexo: vamos escrever a equação da reação que ocorre quando o gás sulfeto de hidrogênio, H_2S , é introduzido numa solução acidificada de permanganato de

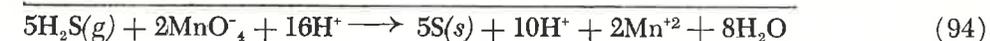
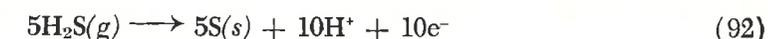
potássio, KMnO_4 . Ao fazermos isso, observamos que a cor púrpura do íon MnO_4^- desaparece e que a mistura resultante é turva (partículas de enxôfre). No Apêndice 9 encontramos as duas semi-reações:



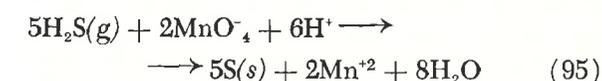
Como sabemos que se forma enxôfre, usaremos a equação (88) como está escrita. O MnO_4^- , de cor púrpura, contudo, está se transformando em Mn^{+2} , incolor e por isso escreveremos a equação (89) invertida



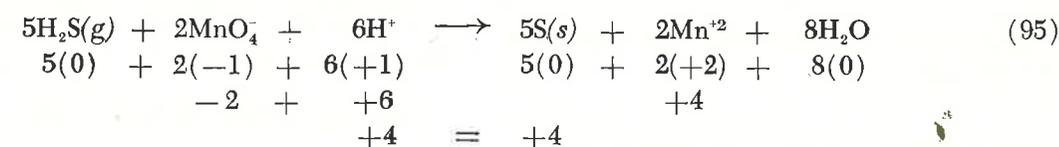
O passo seguinte é balancear os elétrons, mas desta vez, será um pouco mais difícil. Se multiplicarmos a equação (90) por 5 e a equação (91) por 2, haverá 10 elétrons em cada caso. Isto nada mais é que achar o mínimo múltiplo comum*:



Os elétrons se cancelam. Os átomos e cargas estão adequadamente balanceados, mas há ainda um problema: há íons H^+ tanto entre os reagentes quanto entre os produtos. Cancelando o excesso, obtemos a reação balanceada final:

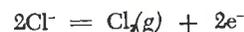


Verifiquemos as cargas elétricas:

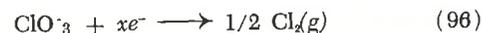


12 - 3.2 Balanceando Semi-Reações

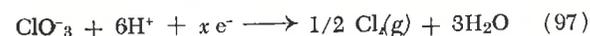
Quando se acrescenta solução de clorato de potássio, KClO_3 , a ácido clorídrico, desprende-se gás cloro. No Apêndice 9, encontramos a semi-reação



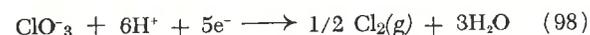
Mas não encontramos uma equação que envolva ClO_3^- . Podemos admitir que ClO_3^- está aceitando elétrons transformando-se em cloro. Vamos escrever uma semi-reação parcial indicando um número desconhecido de elétrons e conservando apenas os átomos de cloro:



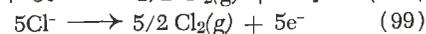
Notamos experimentalmente que em solução ácida, o oxigênio dos agentes oxidantes como MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ acaba formando água e que H^+ é consumido. Vamos incluir essa informação, acrescentando 6H^+ aos reagentes e $3\text{H}_2\text{O}$ aos produtos:



Finalmente, temos que lembrar a conservação da carga. Como os produtos são moléculas neutras, x deverá ser 5 a fim de que a carga total dos reagentes seja zero. A semi-reação fica:



Agora podemos voltar à equação da reação que observamos. O mínimo múltiplo comum entre 1 e 5 é 5. Escrevendo as semi-reações de modo a envolverem 5 elétrons e depois as somando, obtemos:



Demonstre que os átomos e cargas são conservados.

12 - 3.3 O Uso do Número de Oxidação para Balancear Reações de Oxi-Redução

Já introduzimos os números de oxidação como um artifício para atribuir uma carga fictícia a um átomo ou uma molécula. De acordo com esse esquema, as reações de oxi-redução envolvem variações dos números de oxidação. Considerações sobre a conservação da carga revelam que deve haver uma compensação entre as variações dos números de oxidação. Conseqüentemente, os números de oxidação, tanto quanto as semi-reações, fornecem uma base para balancear equações.

COMO ATRIBUIR NÚMERO DE OXIDAÇÃO

Por enquanto, limitar-nos-emos a moléculas que contenham hidrogênio e/ou oxigênio jun-

tamente com o elemento ao qual desejamos atribuir um número de oxidação. Utilizaremos as seguintes regras:

- 1) O número de oxidação de um íon monoatômico é igual à carga do íon.
- 2) O número de oxidação de qualquer substância no estado elementar é zero.
- 3) O número de oxidação do hidrogênio é considerado como sendo +1 (exceto em H_2 , que é o estado elementar).
- 4) O número de oxidação do oxigênio é considerado como sendo -2 (exceto em O_2 ; em ozônio, O_3 , e nos peróxidos).
- 5) Os outros números de oxidação são escolhidos de maneira a tornar a soma dos números de oxidação igual à carga da molécula.
- 6) As reações ocorrem de modo que a variação total dos números de oxidação é nula. (Esta última regra é, na realidade, um resultado da conservação da carga).

Não se preocupe com as excessões mencionadas entre parêntesis nas regras 3 e 4. Você se levará em consideração mais tarde quando estudar substâncias que as contêm.

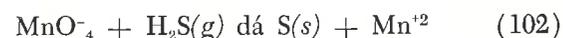
EXERCÍCIO 12-9

Mostre que o número de oxidação do nitrogênio tanto em NO_2^- como em N_2O_5 é +5.

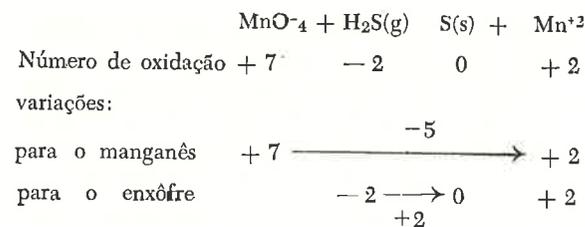
BALANÇO DE REAÇÕES

Como sempre, a primeira providência para o balanço de uma reação é decidir quais são os produtos. A experiência fornece a resposta. Vejamos, novamente, um dos exemplos já considerado quando fizemos o balanceamento de reações pelo método das semi-reações. Para esses exemplos já sabemos quais os produtos.

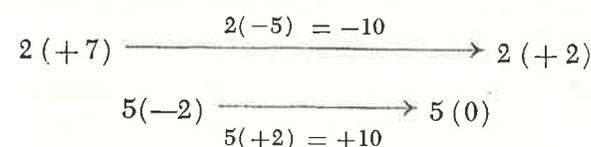
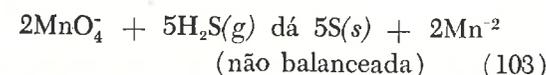
No segundo exemplo da Seção 12-3.1, vimos que o gás H_2S reage com MnO_4^- , dando enxôfre sólido e Mn^{+2} :



Em primeiro lugar, atribuímos números de oxidação a cada elemento, usando as regras mencionadas. Temos:



Se o aumento do número de oxidação do enxôfre deve ser igual ao decréscimo no manganês, então 5 átomos de enxôfre devem reagir com 2 átomos de manganês:



Agora, vamos assegurar a conservação dos átomos de oxigênio. Há 8 átomos de oxigênio à esquerda em (103); portanto, devemos acrescentar à direita 8 moléculas de H_2O (a reação

12 - 4 ELETRÓLISE

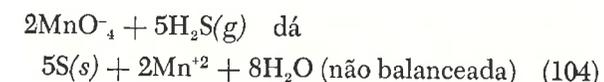
Até aqui, consideramos reações que se processam espontaneamente. Mas podemos aplicar as mesmas idéias e a mesma nomenclatura a reações forçadas a se processarem, contra sua tendência natural, por meio de uma corrente elétrica que fornece energia ao sistema. Esse processo é chamado "eletrolise" ou "separação pela eletricidade".

Já tratamos da eletrolise — muitas vezes discutimos ou medimos a condutividade elétrica da solução de um eletrólito.

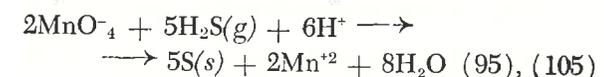
Para compreender isso, consideremos o que ocorre quando fazemos passar carga elétrica através de uma solução aquosa de iodeto de hidrogênio.

Uma propriedade característica das soluções iônicas é a condutividade elétrica, da mesma maneira que ela é uma característica dos metais, embora o mecanismo da condução da carga seja diferente. Acreditamos que a carga elétrica move-se através de um fio metálico pelo deslocamento de elétrons.

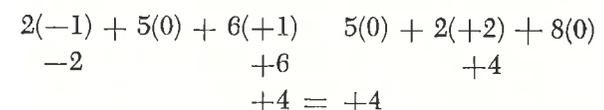
ocorre em solução aquosa, havendo, portanto, H_2O em abundância).



Asseguremos agora a conservação dos átomos de hidrogênio. À esquerda, há 10 átomos de hidrogênio (em $5\text{H}_2\text{S}$) e, à direita, 16 (em $8\text{H}_2\text{O}$). Nas soluções aquosas (neutras ou ácidas), admitimos que os 6 átomos necessários à esquerda são fornecidos por H^+ :



A equação agora está balanceada, mas a experiência manda que se faça *sempre* uma verificação baseada na conservação da carga:



Está claro que o método do número de oxidação dá a mesma equação balanceada que o método das semi-reações.

Estes circulam através do fio sem modificar quimicamente o metal. Ao contrário, o movimento de carga elétrica através da solução aquosa de um eletrólito produz modificações químicas significativas.

A Fig. 12-7 mostra, à direita, o comportamento de uma solução aquosa de iodeto de hidrogênio durante a condução. As duas barras de carbono estão ligadas por fios condutores aos terminais de uma bateria de 2 V. Os elétrons deixam a bateria através da barra de carbono da esquerda e penetram na solução. O mesmo número de elétrons deixa a solução através da barra de carbono da direita e volta à bateria. O íon hidrogênio, H^+ , tem a propriedade de aceitar um elétron no eletrodo da esquerda, onde há elétrons em excesso. O íon H^+ é modificado quimicamente transformando-se em um átomo neutro. Um íon iodeto, I^- , tem um elétron em excesso que pode ser libertado no eletrodo da direita, onde há deficiência de elétrons. O íon I^- transforma-se quimicamente em um átomo

neutro. O resultado total dessas duas ocorrências é o processo que chamamos *eletrólise*.

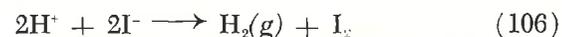
Façamos um resumo do processo durante o movimento de um elétron através de todo o circuito, como está indicado na Fig. 12-7, à esquerda.

- (1) Um elétron deixa a barra de carbono da direita; um outro elétron aparece na barra da esquerda.
- (2) Um íon $H^+(aq)$ e um íon $I^-(aq)$ desaparecem; formam-se um átomo H e um átomo I.
- (3) À medida que esse processo continua, os íons H^+ , à esquerda na solução, tendem a ser consumidos, o mesmo ocorrendo com os íons I^- à direita na solução. Como apenas íons positivos são consumidos à esquerda, os íons negativos remanescentes são eletricamente repelidos dessa região e atraídos para a região da direita onde íons positivos são abundantes. Nessa região, os íons negativos são consumidos de maneira que os íons positivos remanescentes são repelidos e atraídos para a esquerda, onde há grande quantidade de íons negativos. Os íons iodo, I^- , movem-se da esquerda para a direita através da solução, transportando carga

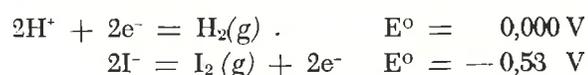
negativa. Ao mesmo tempo, íons hidrogênio, H^+ , movem-se da direita para a esquerda através da solução, transportando carga positiva. Esta movimentação de íons através da solução, em sentidos opostos, explica a condutibilidade nas soluções aquosas.

- (4) A bateria realiza trabalho forçando a corrente a passar através da solução e produzindo transformações químicas que não ocorreriam espontaneamente.

A reação reduzida é:



A reação (106) não passa de uma reação de oxi-redução e pode ser facilmente desmembrada em duas semi-reações:



Reação total:

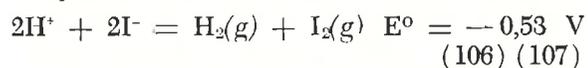
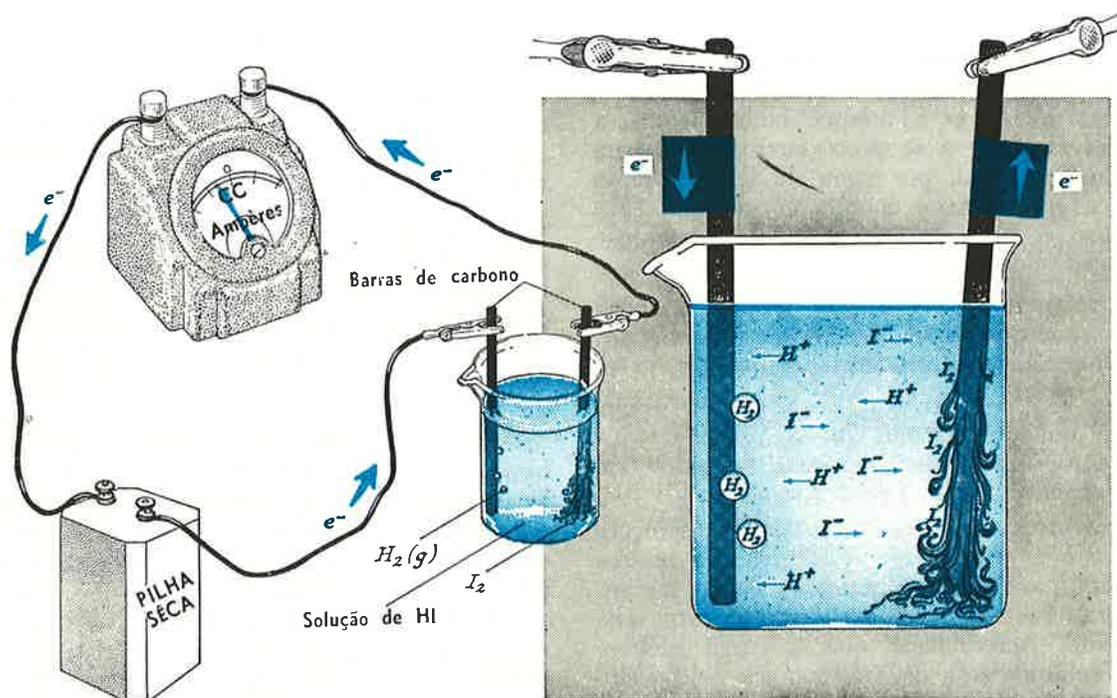


Fig. 12-7 — Esquema da condução eletrolítica.



O valor negativo $E^{\circ} = -0,53 \text{ V}$ nos diz que a reação não ocorrerá espontaneamente da maneira como está escrita. Essa voltagem informa-nos ainda, que a eletrólise só ocorrerá se colocarmos no circuito externo uma célula com voltagem superior a $-0,53 \text{ V}$, de maneira a se opor à voltagem gerada pela célula eletrolítica.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

1. Um método para obtenção de cobre metálico é deixar gotejar uma solução que contenha íons Cu^{+2} sobre um fragmento de ferro. Escreva as equações para as duas semi-reações admitindo que o ferro se transforma em Fe^{+2} . Indique em qual das semi-reações está havendo oxidação.
2. (a) Um átomo neutro se tornou positivamente carregado. Foi ele oxidado ou reduzido? Escreva uma equação geral, representando por M o átomo neutro.
(b) Um íon X^{-1} adquiriu uma carga -2 . Foi ele oxidado ou reduzido? Escreva uma equação geral.
3. O metal alumínio reage com soluções aquosas ácidas libertando gás hidrogênio. Escreva as duas semi-reações e a reação iônica reduzida.
4. Quando se coloca cobre em ácido nítrico concentrado, desprende-se um gás marrom em meio a um forte borbulhamento. O cobre desaparece e a solução, de incolor, passa a um azul esverdeado. O gás marrom é o dióxido de nitrogênio, NO_2 , e a cor da solução é devida à formação do íon cúprico, Cu^{+2} . Usando semi-reações do Apêndice 9, escreva a equação iônica reduzida para essa reação.
5. O metal níquel reage com íons cúpricos, Cu^{+2} , mas não com íons zinco, Zn^{+2} ; o metal magnésio reage com Zn^{+2} . Nas duas reações formam-se íons com carga $+2$. Use estes dados para ampliar a tabela de reações da pg. 298.
6. Em solução ácida, são verdadeiros os seguintes fatos: H_2S reage com oxigênio, dando H_2O e enxofre. H_2S não apresenta uma reação análoga com selênio e com

EXERCÍCIO 12-10

Usando os dados do Apêndice 9, avalie a voltagem mínima necessária para produzir a eletrólise de $HCl \text{ 1M}$, formando-se $H_2(g)$ e $O_2(g)$ à pressão de 1 atm. Mostre que com essa voltagem não haverá eletrólise produzindo $H_2(g)$ e $Cl_2(g)$.

telúrio. H_2Se reage com enxofre dando H_2S e selênio, mas não reage com telúrio. Coloque os hidretos da coluna VI, H_2O , H_2S , H_2Se , e H_2Te , em ordem decrescente de sua tendência de perder elétrons para formar os elementos O_2 , S, Se e Te.

7. Se você desejar dar novo banho de prata em uma colher, você a colocaria como catodo ou anodo em uma célula eletrolítica? Explique em termos de semi-reações. Quantos moles de elétrons são necessários para depositar 1,0 g de Ag?
8. A Fig. 12-5 mostra elétrons saindo de $Cu(s)$ e indo para $Ag(s)$. Verifica-se experimentalmente que as duas semi-células estão eletricamente neutras antes da corrente passar e assim permanecem enquanto a célula funciona. Explique isto.
9. Na eletrólise do brometo cúprico aquoso, $CuBr_2$, depositam-se 0,500 g de cobre em em um dos eletrodos. Quantas gramas de bromo são formadas no outro eletrodo? Escreva as semi-reações para o anodo e o catodo.

Resposta: 1,26 g de $Br_2(l)$.

10. Complete as equações abaixo, determine os potenciais das células correspondentes e decida se as reações podem ocorrer.
 - (a) $Zn + Ag^+ \longrightarrow$
 - (b) $Cu + Ag^+ \longrightarrow$
 - (c) $Sn + Fe^{+2} \longrightarrow$
 - (d) $Hg + H^+ \longrightarrow$
11. Para cada uma das equações abaixo,
 - (i) escreva as semi-reações
 - (ii) determine a reação reduzida
 - (iii) verifique se a reação pode ocorrer e justifique sua previsão

- (a) $Mg(s) + Sn^{+2} \longrightarrow$
 (b) $Mn(s) + Cs^+ \longrightarrow$
 (c) $Cu(s) + Cl_2(g) \longrightarrow$
 (d) $Zn(s) + Fe^{+2} \longrightarrow$
 (e) $Fe(s) + Fe^{+3} \longrightarrow$
12. A uma semi-célula padrão de hidrogênio, liga-se uma outra formada por uma barra de paládio mergulhada em solução 1M de $Pd(NO_3)_2$. A voltagem da célula é 0,99 V e o eletrodo de platina da semi-célula de hidrogênio é o anodo. Determine E^0 para a reação
 $Pd \longrightarrow Pd^{+2} + 2e^-$
13. Suponha que os químicos resolveram considerar zero o potencial da semi-célula
 $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$
 (a) Qual seria o valor de E^0 para
 $Na \longrightarrow Na^+ + e^-$
 (b) De quanto variaria o potencial para a reação
 $2Na + I_2 \longrightarrow 2Na^+ + 2I^-?$
14. O que acontecerá se mergulharmos um pedaço de cobre em uma solução que contenha íons Cr^{+3} ? Explique usando valores de E^0 .
15. O que aconteceria se uma colher de alumínio fosse usada para agitar uma solução de $Fe(NO_3)_2$? O que aconteceria se uma colher de ferro fosse usada para agitar uma solução de $AlCl_3$?
16. Pode uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ 1M ser guardada em um recipiente de níquel? Explique sua resposta.
17. Suponha que se acrescenta água aos dois béquers da Fig. 12-4, que contém sulfato de cobre. Que variação ocorrerá na voltagem de cada célula? Explique.
18. Determine os números de oxidação do carbono nos compostos: monóxido de carbono, CO; dióxido de carbono, CO_2 ; e diamante.
19. Determine o número de oxidação do urânio em cada um dos seguintes compostos conhecidos: UO_3 , U_3O_8 , U_2O_5 , UO_2 , UO , K_2UO_4 , $Mg_2U_2O_7$.
20. Usando semi-reações, dê uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações:
 (a) $H_2O_2 + I^- + H^+$
 dá $H_2O + I_2$
 (b) $Cr_2O_7^{+2} + Fe^{+2} + H^+$
 dá $Cr^{+3} + Fe^{+3} + H_2O$
 (c) $Cu + NO_3^- + H^+$
 dá $Cu^{+2} + NO + H_2O$
 (d) $MnO_4^- + Sn^{+2} + H^+$
 dá $Mn^{+2} + Sn^{+4} + H_2O$
21. Usando os números de oxidação, dê uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações:
 (a) $HBr + H_2SO_4$
 dá $SO_2 + Br_2 + H_2O$
 (b) $NO_3^- + Cl^- + H^+$
 dá $NO + Cl_2 + H_2O$
 (c) $Zn + NO_3^- + H^+$
 dá $Zn^{+2} + NO_2 + H_2O$
 (d) BrO^-
 dá $Br^- + BrO_3^-$
22. Use números de oxidação para balancear a reação entre o íon ferroso, Fe^{+2} e o íon permanganato, MnO_4^- , em solução ácida, produzindo o íon férrico, Fe^{+3} , e o íon manganoso, Mn^{+2} .
23. Mostre a arbitrariedade dos números de oxidação, balanceando a reação do Problema 22 tendo por hipótese que o número de oxidação do manganês em MnO_4^- é +2. Compare com o resultado obtido no Problema 22.
24. Para obter $Na(s)$ e $Cl_2(g)$, faz-se passar uma corrente elétrica através de $NaCl(l)$. O que faz a energia fornecida a essa reação?

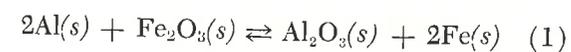
Cálculos Químicos

O químico céptico... tira conclusões a respeito das substâncias químicas... baseando-se principalmente na análise química quantitativa que... é a pedra de toque de tôdas as hipótese químicas.

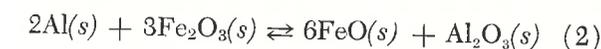
G. T. MORGAN, 1930

A Química é uma ciência quantitativa. Isto significa que o químico deseja saber mais do que o fato qualitativo que uma reação encerra. Ele deve responder a perguntas que começam por "Quanto...?" As quantidades podem ser expressas em gramas, volumes, concentrações, composição percentual e muitas outras unidades de uso corrente. Fundamentalmente, contudo, o entendimento da química exige relações quantitativas nas reações químicas balanceadas. *O estudo das relações quantitativas numa reação química recebe o nome de estequiometria.*

Os cálculos estequiométricos baseiam-se em duas hipóteses. Em primeiro lugar, *considera-se apenas uma reação única* na descrição das modificações químicas que ocorrem. Em segundo lugar, supõe-se que *a reação esteja completa*. Por exemplo, considere a questão: na seguinte reação quanto ferro é produzido por mol de Fe_2O_3 ao reagir com alumínio?



Baseamos os cálculos nas duas proposições acima, quer estejam declaradas ou não. Primeiramente, supomos ser essa a única reação que ocorre. Presume-se, por exemplo que a reação (2) não é importante.



Às vezes, tal suposição baseia-se na experiência, outras vezes não. Outrossim, presume-se que um mol de Fe_2O_3 reage *completamente* segundo a reação (1). No final, nenhuma parcela de Fe_2O_3 fica sem reagir, quer em virtude do equilíbrio, quer por causa das perdas mecânicas de alguma espécie, ou por ter-se adicionado quantidade insuficiente de alumínio. Na prática, estas condições são às vezes difíceis de serem obtidas.

Se, todavia, estas suposições forem válidas, os cálculos estequiométricos fornecerão uma base sólida para previsões quantitativas. É importante executar-se facilmente estes cálculos. Felizmente, todos eles podem ser feitos por um único padrão, baseado no conceito de mol.

13-1 MODELO PARA CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

A equação que representa uma reação química é expressa em termos de moléculas ou de moles

e contém a base para os cálculos estequiométricos. Entretanto, no laboratório, um químico

mede as quantidades em unidades tais como gramas e mililitros. O primeiro passo em qualquer cálculo quantitativo, portanto, consiste em converter as quantidades medidas em moles. A reação balanceada relaciona, em unidades molares, as quantidades de reagentes e de produtos. Finalmente, o resultado é expresso nas unidades desejadas (que podem não ser precisamente as unidades originais)

Representemos isto esquematicamente. Suponhamos que duas substâncias, A e B, se combi-

$$\text{Fase I.} \quad \begin{array}{l} \text{Quantidade de A em} \\ \text{unidade medidas} \end{array} \xrightarrow{\text{Converter em moles de A}} \frac{\text{Massa molecular de A}}{\text{Massa molecular de A}} \text{ Moles de A} \quad (3)$$

$$\text{Fase II.} \quad \begin{array}{l} \text{Moles de A} \end{array} \xrightarrow{\text{Converter em moles de B}} \frac{\text{Equação balanceada}}{\text{Equação balanceada}} \text{ Moles de B} \quad (4)$$

$$\text{Fase III.} \quad \begin{array}{l} \text{Moles de B} \end{array} \xrightarrow{\text{Converter em quantidade de B}} \frac{\text{Massa molecular de B}}{\text{Massa molecular de B}} \text{ Quantidade de B em unidades desejadas} \quad (5)$$

13-2 FABRICAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Muitos milhões de toneladas de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , são produzidas anualmente. Seu emprego é tão amplo que a quantidade anual consumida por um país pode ser considerada como índice aproximado do seu desenvolvimento tecnológico. Dois processos de sua fabricação, de grande importância industrial, serão descritos. Eles atingiram aperfeiçoamento tão elevado, que o custo desse importante produto químico atingiu apenas cerca de 22 dólares por tonelada!

EXERCÍCIO 13-1

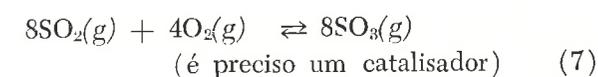
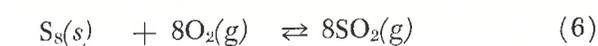
Se o H_2SO_4 custa 22 dólares a tonelada, quantos moles poderão ser comprados por essa quantia?

As reações químicas parecem simples. Começam com enxôfre puro (encontrado em depósitos naturais no estado elementar). Em primeiro lugar, queima-se o enxôfre para obter dióxido de enxôfre, SO_2 . Em seguida, o SO_2 é oxidado ainda mais, cataliticamente, a trióxido de enxô-

nem de acordo com uma reação conhecida. Queremos saber qual a quantidade de B que reagirá com (ou, será produzida a partir de) uma certa quantidade de A. A solução para este problema típico de estequiometria abrange três fases.

Aplicaremos o esquema a uma série de tipos de cálculos a fim de demonstrar a sua aplicabilidade geral. Todos os cálculos estão relacionados com a fabricação de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , um dos mais importantes produtos químicos.

fre, SO_3 . Finalmente, a adição de água forma ácido sulfúrico. As reações são:



Reação global



Investiguemos agora algumas das questões quantitativas relacionadas com este importante processo.

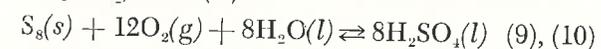
13-2.1 Cálculos de Massa à Massa

1,00 kg de enxôfre é colocado numa tremonha a fim de ser convertido em ácido sulfúrico. *Que massa de H_2SO_4 será formada?*

Esta questão na prática é bastante comum. Desejamos calcular a massa do produto que

resulta de u'a massa especificada de reagente. É aplicável o nosso modelo de cálculo.

Em primeiro lugar, deve-se supor que ocorre uma reação e, de acordo com o processo, a reação global (9) é:



Nosso cálculo é feito na suposição de que a equação (10) representa a única reação que ocorre e que o quilograma de enxôfre é totalmente consumido.

Fase I. Devemos converter gramas de enxôfre em moles. Para isso é necessário conhecer a massa molecular de enxôfre.

$$\begin{aligned} \text{Massa molecular de S}_8 &= 8 \times (\text{massa atômica do enxôfre}) \\ &= 8 \times (32,1) \\ &= 256,8 \text{ g/mol} \quad (11) \end{aligned}$$

Ora, o número de moles de S_8 em 1,00 kg de enxôfre é

$$\begin{aligned} \text{Moles S}_8 &= \frac{(\text{massa de enxôfre})}{(\text{massa molecular})} = \\ &= \frac{(1,00 \times 10^3 \text{ g})}{(256,8 \text{ g/mol})} \\ &= 3,89 \text{ moles} \quad (12) \end{aligned}$$

Fase II. O passo seguinte consiste em saber quantos moles de H_2SO_4 podem ser produzidos a partir de 3,89 moles de S_8 . A equação balanceada (10) informa-nos que:

$$\begin{aligned} \text{um mol de S}_8 &\text{ forma oito moles de H}_2\text{SO}_4 \\ \text{portanto} & \\ 3,89 \text{ moles de S}_8 &\text{ formam } 8 \times (3,89) \text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \\ 3,89 \text{ moles de S}_8 &\text{ formam } 31,1 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \quad (13) \end{aligned}$$

Fase III. A quantidade de ácido sulfúrico formada é de 31,1 moles. Qual sua massa?

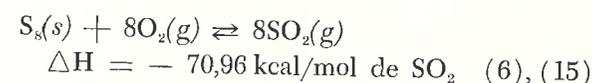
$$\begin{aligned} \text{Massa de H}_2\text{SO}_4 &= (\text{moles de H}_2\text{SO}_4) (\text{Massa molecular de H}_2\text{SO}_4) \\ &= (31,1 \text{ moles}) (98,1 \text{ g/mol}) \\ &= 3051 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Massa de H}_2\text{SO}_4 = 3,05 \text{ kg}$$

Resposta. 1,00 kg de enxôfre produz 3,05 kg de H_2SO_4 pela reação (10). (14)

13-2.2 Cálculos de massa à Volume de Gás

A primeira fase na fabricação de H_2SO_4 consiste em queimar enxôfre, produzindo-se dióxido de enxôfre. O enxôfre queima-se espontaneamente no ar, desprendendo calor.



Um método econômico, importante dos processos modernos, consiste na utilização deste calor, que é absorvido em outra fase.

Naturalmente, o projetista da instalação deve considerar as massas e volumes dos constituintes de cada estágio do processo. Portanto, deve estar apto a responder a perguntas como esta: "Que massa de enxôfre deverá ser queimada para produzir 100.000 litros de SO_2 puro a 500°C e pressão de uma atmosfera?"

Deve-se supor, novamente, que a reação (15) será levada a efeito exclusiva e completamente. Aqui, então, o cálculo começa com quantidade especificada de um produto para calcular-se a quantidade correspondente de reagente. Note-se que nos confrontamos imediatamente com uma questão de algarismos significativos. Quantos algarismos significativos se pretende ter no volume de 100.000 litros? Na ausência de outra informação, usemos o bom senso. Seria necessário fazer o cálculo até seis algarismos significativos? Não, evidentemente, dois, ou no máximo três, algarismos significativos, provavelmente, bastarão para os propósitos que o projetista da instalação tem em mira. Outras condições, tais como massa do enxôfre e a temperatura, não podem ser facilmente controladas com precisão maior que esta. Façamos os cálculos com três algarismos significativos para nos assegurarmos com precisão suficiente. O volume de SO_2 será, pois, de $1,00 \times 10^5$ litros. *

Fase I. Devemos converter o volume especificado de SO_2 em moles. Um meio conveniente de fazê-lo é calcular o volume que este gás ocuparia nas condições em que conhecemos o volume ocupado por um mol de gás. Por exemplo, sabemos que um mol de gás ocupa 22,4 litros a 0°C e a pressão de uma atmosfera. Aumentando a temperatura de um gás à pressão constante,

(*) Este volume, $1,00 \times 10^5$ litros, é mais ou menos o de um cômodo pequeno. É dimensão comum de uma câmara de reação.

aumenta o volume em proporção á temperatura absoluta:

$$0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$$

$$500^{\circ}\text{C} = 273 + 500 = 773^{\circ}\text{K}$$

1,00 mol de gás ocupa 22,4 litros

a 273°K , 1 atm

1,00 mol de gás ocupa $22,4 \times \frac{773}{273}$ litros

a 773°K , 1 atm

1,00 mol de gás ocupa 63,4 litros

a 773°K , 1 atm

ou

63,4 litros de SO_2 a 773°K , 1 atm, contém
1,00 mol de SO_2

portanto

$1,00 \times 10^5$ litros contém

$$\frac{1,00 \times 10^5}{63,4} \times 1,00 \text{ mol de } \text{SO}_2$$

$1,00 \times 10^5$ litros contém

$$1,58 \times 10^3 \text{ moles de } \text{SO}_2 \text{ a } 773^{\circ}\text{K}, 1 \text{ atm} \quad (16)$$

Fase II. Em seguida verificamos quantos moles de S_8 são necessários para produzir $1,58 \times 10^3$ moles de SO_2 . A equação balanceada (15) indica:

8 moles de SO_2 são produzidos a partir de 1 mol de S_8

1 mol de SO_2 é produzido a partir de $\frac{1}{8}$ mol de S_8

$1,58 \times 10^3$ moles de SO_2 são produzidos a partir de $\frac{1}{8} (1,58 \times 10^3)$ moles de S_8

$1,58 \times 10^3$ moles de SO_2 são produzidos a partir de 198 moles de S_8 (17)

Fase III. Qual a massa de 198 moles de S_8 ?

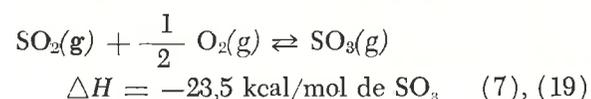
$$\begin{aligned} \text{Massa de } \text{S}_8 &= (\text{moles de } \text{S}_8) (\text{mas-} \\ &\quad \text{sa molecular de } \text{S}_8) \\ &= (198 \text{ moles}) (256,8 \\ &\quad \text{g/mol}) \end{aligned}$$

$$\text{Massa de } \text{S}_8 = 50,8 \times 10^3 \text{ g}$$

Resposta. São produzidos $1,00 \times 10^5$ litros de SO_2 a partir de 50,8 quilogramas de enxôfre pela reação (15). (18)

13 - 2.3 Cálculos de Volume de Gás-Volume de Gás

Depois de produzir-se dióxido de enxôfre pela combustão de enxôfre, é necessária oxidação ulterior na fabricação de H_2SO_4 . A reação, que produz trióxido de enxôfre, SO_3 , é exotérmica, vale dizer, ocorre com desprendimento de calor:



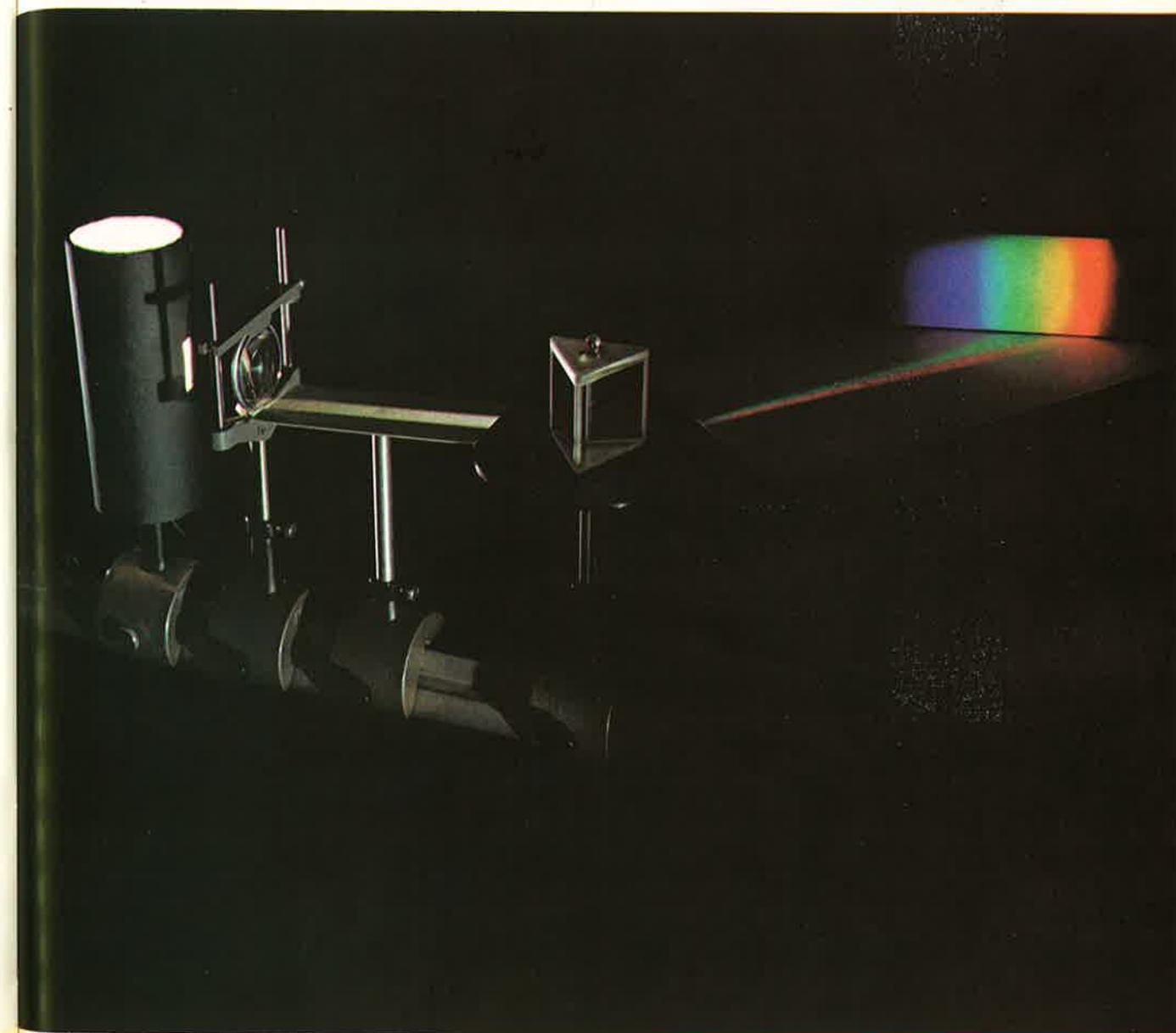
A reação, todavia, é muito lenta, mesmo a altas temperaturas. Evidentemente, a velocidade é controlada pela elevada energia de ativação. De fato, o emprêgo prático da reação (19) depende da presença de um catalisador para fornecer um caminho de reação de energia de ativação mais baixa. Os dois métodos industriais importantes para a fabricação de H_2SO_4 diferem, nesta fase, principalmente, na escolha do catalisador.

O processo mais antigo chama-se processo de câmaras de chumbo. Emprega, como catalisador, mistura de óxidos gasosos de nitrogênio — óxido nítrico, NO , e dióxido de nitrogênio, NO_2 . Este processo tem sido empregado e desenvolvido há mais de 200 anos. É assim chamado em virtude das câmaras, onde se realizam as reações gasosas, serem revestidas de chumbo. As paredes de chumbo reagem com o ácido e se revestem de uma camada protetora de sulfato de chumbo.

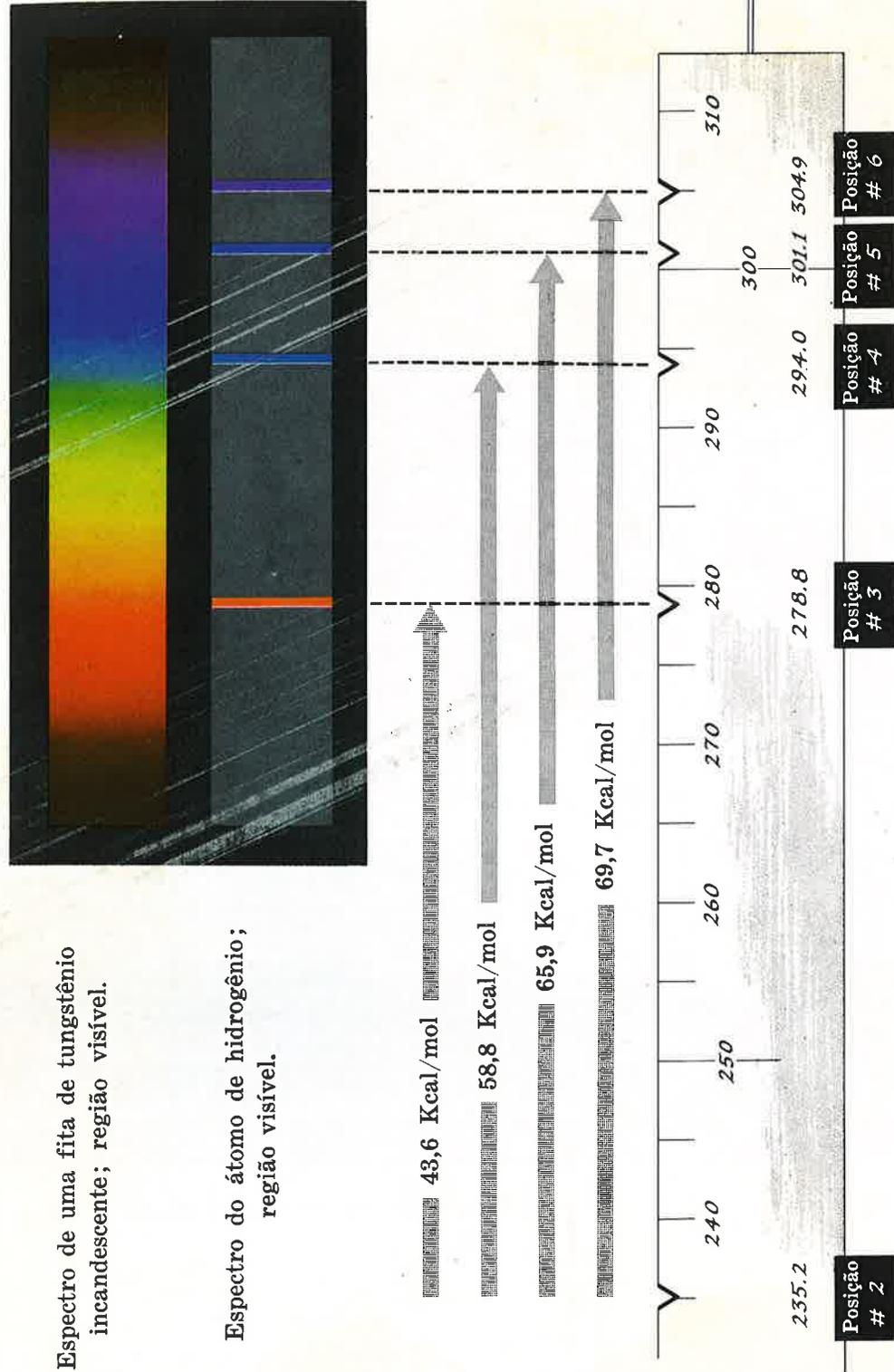
O processo mais recente usa um catalisador sólido para a reação (19). Tanto a platina finalmente dividida como o pentóxido de vanádio, V_2O_5 , são eficientes. Visto que a catálise atua onde o gás entra em contacto com a superfície do catalisador, este processo recebe o nome de processo de contacto.

EXERCÍCIO 13-2

A reação (19) é realizada a alta temperatura (cerca de 500°C no processo de contacto). De que maneira a temperatura afeta o equilíbrio, segundo o Princípio de Le Chatelier? Baseado em sua resposta, proponha uma explicação para o fato de manter-se alta a temperatura.



FRANCHA III. Um espectrógrafo simples e o espectro de uma fita de tungstênio aquecida até a incandescência.



PRANCHA IV. Espectro do átomo de hidrogênio: uma chave para os níveis de energia.

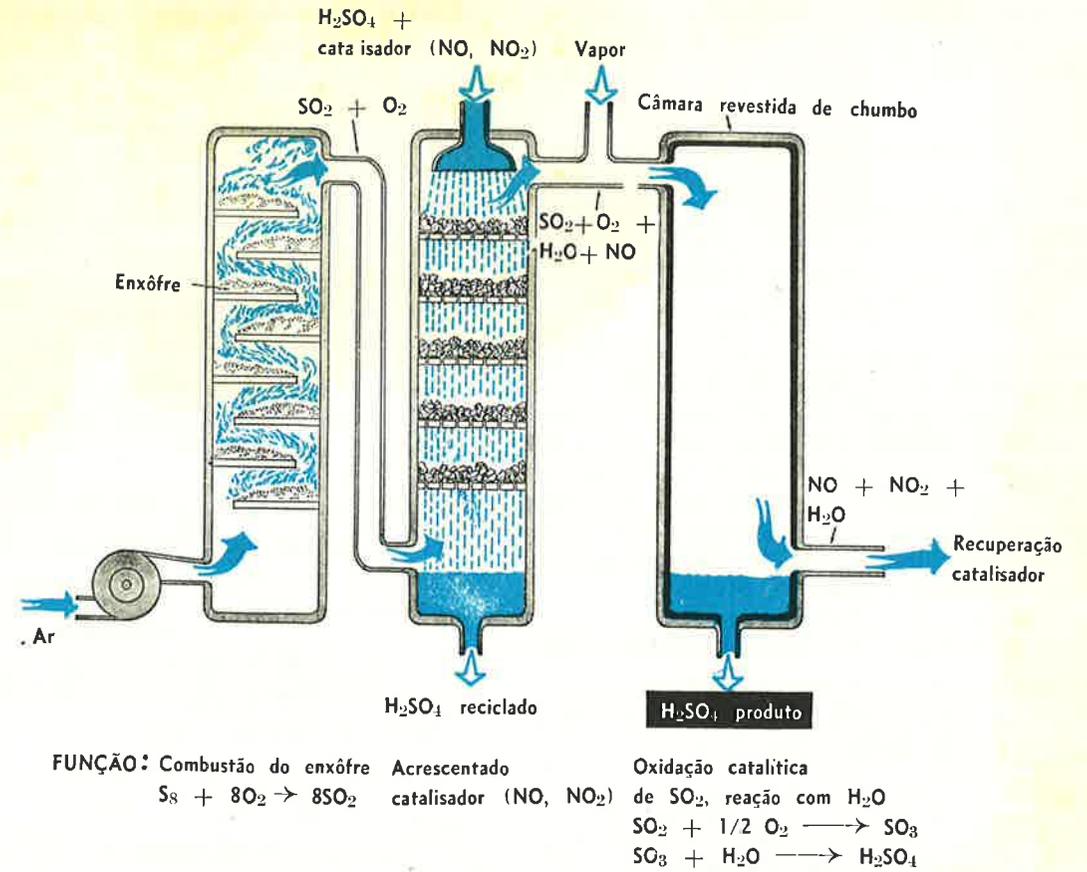


Fig. 13-1 - Processo de "câmaras de chumbo" para a fabricação de H₂SO₄.

A reação (19) dá-se entre o oxigênio do ar e o dióxido de enxôfre. Que volume de ar, a 500°C e pressão de uma atmosfera, é necessário para reagir com 1,00 × 10⁵ litros de SO₂ produzidos a partir de 50,8 quilogramas de enxôfre?

Fase I. Ao considerar uma reação química entre gases, podemos aplicar a Hipótese de Avogadro: Volumes iguais de gases contêm o mesmo número de moléculas (a mesma pressão e temperatura). O volume de SO₂, 1,00 × 10⁵ litros, já constitui uma medida do número de moles de SO₂.

Fase II. Pela reação (19), 1 mol de SO₂ reage com $\frac{1}{2}$ mol de O₂. Pela Hipótese de Avogadro, 1 litro de SO₂ reage com $\frac{1}{2}$ litro de O₂ (se estiverem a mesma temperatura e pressão).

Portanto, 1,00 × 10⁵ litros de SO₂ reagem com $\frac{1}{2}$ (1,00 × 10⁵) litros de O₂, se tanto o SO₂ como o O₂ forem puros e medidos a 500°C e uma atmosfera.

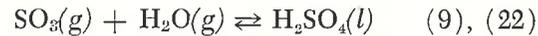
Resposta. Para oxidar 1,00 × 10⁵ litros de SO₂, precisamos de 0,500 × 10⁵ litros de O₂ puro a 500°C e uma atmosfera. (20)

Fase III. Agora devemos converter os dados às unidades desejadas. Precisamos saber o número de moles de oxigênio presentes em 0,500 × 10⁵ litros (a 500°C, 1 atm), mas utilizando ar em vez de oxigênio puro. Como o ar contém, cerca de 20% de oxigênio (por volume), serão necessários 5 litros de ar (a 500°C, 1 atm) para fornecer a quantidade correspondente a 1 litro de oxigênio puro (a 500°C, 1 atm). Se são necessários 0,500 × 10⁵ litros de O₂ puro, então serão necessários 5 (0,500 × 10⁵) = 2,50 × 10⁵ litros de ar.

Resposta. $2,50 \times 10^5$ litros de ar (a 500°C , 1 atm) reagem com $1,00 \times 10^5$ litros de SO_2 (a 500°C , 1 atm). (21)

13 - 2.4 Cálculos de Massa-Volume de Líquido

Na fabricação industrial de ácido sulfúrico a última fase consiste em fazer com que o trióxido de enxofre reaja com o vapor d'água:



Isto resulta numa solução de ácido sulfúrico concentrado que contém 98% de H_2SO_4 . É um líquido viscoso e incolor. Quando é misturado com água, desprende-se tanto calor que a operação deve ser executada muito cautelosamente. O ácido sulfúrico é vertido lentamente n'água, nunca o contrário. A densidade do ácido sulfúrico concentrado (18%) é 1,84 gramas/ml e sua concentração é de 18,3 M.

Uma de suas aplicações importantes é a de agente oxidante. Por exemplo, quando aque-

cido, é capaz de dissolver mesmo o carbono, segundo a reação:



EXERCÍCIO 13-3

Comprove que a reação (23) é uma reação de oxi-redução e que a variação do número de oxidação do carbono é balanceada pela mudança do número de oxidação do enxofre.

Quantos litros de ácido sulfúrico concentrado seriam consumidos na reação (23) para oxidar 1,00 kg de carbono?

Fase I. Queremos oxidar 1,00 kg de carbono.

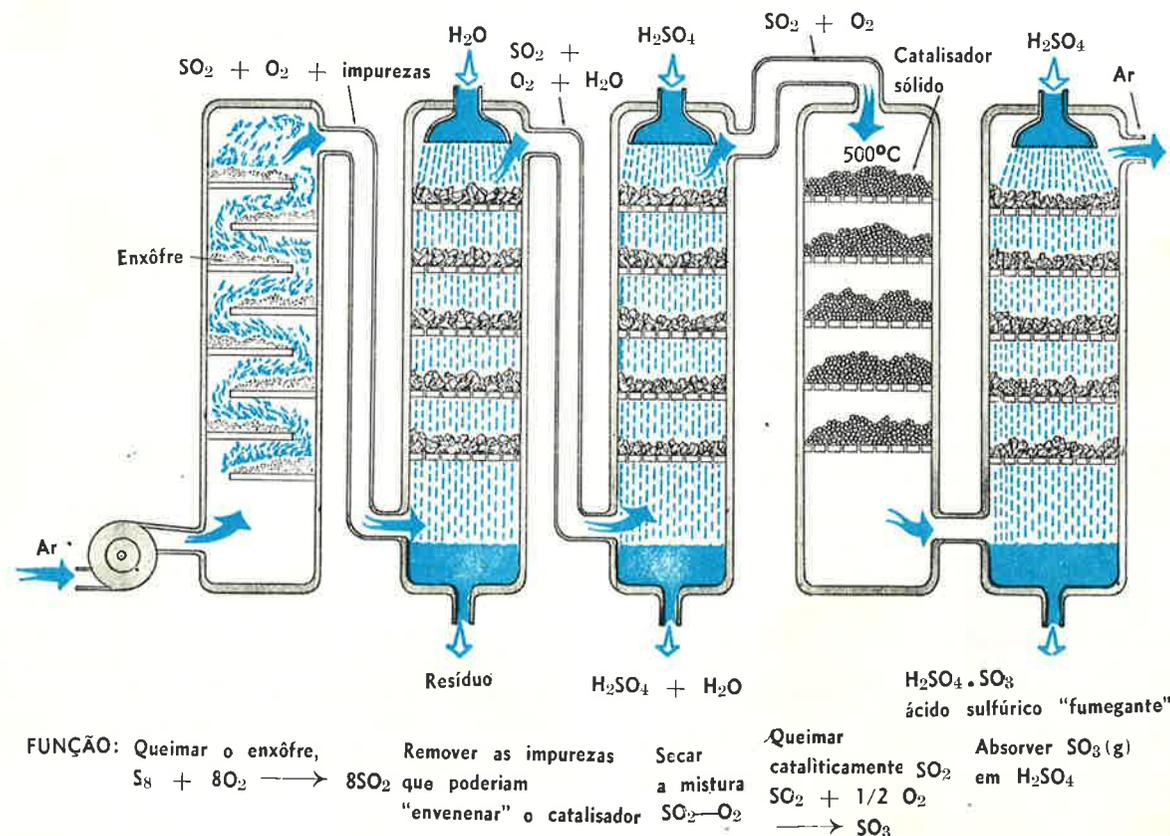
O número de moles de carbono é

$$\text{Moles de carbono} = \frac{(\text{massa de C})}{(\text{massa atômica de C})} =$$

$$= \frac{1,00 \times 10^3 \text{ g}}{12,01 \text{ g/mol}} = 83,2 \text{ moles}$$

$$\text{Moles de carbono} = 83,2$$

Fig. 13-2. — Processo de "contacto" para a fabricação de H_2SO_4



Fase II. Agora podemos verificar quantos moles de ácido sulfúrico são necessários. A reação (23) mostra que

1 mol de C reage com 2 moles de H_2SO_4
83,2 moles de C reagem com 2 (83,2) moles de H_2SO_4

83,2 moles de C reagem com 166 moles de H_2SO_4 (25)

Fase III. Precisamos 166 moles de H_2SO_4 . Que volume de ácido sulfúrico concentrado (18,3 M) é necessário?

18,3 moles de H_2SO_4 estão presentes em 1,00 litro de H_2SO_4 98%

166 moles de H_2SO_4 estão presentes em $\frac{166}{18,3}$ litros de H_2SO_4 98%

166 moles de H_2SO_4 estão presentes em 9,07 litros

Resposta. Na reação (23), 1,00 kg de carbono é oxidado por 9,07 litros de H_2SO_4 concentrado. (26)

13 - 2.5 Cálculos de Volume-Volume de Líquidos

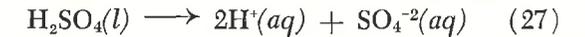
Um segundo uso industrial importante do ácido sulfúrico está nas reações com as bases. No laboratório é diluído a uma concentração muito mais baixa e pode ser usado como um ácido padrão. Um problema típico seria a titulação de uma solução básica, de concentração desconhecida, utilizando-se solução de ácido sulfúrico de concentração conhecida. Por exemplo: "Qual é a concentração de uma solução de hidróxido de sódio se 25,43 ml dessa solução reagem exatamente com 18,51 ml de H_2SO_4 0,1250 M (para produzir uma solução neutra)?"

Fase I. Conhece-se a concentração e o volume da solução de H_2SO_4 . Quantos moles de H_2SO_4 estão presentes?

Moles de H_2SO_4 presentes =
= (volume) (concentração)
= $(18,51 \times 10^{-3} \text{ litro}) (0,1250 \text{ M})$

Moles de H_2SO_4 = $2,314 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Fase II. Estamos interessados na reação entre $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$. O ácido sulfúrico dá 2 moles de $\text{H}^+(\text{aq})$ por mol de H_2SO_4 dissolvido na água.

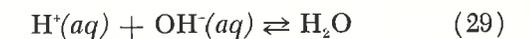


Portanto

Moles de $\text{H}^+(\text{aq})$ = 2 moles de H_2SO_4
= $2 (2,314 \times 10^{-3})$

Moles de $\text{H}^+(\text{aq})$ = $4,628 \times 10^{-3}$ (28)

Agora relacionamos com a equação ácido-base:



Pela reação (29),

um mol do íon $\text{OH}^-(\text{aq})$ reage com um mol do íon $\text{H}^+(\text{aq})$.

$4,628 \times 10^{-3} \text{ mol}$ do íon $\text{OH}^-(\text{aq})$ reage com $4,628 \times 10^{-3} \text{ mol}$ do íon $\text{H}^+(\text{aq})$. (30)

Fase III. Calculamos agora a concentração do íon hidróxido, pois sabemos que $4,628 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{OH}^-(\text{aq})$ está contido em 25,43 ml de solução de hidróxido:

Concentração do íon hidróxido = $\frac{(\text{moles do íon OH}^-)}{(\text{volume})}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{(4,628 \times 10^{-3} \text{ mol})}{(25,43 \times 10^{-3} \text{ litro})}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,1820 \text{ M}$$

Resposta. A concentração da solução de hidróxido de sódio é 0,1820 M. (31)

PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Na Experiência 7, a relação entre os moles de átomos de cobre consumidos e os moles de prata formados mudaria, se fosse empregado o sulfato de prata, Ag_2SO_4 , em vez de nitrato de prata, AgNO_3 ? Explique.
- Embora o carbonato de sódio seja empregado na fabricação de vidro, não se encontra fácil na natureza. É preparado com duas substâncias químicas muito abundantes, o carbonato de cálcio (mármore) e o cloreto

de sódio (sal de cozinha). O processo envolve muitas fases, mas a reação global é



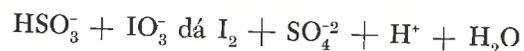
- (a) Quantos gramas de cloreto de sódio reagem com 1,00 kg de carbonato de cálcio?
- (b) Quantos gramas de carbonato de sódio são produzidos?
3. Alguns catalisadores utilizados na fabricação da gasolina são de platina finamente dividida e incrustada num sólido inerte. Suponha que a platina seja formada pela reação, à alta temperatura, entre dióxido de platina, PtO_2 , e hidrogênio gasoso, obtendo-se platina metálica e água.
- (a) Qual o número de oxidação da platina no dióxido de platina?
- (b) Nesta reação, o hidrogênio é agente oxidante ou redutor?
- (c) Quantos gramas de hidrogênio são necessários para produzir 1,0 grama de platina metálica?
- (d) Quantos moles de água são produzidos ao lado de 1,0 grama de Pt?
- (e) Quantos gramas de água são produzidos ao lado de 1,0 grama de Pt?

Resposta. (e) 0,18 grama de H_2O

4. Hidrazina, N_2H_4 , e peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , juntos formam combustível de foguetes. Os produtos são N_2 e H_2O . Quantos gramas de peróxido de hidrogênio são necessários para $1,00 \times 10^3$ gramas de hidrazina transportados por um foguete?

Resposta. $2,12 \times 10^3$ gramas de H_2O_2

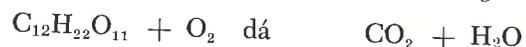
5. Iôdo é obtido de iodatos do salitre do Chile pela reação:



- (a) Quantos gramas de iodato de sódio, NaIO_3 , reagem com 1,00 mol de KHSO_3 ?
- (b) Quantos gramas de iôdo, I_2 , são produzidos?
6. As necessidades energéticas horárias de de um astronauta podem ser supridas pela

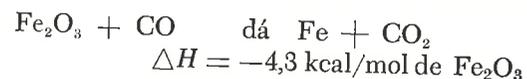
energia desprendida pela "queima" em seu corpo de 34 gramas de sacarose. Quantos gramas de oxigênio seriam necessários transportar numa cápsula espacial para suprir esta necessidade?

sacarose + oxigênio dá dióxido de carbono + água

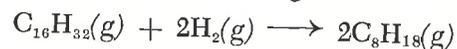


7. O cloro usado para purificar a água potável foi provavelmente obtido pela eletrólise de NaCl fundido, onde se produz sódio líquido e cloro gasoso.
- (a) Quantos gramas de cloreto de sódio são necessários para produzir 355 gramas de cloro gasoso?
- (b) Que volume ocuparia este gás em condições normais de pressão e temperatura (CNPT)?

8. Uma das reações que ocorrem na produção de ferro a partir de minério de ferro é a seguinte:



- (a) Quantos gramas de CO devem reagir a fim de libertar 13 kcal?
- (b) Quantos litros de CO (em condições normais de pressão e temperatura, CNPT) são necessários para produzir 1,0 kg de Fe?
9. Pode-se obter mais C_8H_{18} , (hidrocarboneto útil para a gasolina) a partir do petróleo, se ocorrer a reação seguinte:



- (a) Quantos gramas de C_8H_{18} podem ser obtidos partindo de 224 litros de H_2 em condições normais de temperatura e pressão?
- (b) Que condições de pressão favorecem a produção de $\text{C}_8\text{H}_{18}(g)$?

Resposta. (a) $1,14 \times 10^3$ g C_8H_{18}

10. Quantos litros de oxigênio gasoso, em condições normais de temperatura e pressão, serão libertados pela decomposição de 14,9 gramas de NaOCl a fim de produzir $\text{O}_2(g) + \text{Cl}^-(aq)$ (conforme na Experiência 14a)?

11. Um composto encontrado no querosene (mistura de hidrocarbonetos) é o decano, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. Um forno poderia queimar 1,0 kg de querosene por hora. Supondo que o querosene corresponde à fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, responda às seguintes questões:

(a) Quantos litros (em condições normais de temperatura e pressão) de oxigênio são necessários por hora?

(b) Quantos litros (em condições normais de temperatura e pressão) de dióxido de carbono são produzidos por hora?

12. Quantos gramas de zinco metálico são necessários para reagir com ácido clorídrico, para produzir hidrogênio gasoso suficiente para encher um balão de 11,2 litros, em condições normais de temperatura e pressão?

Qual seria o volume deste balão a 27°C e pressão de 680 mm de Hg? Quantos gramas de zinco seriam necessários se fosse usado ácido sulfúrico?

13. Quantos litros de ar (em condições normais de temperatura e pressão) são necessários para queimar, no bico de Bunsen 2,2 litros de metano gasoso, CH_4 , em CNPT?

Quanto calor se desprende? ΔH para a combustão de CH_4 é -210 kcal/mol de CH_4 . Suponha que o ar contém 20% de oxigênio.

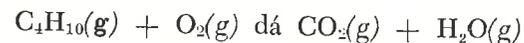
14. Na reação



se forem usados 4,48 litros de amônia gasosa, medidos em condições normais de temperatura e pressão, quantos litros de oxigênio medidos nas mesmas condições serão necessários para reagir com toda a amônia?

Resposta. 5,60 litros de O_2 (CNTP)

15. A seguinte reação é realizada com todos os volumes dos gases à mesma pressão e temperatura:



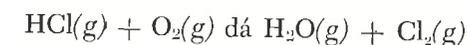
(a) Quantos litros de oxigênio são necessários para produzir 2,0 litros de CO_2 ?

(b) Se forem usados 15 litros de oxigênio, quantos litros de butano, C_4H_{10} , serão queimados?

(c) Se se misturarem 8,0 litros de oxigênio e 8,0 litros de butano, quantos litros de CO_2 serão produzidos (supondo a reação completa)?

Resposta. (a) 3,2 litro de O_2

16. Que volume de Cl_2 gasoso a 37°C e 753 mm de Hg poderia ser obtido de 58,4 litros de HCl , também medido a 37°C e 753 mm, se a reação seguinte pudesse ser realizada completamente?



17. Suponha 105 litros de NH_3 e 285 litros de O_2 reagindo até completar a reação seguinte:



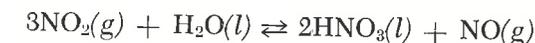
A temperatura e a pressão são mantidas a 200°C e 0,30 atmosfera durante todas as medidas de volume. Que gás e qual seu volume, nas condições estabelecidas, ficará sem reagir?

18. Um acumulador de chumbo de 6 volts contém 700 gramas de $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$ puro, dissolvidos em água.

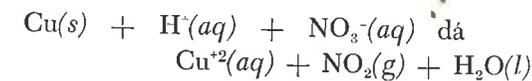
(a) Se o ácido fosse derramado, quantos gramas de carbonato de sódio sólido, Na_2CO_3 , seriam necessários para neutralizá-lo? (os produtos são CO_2 gasoso e H_2O)

(b) Quantos litros de solução de Na_2CO_3 2,0 M seriam necessários?

19. O ácido nítrico, HNO_3 , é preparado pelo processo

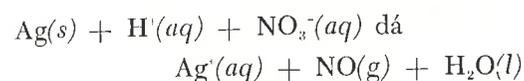


O ácido concentrado comercial contém 68% em peso de HNO_3 em água. A solução é 15 M. Quantos litros de ácido concentrado são necessários para reagir com 0,100 kg de cobre metálico?



Resposta. 0,42 litro de HNO_3

20. Quantos gramas de prata metálica reagirão com 2,0 litros de HNO_3 6,0 M? A reação é a seguinte:



21. 10,00 litros de água residual proveniente do beneficiamento de algodão requerem 23,62 ml de ácido clorídrico 0,1000 M para produzir uma solução neutra. Qual é a

concentração do íon hidróxido na água residual?

22. Que massa de cloreto de prata será obtida se forem adicionados 12 ml de NaCl 0,15 M a 1,0 litro de AgNO_3 1,0 M?
23. Quantos mililitros de solução de KMnO_4 0,050 M são necessários para oxidar 2,00 gramas de FeSO_4 numa solução ácida diluída?

Resposta. 53 ml de solução de KMnO_4

CAPÍTULO 14

Por que acreditamos em Átomos

Desde a época de Dalton... a história do átomo tem sido u'a marcha triunfal. Onde quer que o conceito do átomo fôsse empregado para a interpretação de medidas experimentais fornecia explicação clara; inversamente, tal êxito constituiu-se em prova esmagadora da existência do átomo.

HANS REICHENBACH, 1951

No Capítulo 2 tratou-se dos átomos e no Capítulo 6 êles foram descritos com mais pormenores. Viu-se que o átomo contém partículas carregadas, que possui um núcleo constituído de neutrons e prótons, e que o núcleo está rodeado por elétrons. O átomo é incrivelmente pequeno mas o núcleo é ainda menor. Aprendeu-se, também, que tôdas as teorias (inclusive a teoria atômica) devem constituir motivo de meditação e de crítica e a prova em que elas se baseiam deve ser examinada e compreendida. Uma coisa é perguntar: "Acreditamos em átomos?" e outra, muito diferente, é: "Por que acreditamos em átomos?" Neste capítulo tentaremos responder a esta última pergunta, que é mais difícil.

Começemos com um exemplo desprezencioso para mostrar como se fazem tais decisões hoje em dia.

Um nôvo inquilino é informado por seu vizinho de que o coletor de lixo passa tôdas as quintas-feiras de madrugada. Mais tarde, respondendo a uma pergunta de sua mulher a respeito do mesmo assunto, o inquilino diz: "Fui informado de que há um coletor de lixo e que êle vem às quintas-feiras de madrugada. Veremos se é verdade." O inquilino, um cientista, aceita a informação do vizinho (que teve oportunidade de fazer observação sôbre o assunto).

Contudo, êle aceita-a *provisòriamente* até que êle próprio tenha a prova para tirar a conclusão.

Depois de algumas semanas, o nôvo locatário fêz numerosas observações relacionadas à existência de um coletor de lixo às quintas-feiras. A mais importante é o desaparecimento do lixo na manhã das quintas-feiras. Em segundo lugar, êle recebe uma conta mensal da prefeitura, pelos serviços municipais. E há outras observações suplementares que são sugestivas. Não raro é êle acordado às 5 horas da madrugada de quinta-feira por um forte barulho e ruído de caminhão. Ocasionalmente o barulho é acompanhado por um alegre assobio, às vêzes por um latido de cachorro.

O inquilino tem agora muitas razões para acreditar na existência de um coletor de lixo. Entretanto, jamais o viu. Sendo um curioso e um cientista, ajusta o despertador uma noite de quarta-feira para que toque às 5 horas da madrugada. Olhando pela janela, sua primeira observação é estar surpreendentemente escuro, sendo difícil distinguir as coisas. Contudo, percebe um vulto indistinto passar, aparentemente um homem carregando um objeto grande.

Ver é acreditar! Mas qual dessas evidências constitui "ver" o coletor de lixo? Qual fornece base para "acreditar" que existe um coletor de

lixo? A resposta é: *tôdas* as evidências constituem o ato de "ver". E *tôdas* elas, tomadas em conjunto, fornecem a base para aceitar a "teoria do coletor responsável pelo desaparecimento do lixo". Visualizar um vulto indistinto às 5 horas da madrugada não constituiria "ver um coletor de lixo" se o lixo não desaparecesse àquela hora. (Poderia ser o rapaz que distribui os jornais ou o leiteiro.) Tampouco o desaparecimento do lixo constituiria por si só o ato de "ver" o coletor. (Talvez um cachorro viesse *tôdas* as quintas-feiras e comesse o lixo. Lembre-se de que se ouviu um latido de cachorro!) Não, o locatário está convencido de que há um coletor de lixo porque a suposição é corroborada por tantas observações, não sendo contrariada por nenhuma. Outras explicações possíveis adaptam-se também às observações, mas não tão bem (o locatário jamais ouviu um cachorro assobiar alegremente). A teoria do coletor de lixo é admitida como teoria válida e útil para explicar um grande número de observações experimentais. Isto seria válido mesmo antes que o locatário pudesse os olhos no vulto indistinto, às 5 horas da madrugada.

Devemos concordar, todavia, em que há vantagens no tipo de experiência por "visão direta".

Desta maneira, freqüentemente, pode-se obter informação mais pormenorizada. É alto, o coletor de lixo? Usa bigode? Poderia ser mulher? Este tipo de informações se obtém com menos facilidade quando se empregam outros métodos de observação. Vale a pena ajustar o despertador, mesmo depois de nos convenceremos de que existe um coletor de lixo.

No início deste curso você era o nôvo inquilino. Informaram-lhe que os químicos acreditam em átomos e lhe pediram que, provisoriamente, aceitasse esta proposição até que por si mesmo a comprovasse. Desde então, empregamos continuamente a teoria atômica em nossas discussões dos fenômenos químicos. A teoria atômica é uma teoria válida e útil para explicar um grande número de observações experimentais. Estamos convencidos de que existem átomos.

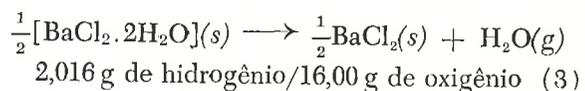
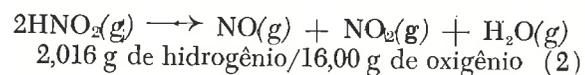
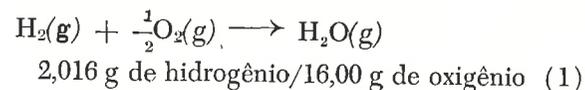
Vamos agora rever em que evidências nos baseamos para acreditarmos na teoria atômica. Incluiremos muitas experiências que se aproximam, em conceito, ao tipo de "visão direta". Estas são particularmente convincentes e proporcionam informações pormenorizadas que são menos facilmente obtidas por outros meios.

14-1 PROVA QUÍMICA PARA A TEORIA ATÔMICA

Comecemos examinando novamente as espécies de prova que já conhecemos em relação à existência de átomos — a prova fornecida pela química. Consideraremos, por vez, a composição definida dos compostos, as relações ponderais simples entre os compostos e os volumes dos gases que reagem. Cada comportamento fornece apoio experimental para a teoria atômica.

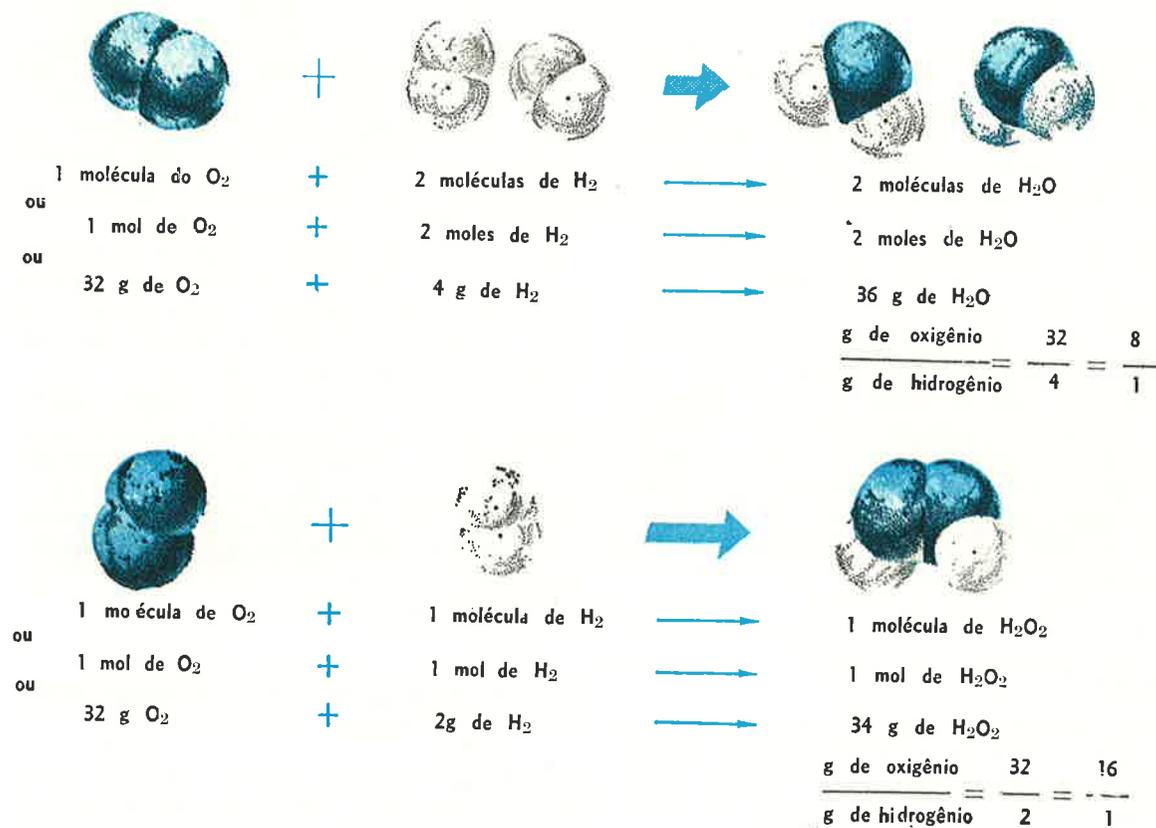
14-1.1 A Lei da Composição Definida

Verifica-se que os compostos apresentam composição definida, não importa como tenham sido preparados. Por exemplo, 2,016 gramas de hidrogênio encontram-se combinados com 16,00 gramas de oxigênio no composto água, quer a água tenha sido preparada pela combustão de hidrogênio em oxigênio, pela decomposição de ácido nítrico gasoso, pelo aquecimento de cloreto de bário diidratado, ou por algum outro processo:



A teoria atômica fornece uma explicação fácil para a composição definida dos compostos químicos. Diz ela que os compostos são constituídos de átomos, e *tôdas* as amostras de um dado composto devem conter o mesmo número relativo de átomos de cada um de seus elementos. Visto que os átomos de cada elemento possuem massa característica, a composição ponderal de um composto é sempre a mesma.* Assim, a compo-

(*) Esta afirmação é válida se não fôr perturbada a distribuição de isótopos que ocorrem naturalmente.



sição definida dos compostos fornece apoio experimental para a teoria atômica.

Fig. 14-1 — Proporções múltiplas simples entre o oxigênio e o hidrogênio em H₂O e H₂O₂.

14-1.2 A Lei das Proporções Múltiplas Simples

Em muitos casos, dois elementos reunidos sob condições diferentes podem formar dois ou mais compostos diferentes. Além da água, o hidrogênio e o oxigênio podem formar um composto chamado peróxido de hidrogênio, H₂O₂, em que a massa do hidrogênio é $\frac{1}{16}$ da massa do oxigênio no composto. Esta relação ponderal na água é $\frac{1}{8}$, exatamente o dobro. E é uma relação simples! A relação ponderal é um para dezesseis num composto de hidrogênio e oxigênio e um para oito em outro composto. Tais relações numéricas simples são sempre encontradas entre compostos diferentes de uma série de elementos. Isto é facilmente explicado pela teoria atômica. Cada molécula de peróxido de hidrogênio contém dois átomos de hidrogênio e dois átomos de oxigênio. A razão entre o número

de átomos de hidrogênio e de oxigênio é $2/2 = 1$. De outro lado, u'a molécula de água contém dois átomos de hidrogênio e apenas um átomo de oxigênio. A razão entre átomos de hidrogênio e de oxigênio é $2/1 = 2$. Visto que há o dobro de átomos de hidrogênio para cada um de oxigênio na água em relação ao peróxido de hidrogênio, naturalmente a razão ponderal de hidrogênio para oxigênio na água é duas vezes a do peróxido de hidrogênio.

Geralmente, compostos diferentes dos mesmos elementos têm relações atômicas diferentes. Visto que estas são sempre relações de números inteiros, 1/1, 1/2, 2/1, 2/3 etc., as razões ponderais serão múltiplos simples entre si. Assim, a teoria atômica explica a observação de que compostos diferentes dos mesmos elementos têm composições relativas de massa que são múltiplos simples uma da outra.

Este êxito da teoria atômica não surpreende um historiador da ciência. *A teoria atômica foi*

deduzida pela primeira vez a partir das leis de composição química. Na primeira década do século XIX, um cientista inglês, John Dalton, procurou saber por que motivo os compostos químicos manifestam tais relações ponderais simples. Propôs que cada elemento talvez consistisse de partículas discretas e que cada composto talvez fôsse constituído por moléculas formadas apenas por uma combinação simples dessas partículas. Subitamente, em virtude desta proposição, tornaram-se inteligíveis muitos fatos da química. O êxito contínuo da teoria atômica em correlacionar uma profusão de novas observações é o responsável por sua sobrevivência. Hoje, em apóio ao postulado atômico, podem ser mencionadas muitas outras evidências, mas as leis da composição química ainda constituem a pedra de toque para a nossa crença nesta teoria da estrutura da matéria.

EXERCÍCIO 14-1

Sabe-se que dois compostos contêm apenas nitrogênio e flúor. A análise cuidadosa mostra que 23,67 gramas do composto I contêm 19,00 gramas de flúor e que 26,00 gramas do composto II contêm 19,00 gramas de flúor.

- Para cada composto, calcule a massa de nitrogênio combinada com 19,00 gramas de flúor.
- Qual é a razão da massa calculada de nitrogênio no composto II para a do composto I?
- O composto I é NF_3 . Este composto contém um átomo de nitrogênio para três átomos de flúor. Quantos átomos de nitrogênio há para três átomos de flúor em cada uma das fórmulas moleculares N_2F_2 e N_2F_4 ? Compare estas razões atômicas com a razão ponderal obtida na parte (b) e conclua que o composto II poderia ter fórmula N_2F_4 mas não N_2F_2 .

14-1.3 Lei de Combinação Volumétrica

Verifica-se que os gases reagem em proporções volumétricas simples, e que a relação entre o volume de qualquer produto gasoso e o volume dos reagentes é representada por números inteiros. Assim, dois volumes de hidrogênio reagem

exatamente com um volume de oxigênio para produzirem exatamente dois volumes de vapor d'água (todos à mesma temperatura e pressão). Estas relações inteiras sugerem naturalmente um modelo corpuscular da matéria e, com a hipótese de Avogadro, são facilmente explicadas à base da teoria atômica.

Novamente não constitui surpresa as relações volumétricas de números inteiros simples serem facilmente explicadas pela teoria atômica. A teoria atômica foi proposta para este fim, conforme indicado no Capítulo 2.

Em suma, verifica-se que as relações ponderais e volumétricas, observadas nas transformações químicas, proporcionam um fundamento experimental para a teoria atômica. Todos os conceitos químicos contemporâneos baseiam-se no modelo atômico e, portanto, toda interpretação química bem sucedida fortalece nossa crença na utilidade desta teoria.

14-1.4 Prova Química para a Natureza Elétrica dos Átomos

Foi dito que o núcleo atômico apresenta carga positiva e que está rodeado por um número de partículas, carregadas negativamente, chamadas elétrons. Supôs-se, também, que o núcleo contém a maior parte da massa do átomo, sendo constituído de prótons e neutrons, cada qual tendo cerca de duas mil vezes a massa do elétron. Como sabemos que os átomos são assim constituídos? Como sabemos que existe o elétron? As relações ponderais associadas às reações químicas fornecem mais uma vez, a prova principal.

No Capítulo 12 discutimos o funcionamento de uma célula eletroquímica. Interpretamos com êxito, em termos da teoria atômica, as transformações químicas produzidas pelo movimento da carga elétrica. Para compreender o impacto destas experiências sobre o desenvolvimento da teoria atômica, devemos considerar as idéias sustentadas no século XIX. Quando Michael Faraday realizou suas primeiras experiências de eletrólise (nos primórdios da década de 1830), a teoria atômica já havia sido proposta, mas ainda ninguém havia sugerido a existência de elétrons. Não havia razão para suspeitar que a eletricidade consistisse de unidades individuais. Faraday observou que a quantidade de eletricidade necessária para depositar certa massa de um elemento, partindo de soluções de seus

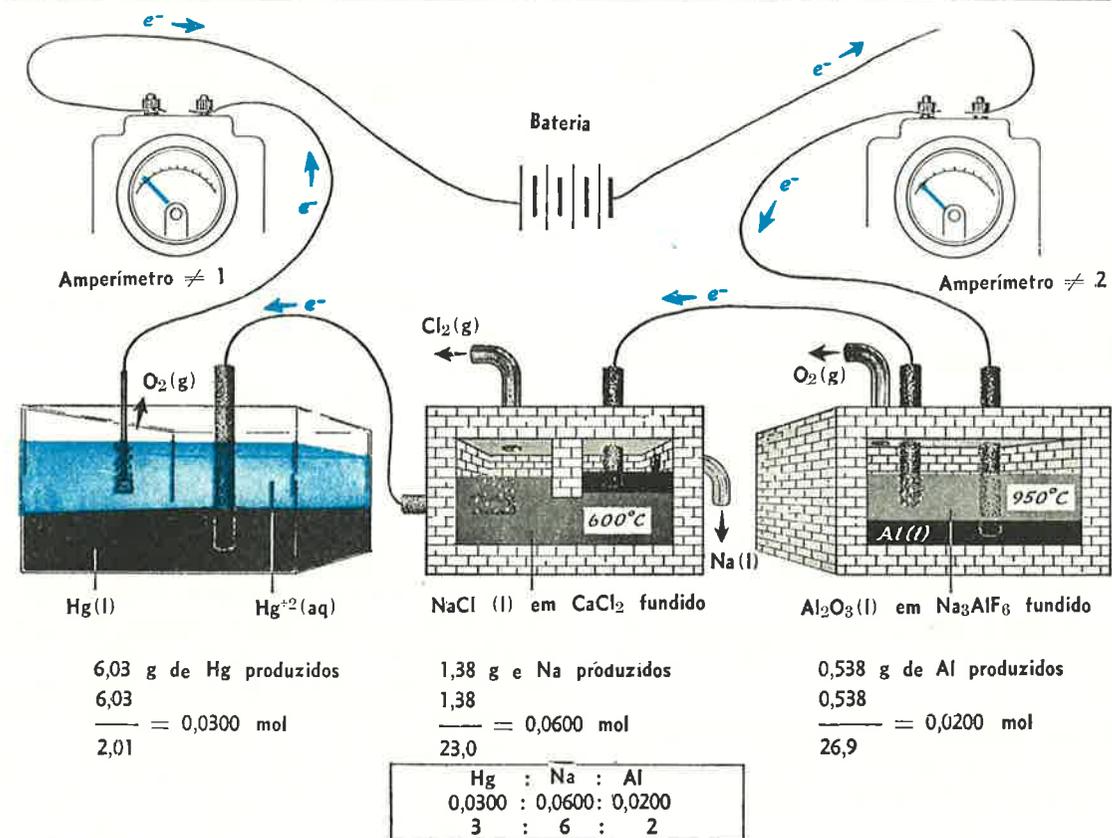


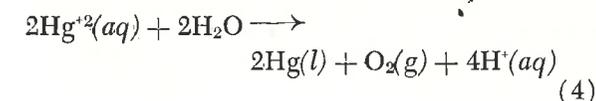
Fig. 14-2 — Massas de elementos diferentes depositados por determinada quantidade de eletricidade

diferentes compostos, era sempre igual a uma constante, ou algum múltiplo simples desta constante. Por exemplo, a quantidade de eletricidade que depositará 6,03 gramas de mercúrio metálico a partir de uma solução de perclorato mercúrico, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, depositará a mesma quantidade de mercúrio de uma solução de nitrato mercúrico, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Por outro lado, esta mesma quantidade de eletricidade depositará exatamente o dobro de mercúrio, $2 \times (6,03) = 12,1$ gramas, de uma solução de perclorato mercurioso, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$. Se expressarmos os resultados experimentais de Faraday em termos da teoria atômica, veremos que o número de átomos de mercúrio depositado por uma determinada quantidade de eletricidade é uma constante ou um múltiplo simples desta constante. Aparentemente, esta determinada quantidade de eletricidade pode "contar" átomos. Uma interpretação simples deste fenômeno é a de que há "pacotes" de eletricidade. Durante a eletrólise, estes "pacotes" são distribuídos, um para cada átomo, ou dois para cada átomo, ou ainda três.

A segunda das observações de Faraday foi a de que as massas de elementos diferentes, que

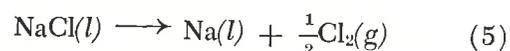
foram depositadas pela mesma quantidade de eletricidade, apresentavam relações de números inteiros simples quando divididas pelas respectivas massas atômicas. Suponha, por exemplo, que passe corrente elétrica através das três células de eletrólise representadas na Figura 14-2. Os dois amperímetros mostram a mesma leitura, indicando que a corrente que entra na célula à direita é idêntica àquela que sai da célula à esquerda. Assim, o circuito elétrico assegura que a mesma quantidade de eletricidade atravessa cada uma das três células.

Na primeira célula a reação total é a produção de mercúrio metálico e oxigênio gasoso através da eletrólise do nitrato mercúrico aquoso:



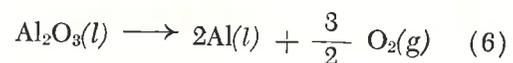
Depois que a corrente passar através da célula durante determinado tempo, verifica-se que foram produzidos 6,03 gramas de mercúrio.

Na segunda célula o cloreto de sódio fundido é eletrolisado.* A reação completa é



A mesma corrente que produziu 6,03 gramas de mercúrio produz 1,38 gramas de sódio fundido.

A terceira célula representa, o processo eletrolítico para fabricar industrialmente o alumínio. O Al_2O_3 é eletrolisado** e a reação total é:



Constata-se que a mesma corrente produtora de 6,03 gramas de mercúrio produz 0,538 grama de alumínio.

Assim, após passar a mesma quantidade de eletricidade através das três células, as massas dos metais produzidos serão as seguintes:

6,03 g de Hg

1,38 g de Na

0,538 g de Al

Como se relacionam estas massas? Faraday verificou que resultavam números simples se cada massa fôsse dividida pela respectiva massa atômica:

$$\frac{\text{massa de Hg}}{\text{massa atômica de Hg}} = \frac{6,03 \text{ g}}{201 \text{ g/mol}} = 0,0300 \text{ mol}$$

(*) Na prática, adiciona-se cloreto de cálcio a fim de baixar o ponto de fusão da mistura salina e mesmo assim, a temperatura deve ser alta (600°C). Este é o processo industrial de fabricação de sódio metálico.

(**) Esta é a base para a fabricação industrial de alumínio. Um outro sal é acrescentado como solvente, a fim de baixar o ponto de fusão; a mistura de Al_2O_3 e Na_3AlF_6 (criolita) pode ser eletrolisada a 950°C.

$$\frac{\text{massa de Na}}{\text{massa atômica de Na}} = \frac{1,38 \text{ g}}{23,0 \text{ g/mol}} = 0,0600 \text{ mol}$$

$$\frac{\text{massa de Al}}{\text{massa atômica de Al}} = \frac{0,538 \text{ g}}{26,9 \text{ g/mol}} = 0,0200 \text{ mol}$$

Estes três números estão simplesmente relacionados entre si, conforme se vê pelas razões:

$$\begin{array}{ccc} \text{Hg} & : & \text{Na} & : & \text{Al} \\ 0,0300 & : & 0,0600 & : & 0,0200 \\ 3 & : & 6 & : & 2 \end{array}$$

Dentro da teoria atômica, este resultado significa que determinada quantidade de eletricidade depositará um número fixo de átomos, ou algum múltiplo simples deste número, *qualquer que seja o elemento*. Assim, em ambas experiências de Faraday, verificamos que um átomo pode transportar somente uma quantidade fixa de carga, ou algum múltiplo simples desta quantidade. Portanto, a carga elétrica vem em "pacotes". Um átomo pode transportar um, dois, talvez três pacotes de carga, mas não 1,5872 pacotes. Qualquer que seja o pacote de carga, ele é o mesmo para todos os átomos. A compreensão de que a carga elétrica vem em pacotes deu origem à hipótese de que a eletricidade é constituída de partículas. Visto que os átomos transportam cargas elétricas, então devem conter essas partículas.

EXERCÍCIO 14-2

Ao passar uma corrente através das células representadas na Figura 14-2, compara-se o volume de oxigênio produzido na primeira célula com o volume de cloro produzido na célula central (os dois à mesma temperatura e pressão). Verifica-se que o volume de cloro é exatamente o dobro do oxigênio. Aplicando a hipótese de Avogadro, explique como este resultado indica que a eletricidade pode "contar" átomos.

14-2 "VENDO" AS PARTES DO ÁTOMO

Apesar do apóio convincente à teoria atômica fornecido pelas evidências químicas, há um recurso intuitivo que se aproxima mais do tipo de "visão direta". Experiências dessa natureza permitem uma concepção muito mais pormenorizada do átomo e de sua constituição.

14-2.1 "Vendo" Elétrons

As experiências de Faraday forneceram as primeiras bases para a hipótese da eletricidade consistir-se de cargas unitárias chamadas elétrons. Outras experiências envolvendo a passagem da eletricidade através de gases fornecem outras provas da existência de elétrons.

Examine o aparelho da Figura 14-3. Um tubo de vidro é equipado com eletrodos de tal modo que possa ser aplicada uma diferença de potencial de 10.000 volts através do espaço ocupado por determinado gás a várias pressões. Suponha, por exemplo, que no tubo seja introduzido neônio. Com a voltagem aplicada, o gás começará a conduzir eletricidade quando sua pressão fôr reduzida a cerca de 0,01 atmosfera. O tubo brilhará, então, com a cor característica dos "anúncios de neônio". Se fôr usado outro gás, a cor será diferente, mas, em outros aspectos, o comportamento será aproximadamente o mesmo. Se a pressão fôr reduzida até cerca de 10^{-6} atmosfera, o brilho do gás desaparece mas permanece

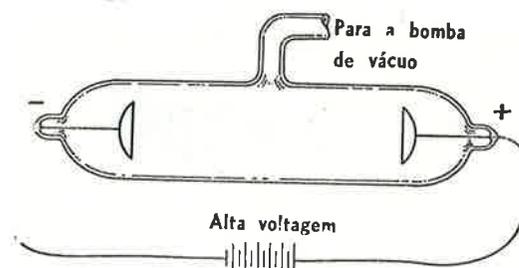


Fig. 14-3 - Descarga elétrica através de um gás.

uma fluorescência nas paredes de vidro do tubo. No aparelho representado na Figura 14-4 demonstra-se que a fluorescência é causada por partículas ou por raios luminosos que se propagam do eletrodo negativo e atravessam o eletrodo positivo através do orifício triangular existente no centro do eletrodo. Quando o tubo está em funcionamento aparece na parede de vidro uma área brilhante na posição A, que está diretamente oposta e tem a mesma forma do orifício no eletrodo positivo. Visto que esta área brilhante é limitada pela "sombra" do eletrodo positivo, ela deve ser causada por raios que se propagam em linhas retas.

A Figura 14-5 mostra este mesmo aparelho equipado com um par auxiliar de eletrodos, as placas P_1 e P_2 . Ligando-se a chave S, aplica-se uma voltagem elétrica às placas P_1 e P_2 . Quando a chave S_1 está desligada, a

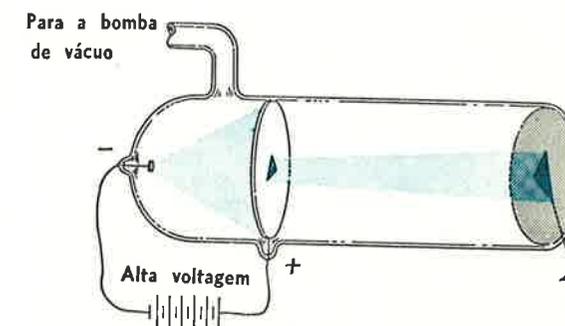
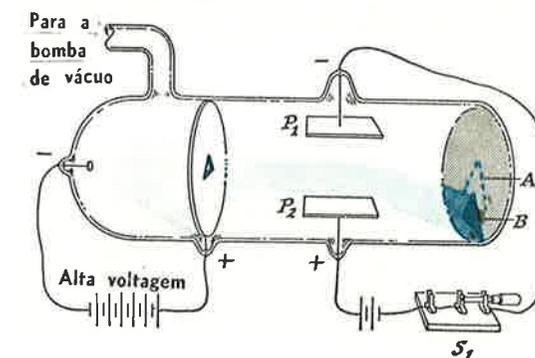


Fig. 14-4 - Tubo de descarga elétrica, pressão muito baixa. Os elétrons deslocam-se do eletrodo negativo para o eletrodo positivo; alguns deles passam através do orifício triangular, produzindo mancha triangular no anteparo fluorescente.

fluorescência aparece na posição A, tal como na Figura 14-4. Quando S_1 está ligada, entretanto, a mancha fluorescente desloca-se para a posição B. Aparentemente, a mancha fluorescente é causada por partículas que são atraídas ao eletrodo carregado positivamente, P_2 . Portanto, estas partículas devem estar carregadas negativamente. Nessas condições, a luz não pode ser desviada, e por isso a fluorescência não pode ser causada pela luz. Tais experiências com os tubos de descarga mostram que existem partículas carregadas negativamente. Sabe-se agora que estas partículas são os elétrons.

Esta experiência apresenta algumas características de observação tipo "visão direta". Em primeiro lugar, a mancha incandescente é visível diretamente. Em segundo lugar, é fácil imaginar um feixe invisível de partículas atravessando rapidamente o orifício triangular do eletrodo e indo chocar-se contra o anteparo fluorescente, formando um feixe de luz. Em terceiro lugar, a experiência fornece informações pormenorizadas acerca destas partículas, difíceis de serem obtidas de

Fig. 14-5 - Tubo de descarga elétrica com eletrodos de deflexão.



outra maneira. A carga elétrica numa partícula torna-se bem evidente pela experiência de deflexão. Medidas precisas de tais desvios permitem obter a razão entre a carga do elétron e sua massa.

Contudo, há uma efetiva diferença entre esta experiência e a "visão direta" que se tem do vulto indistinto do coletor de lixo. Não vemos o elétron diretamente; em vez disso, vemos um fecho de luz no anteparo fluorescente. Não se considera que a luz seja o elétron; o fecho de luz é causado pela avaria que as moléculas do anteparo sofrem, avaria esta resultante do choque de elétrons. Uma comparação mais apropriada com nossa analogia seria ver algumas pegadas no jardim. Supomos que as pegadas são causadas pelo coletor de lixo. Então, a partir de determinadas características das pegadas, como tamanho, profundidade, espaçamento, formamos uma imagem pormenorizada de sua altura, peso e maneira de caminhar. Verificar-se-á que isto é típico da maioria das experiências que poderiam ser chamadas "ver" átomos e seus constituintes. Vemos as suas "pegadas": os fechos de luz num anteparo, as marcas numa chapa fotográfica, as descargas num contador Geiger, etc. Estas "pegadas" consolidam sobremaneira a teoria atômica e fornecem informações pormenorizadas sobre a natureza dos átomos.

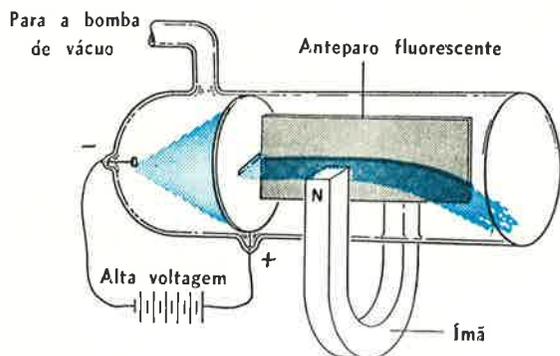
A RAZÃO ENTRE A CARGA E A MASSA DO ELÉTRON, e/m

Pela ação de um campo magnético, pode-se fazer com que os elétrons sigam uma trajetória curva. Tais experiências conduzem à determinação da razão entre a carga elétrica de um elétron, e , e a sua massa, m .

Examine o aparelho representado na Figura 14-6. O equipamento é semelhante ao da Figura 14-4, com exceção do anteparo fluorescente dentro do tubo, que revela a trajetória das partículas que atravessam a fenda no eletrodo positivo. Quando se aplica um campo magnético, a trajetória do elétron torna-se curva. Uma análise matemática da curvatura permite uma interpretação desta experiência, para conduzir à determinação de e/m .

Os cálculos poderão ser feitos, somente se for conhecida a força do campo magnético e se este for uniforme. Portanto, utiliza-se um aparelho mais apropriado do que o representado na Figura 14-6. Uma corrente elétrica circulando através de uma bobina gera um campo magnético que é facilmente medido e prontamente

Fig. 14-6 — O efeito de um campo magnético no fecho de elétrons.



uniformizado (tomando-se uma bobina cujas dimensões sejam maiores do que o aparelho).

Substituindo, então, uma bobina grande pelo ímã representado na Figura 14-6, podemos efetuar a nossa medida. O fecho de elétrons passa através do eletrodo positivo e atinge a extremidade mais distante do tubo, produzindo a mancha fluorescente. Quando o campo magnético é ligado (fazendo com que passe corrente através da bobina), a mancha fluorescente se desloca. Isto acontece porque uma partícula carregada e em movimento num campo magnético uniforme tem uma trajetória que é um arco de um círculo. A partir do desvio da mancha e do comprimento do aparelho, pode-se determinar o raio desta trajetória circular. Chamaremos este raio de r .

Este raio é útil porque está relacionado com a massa, m , a carga, e , e a velocidade, v , do elétron. É determinado, também pela força do campo magnético, B , a saber:

$$r = \frac{m}{e} \times \frac{v}{B} \quad (7)$$

Esta equação demonstra que quanto maior for a massa ou a velocidade da partícula, menos curva será sua trajetória (um pequeno valor de r descreve uma trajetória altamente curva). Por outro lado, a trajetória da partícula torna-se mais encurvada quando se aumenta a intensidade do campo magnético.

Pode-se dar à equação (7) a forma

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{r} \times \frac{v}{B} \quad (8)$$

A equação (8) mostra como calcular a relação carga/massa para o elétron, se r for medido e tanto v como B forem conhecidos.

Contudo, a velocidade, v , do elétron é ainda desconhecida. Podemos calcular seu valor baseando-nos no trabalho realizado quando se acelera um elétron, fazendo-o deslocar-se do eletrodo negativo para o positivo. Este trabalho realizado é o produto da carga do elétron pela diferença de potencial, V , existente entre os eletrodos:

$$\text{Trabalho realizado pelo deslocamento do elétron} = e \times V \quad (9)$$

Este trabalho usado para acelerar o elétron aparece em forma de energia cinética. Sabemos, também, que a energia cinética do elétron pode ser expressa em termos de sua massa e velocidade:

$$\text{Energia cinética de um elétron em movimento} = \frac{1}{2} mv^2 \quad (10)$$

Devemos igualar (9) e (10): o trabalho realizado, eV , equivale à energia cinética que o elétron adquire, $\frac{1}{2} mv^2$:

$$eV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (11)$$

A voltagem, V , é obtida pela leitura do voltímetro.

Ambas as expressões (8) e (11) relacionam a razão e/m à velocidade do elétron e às quantidades medidas, r , B e V . Podemos calcular e/m eliminando v das duas equações. Este é um processo algébrico que pode ser efetuado de várias maneiras. Eis uma:

visto que (11) envolve v^2 , elevemos a expressão (8) ao quadrado:

$$\frac{e^2}{m^2} = \frac{v^2}{r^2 B^2} \quad (12)$$

Agora multipliquemos ambos os membros de (12) por m/e :

$$\frac{e}{m} = \frac{mv^2}{e} \times \frac{1}{r^2 B^2} \quad (13)$$

Agora podemos reformular (11), dando-lhe a forma

$$\frac{mv^2}{e} = 2V \quad (14)$$

E, finalmente, podemos substituir (14) em (13):

$$\frac{e}{m} = \frac{mv^2}{e} \times \frac{1}{r^2 B^2} = (2V) \times \frac{1}{r^2 B^2}$$

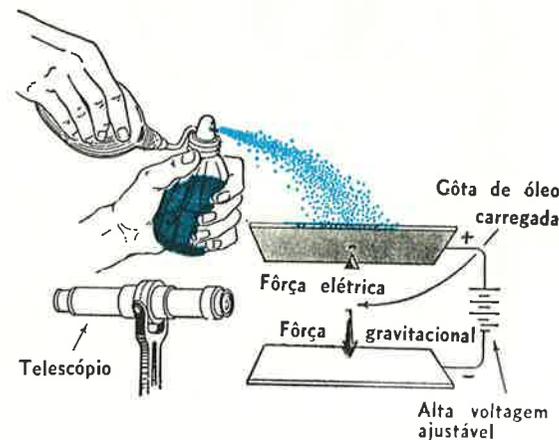
ou

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{r^2 B^2} \quad (15)$$

Medimos V (pela leitura do voltímetro), r (pelo desvio da mancha), B (pela corrente que atravessa as espiras da bobina do ímã), substituímos estes valores em (15) e calculamos

$$\frac{e}{m} = 1,759 \times 10^8 \frac{\text{coulombs}}{\text{grama}} \quad (16)$$

Fig. 14-7 — Aparelho de Millikan da gota de óleo para determinar a carga do elétron.



A CARGA DO ELÉTRON

Experiências como as descritas nas Figuras 14-3 a 14-6 confirmam que o elétron é uma partícula carregada negativamente e que está presente em todas as substâncias. A confirmação adicional, da natureza corpuscular da eletricidade, provém de experiências realizadas por um físico americano, Robert Millikan, em 1906, a fim de determinar a carga do elétron. O aparelho usado para esta experiência está esquematizado na Figura 14-7.

Góticulas de óleo ou de algum outro líquido são pulverizadas na parte superior do aparelho. Algumas góticulas caem na câmara inferior através de um pequeno orifício. Durante a sua produção, é muito provável que uma gota de óleo se torne carregada pela fricção. Quando uma gota de óleo penetra na câmara inferior, aplica-se uma voltagem às placas metálicas. Se a gota estiver carregada, a sua queda pode ser completamente impedida ajustando-se a voltagem de tal maneira que a força elétrica que atua sobre ela seja exatamente igual e oposta à força da gravidade.

Millikan fez milhares de determinações da carga em gotas de óleo, glicerol e mercúrio. A carga da gota era às vezes positiva e às vezes negativa, mas em todos os casos sua grandeza era algum múltiplo inteiro de $1,602 \times 10^{-19}$ coulomb. Em nenhum caso a carga era menor do que esta. Essas experiências dão uma evidente demonstração de que a unidade fundamental da eletricidade deve ser uma carga de $1,602 \times 10^{-19}$ coulomb. Se o elétron transporta esta unidade fundamental de eletricidade (acreditamos que transporte), o valor da sua carga deve ser $1,602 \times 10^{-19}$ coulomb:

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ coulomb} \quad (17)$$

Podemos empregar este valor da carga do elétron para calcular sua massa. Para isto, é necessário conhecer a relação (carga de elétron/massa de elétron) = e/m . Esta relação é medida por um aparelho baseado nos princípios expostos na Figuras 14-4 e 14-6. Usando-se o resultado $e/m = 1,759 \times 10^8$ coulombs/g, verifica-se que a massa de um elétron é:

$$m = \frac{1,602 \times 10^{-19} \text{ coulomb/elétron}}{1,759 \times 10^8 \text{ coulomb/g}} = 9,11 \times 10^{-28} \text{ g/elétron} \quad (18)$$

EXERCÍCIO 14-3

Suponha que cinco medidas de cargas na gota de óleo dêem os valores abaixo:

$$4,83 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$$

$$3,24 \times 10^{-19}$$

(*) Coulomb é uma unidade de carga elétrica. Sua grandeza pode ser avaliada por sua relação com o ampère. Um ampère é uma corrente elétrica de um coulomb de carga que, em cada segundo, passa por um ponto num fio. Um mol de elétrons tem, portanto, 96.500 coulombs de carga. Num fio que transporta 10 ampères, leva cerca de duas horas e meia para um mol de elétrons passar por qualquer ponto.

$9,62 \times 10^{-19}$ coulomb
 $6,44 \times 10^{-19}$
 $4,80 \times 10^{-19}$

- (a) Divida cada carga pelo menor valor, investigando assim as grandezas relativas destas cargas.
- (b) Supondo que cada medida tenha uma incerteza de $\pm 0,04 \times 10^{-19}$, decida qual é a carga do elétron indicada somente por estas experiências.

14 - 2.2 "Vendo" Ions Positivos

É possível realizar experiências para detectar ions positivos e medir suas propriedades (carga e massa). Estas experiências são semelhantes àquelas que descrevemos para os elétrons. Pode-se usar um tubo de descarga de gases, tal como o representado na Figura 14-3, pois as medidas mostram que tanto ions positivos como elétrons estão presentes. Enquanto os elétrons são acelerados para o eletrodo positivo, os ions carregados positivamente são acelerados no sentido oposto, para o eletrodo negativo. Estes ions podem ser retirados do aparelho como um feixe, da mesma maneira que o feixe de elétrons é retirado no aparelho da Figura 14-4. Obtém-se, assim, um feixe de ions positivos. Desviando-se estes feixes, por meio de campos elétricos e magnéticos, pode-se medir as cargas e as massas dos ions positivos.

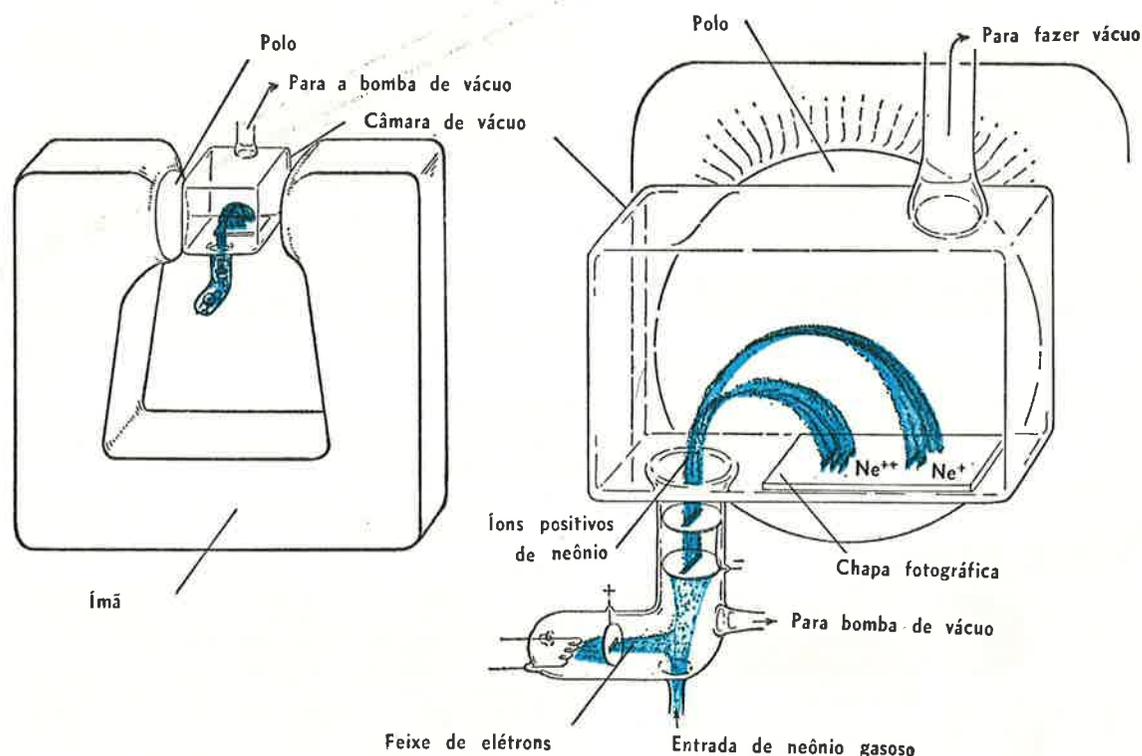
Os resultados das experiências deste tipo assinalam duas diferenças muito importantes sobre medições relacionadas a elétrons.

- (1) A razão carga/massa para os ions positivos altera-se quando se muda o gás no tubo. Quando se faz a medida (e/m) para os elétrons, obtém-se o mesmo valor, não importa qual o gás introduzido.
- (2) A razão carga/massa para os ions positivos é muito menor do que (e/m) para os elétrons. A interpretação destes fatos indica que os ions positivos são formados a partir do gás contido no tubo. Considera-se que a carga elétrica provem da retirada de um ou mais elétrons de um átomo ou molécula. Assim, o valor da razão (carga/massa) para ions positivos depende do gás porque cada tipo de átomo (ou molécula) tem massa distinta.

"PESANDO" IONS POSITIVOS. O ESPECTRÓGRAFO DE MASSA.

O espectrógrafo de massa é um instrumento com o qual se pode medir as massas de ions individuais, atômicos ou moleculares. A Figura 14-8 representa um tipo de espectrógrafo de massa. Os ions positivos são acelerados através da fenda do eletrodo negativo e, em seguida, passam por um campo magnético uniforme. À esquerda da

Fig. 14-8 — Espectrógrafo de massa e espectro de massa do neônio.



A RELAÇÃO ENTRE A CARGA E A MASSA DO ION POSITIVO, e/m

Num espectrógrafo de massa, os fatores que determinam a trajetória dos ions são os mesmos que discutimos quando consideramos a medida de (e/m) para o elétron. Naquele estudo deduzimos a equação (19):

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{r^2 B^2} \quad (19)$$

onde e = carga do elétron,

m = massa do elétron,

V = voltagem aceleradora,

B = força do campo magnético.

Para os ions positivos, a carga é e ou $2e$ ou, em geral, algum número inteiro, n , vezes a carga do elétron, e . Podemos representar a massa por M maiúsculo, indicando que está em jogo a massa de um ion positivo. Poderemos resolver (19) para achar a massa em função de V , B (condições experimentais que controlamos), n (que será um, dois, três ou algum número inteiro baixo) e r , o raio que medimos na chapa fotográfica:

$$M = \frac{ner^2 B^2}{2V} \quad (20)$$

Pela equação (20) podemos confirmar quantitativamente as nossas identificações das massas iônicas e suas cargas. As duas séries de três manchas dão a entender que uma série é causada por três isótopos com a mesma carga iônica, a segunda série pelos mesmos três isótopos contendo outra carga iônica. A medida dos raios mostra que uma série tem um raio maior, ultrapassando o raio da outra por um valor exatamente igual à raiz quadrada de dois. Esta relação está conforme a atribuição de $+1$ a uma série de ions e $+2$ à outra série. Os cálculos baseados na suposição de que $n = 1$ para a série mais externa, ao lado dos raios exatamente medidos das trajetórias correspondentes às três manchas fornecem as massas isotópicas 20, 21 e 22 gramas/mol, para os três isótopos estáveis do neônio. Se o valor verdadeiro de n para esta série mais externa fosse $n = 2$, as massas calculadas corresponderiam às massas isotópicas 40, 42 e 44 gramas/mol. A escolha entre as duas suposições é feita geralmente com base em argumentos químicos acerca dos possíveis átomos ou moléculas presentes.

Figura 14-8 o aparelho está apoiado entre os polos de um ímã forte. A direita está uma ampliação do espectrógrafo com o campo magnético colocado verticalmente através da figura. Este é o quadro do espectrógrafo de massa visto por uma formiga assentada num polo do ímã e olhando para o outro.

Os ions positivos podem ser produzidos com um tubo de descarga incandescente, igual ao representado na Figura 14-3. Mais comumente, porém, os átomos ou moléculas em estado gasoso são bombardeados com um feixe de elétrons, conforme se vê na Figura 14-8. Se os elétrons bombardeadores têm energia suficiente, provocam a formação de ion positivo ao ocorrerem colisões com moléculas gasosas. A figura mostra o gás neônio entrando pela parte inferior. O gás passa através do feixe de elétrons e alguns dos átomos colidem com os elétrons, formando ions de neônio. Formam-se tanto ions Ne^+ como Ne^{++} , acelerados pelo eletrodo contendo uma fenda. Quando os ions positivos entram no campo magnético, seguem uma trajetória circular. Possuem um grande raio de curvatura quando a massa é grande e pequeno raio de curvatura se a carga for grande. Assim, cada ion positivo segue uma trajetória circular fixada por sua massa e carga. Após descreverem um arco de 180° , os ions incidem sobre uma chapa fotográfica. O impacto dos ions contra a chapa fotográfica causa uma reação que resulta no escurecimento da superfície sensibilizada, assim como na exposição à luz. Tal registro mostra u'a mancha para cada ion numa posição determinada pela razão carga/massa. A medida da situação de cada mancha revela as massas dos ions. O registro recebe o nome de espectro de massa.

Quando se coloca o gás neônio no espectrógrafo, o espectro de massa apresenta dois grupos bem separados, cada qual com três manchas. As três manchas correspondentes aos raios maiores são causadas pelos ions de neônio que possuem uma única carga positiva, enquanto as três manchas correspondentes aos raios menores são causadas por ions duplamente carregados. Para cada carga iônica há três manchas ligeiramente separadas indicando que o neônio se compõe de átomos de três massas diferentes. Isto demonstra que o neônio comum apresenta três isótopos diferentes. As quantidades relativas destes isótopos podem ser determinadas medindo-se a intensidade das manchas causadas por cada um dos feixes de ions.

EXERCÍCIO 14-4

Quando o cloro, Cl_2 , é submetido a exame num espectrógrafo de massa, formam-se os ions Cl_2^+ , Cl^+ e Cl^{++} . Lembrando-se de que há dois isótopos de cloro, 35 (75%) e 37 (25%), descreva qualitativamente o aspecto do espectro de massa. Qual ion produzirá linhas de raio maior? Qual de raio menor? Quantas linhas produzirá cada ion?

A Figura 14-8 mostra um espectrógrafo de massa que emprega a detecção fotográfica. E também possível a detecção não fotográfica. Os ions, depois de serem separados segundo a respectiva massa e carga, podem ser "contados" por um dispositivo para medir carga. A vantagem de tal detector é dar o resultado continuamente num diagrama de papel, eliminando assim o incômodo e lento processo fotográfico.

EXERCÍCIO 14-5

Suponha que um espectrógrafo de massa é usado para medir a relação carga/massa dos ions de flúor. O flúor tem apenas um único isótopo estável e sua massa atômica é de 19,0 gramas/mol. A partir da relação medida carga/massa, $5,08 \times 10^3$ coulombs/grama, e da suposição de que o ion tem uma única carga elétrica, calcule a massa de um ion. Repita o cálculo supondo que o ion possui duas cargas elétricas. Agora calcule o número de Avogadro a partir da massa de um mol de ions de flúor, usando ambos os cálculos feitos. Qual hipótese acerca da carga iônica você prefere? Poderia a outra também ser correta?

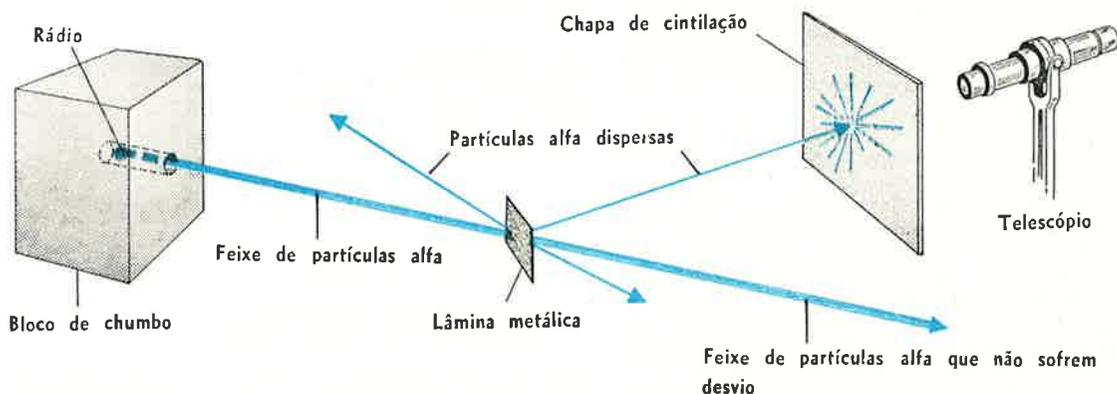


Fig. 14-9 — Aparelho de Rutherford para observar a dispersão das partículas alfa por meio de uma lâmina metálica. (O aparelho todo está encerrado numa câmara de vácuo.)

14-2.3 "Vendo" o O Núcleo: Estrutura do Átomo

Até aqui descrevemos experiências que indicam a existência dos átomos e que eles são constituídos de partículas carregadas. Sabemos também que toda a parte do átomo positivamente carregada está localizada numa região extremamente pequena, porém muito densa, chamada núcleo. Os elétrons, negativamente carregados, gastam a maior parte de seu tempo a distâncias relativamente grandes do núcleo. A história do modo como este modelo nuclear foi primeiramente proposto demonstra como a ciência progrediu.

O primeiro modelo pormenorizado do átomo proposto por J. J. Thomson em 1898, foi baseado na suposição de que o átomo seria uma esfera de eletricidade positiva, com elétrons incrustados, assim como ameixas num pudim. Esta sua representação não era de todo satisfatória, porque não permitia prever ou explicar as suas propriedades químicas. Finalmente, em 1911, uma série de experiências realizadas por Ernest Rutherford no laboratório da Universidade McGill, demonstrou que a representação do átomo de Thomson devia ser abandonada.

A experiência realizada por Rutherford e seu colaboradores consistiu no bombardeio de lâmina de ouro com partículas alfa, que são átomos de hélio duplamente carregados. O aparelho empregado em sua experiência está representado na Figura 14-9. As partículas alfa são produzidas pela desintegração radioativa do rádio, e um feixe estreito destas partículas emerge de um orifício profundo escavado num bloco de chumbo. O feixe de partículas está dirigido para uma fina lâmina de metal, que tem aproximadamente a espessura de 10.000 átomos. As partículas alfa são reveladas pela luz que produzem quando colidem com um anteparo fluorescente, que é uma chapa recoberta de sulfeto de zinco, bastante semelhante à parte anterior de um tubo de imagem do aparelho de televisão. O anteparo está montado num suporte, de tal maneira que pode ser

girado em torno de um círculo cujo centro está na mesma linha do ponto em que as partículas alfa incidem na lâmina. Atrás do anteparo está montado um telescópio, afim de que pequeníssimos flashes de luz, produzidos quando as partículas alfa se chocam contra o anteparo fluorescente, possam ser detectadas e contadas. O aparelho funciona numa câmara de vácuo para que não sejam causados desvios pelo impacto das partículas alfa sobre as moléculas gasosas.

A primeira observação feita com este aparelho permitiu verificar que, aparentemente, todas as partículas alfa passavam através da lâmina sem sofrer desvio. Vejamos se este resultado confere com o modelo do átomo proposto por Thomson. Você deve lembrar-se de que a representação do átomo de Thomson supunha que a carga positiva está distribuída por igual por todo o volume do átomo, com os elétrons negativos incrustados nele. Visto que os elétrons pesam tão pouco, a parte positiva é a responsável por quase toda a massa do átomo. Assim, o modelo de Thomson representa o átomo como um corpo de densidade uniforme.

Imagine como seria a nossa fina lâmina metálica caso fosse constituída por átomos de Thomson. As propriedades físicas de um sólido dão a entender que os átomos estão muito próximos uns dos outros, de tal modo que a lâmina metálica teria aparência semelhante à do diagrama representado na Figura 14-10. Naturalmente, a lâmina real tem a espessura de 10.000 átomos. Que aconteceria às partículas alfa se fossem disparadas contra um sólido de tal densidade uniforme? Em primeiro lugar poderíamos imaginar que elas seriam detidas ou devolvidas quando colidissem com os átomos. Mas como se observou que as partículas alfa atravessavam diretamente a lâmina, o problema, deve ser reconsiderado. Quando atiramos com um fuzil possante contra um alvo de papel, o projétil o atravessa. As partículas alfa produzidas pelo rádio possuem energia cinética muito alta e são muito semelhantes a balas de um fuzil possante. Talvez a altíssima energia cinética permita que uma partícula alfa atravesse diretamente os átomos da lâmina metálica. Visto que uma bala de fuzil disparada contra o papel o atravessa sem sofrer desvio, parece razoável concluir que a partícula alfa também passaria através da lâmina metálica sem sofrer desvio.

Em suma, no modelo de Thomson considera-se que a lâmina metálica tenha densidade essencialmente uniforme. Se isto é verdadeiro, não adianta bombardear

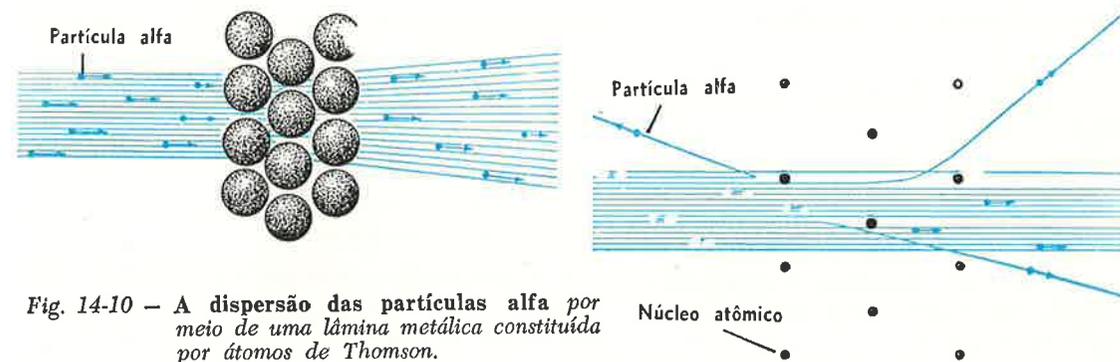


Fig. 14-10 — A dispersão das partículas alfa por meio de uma lâmina metálica constituída por átomos de Thomson.

partículas alfa na esperança de que sofram grandes ângulos de desvio. Na melhor das hipóteses, as partículas alfa poderiam sofrer desvios pequenos, resultantes de muitas colisões com muitos átomos. O modelo indica a distribuição dispersa representada na Figura 14-10.

Os primeiros resultados das experiências de Rutherford pareciam concordar com a concepção que Thomson fazia do átomo. Num exame mais cuidadoso, Rutherford fez uma descoberta surpreendente. Girando o anteparo em torno da lâmina metálica, ele e seus colaboradores puderam observar que ocorriam pouquíssimas cintilações em ângulos muito diferentes, algumas delas quase de 180°. Parecia que algumas das partículas alfa estariam sendo repelidas devido a uma colisão frontal com um objeto imóvel. Disse Rutherford: "É quase tão inacreditável, como se você tivesse disparado um cartucho de 40 centímetros contra um papel de seda e ele ricocheteasse e ferisse você." Pelo átomo de Thomson era impossível explicar a observação simultânea de desvios com ângulos grandes e ângulos pequenos.

A fim de explicar seus resultados experimentais, Rutherford idealizou uma nova representação do átomo. Na sua proposição, o átomo ocupa um volume aproximadamente esférico de 10^{-8} cm de raio e no centro de cada átomo há um núcleo de raio de cerca de 10^{-12} cm. Propõe, ainda, que este núcleo contenha a maior parte da massa do átomo e também possua uma carga positiva que seja algum múltiplo da carga do elétron. A região do espaço fora do núcleo deve ser ocupada pelos elétrons. Percebe-se, pela Figura 14-11, que a representação de Rutherford exige que a maior parte do volume do átomo seja uma região de densidade muito baixa.

Usando este modelo de átomo, podemos explicar por que as partículas alfa são desviadas tanto em ângulos grandes como em pequenos. Se fizéssemos as partículas

Fig. 14-11 — A dispersão das partículas alfa por meio de uma lâmina metálica constituída por átomos nucleares de Rutherford.

alfa chocar com uma lâmina metálica constituída por átomos baseados no modelo de Rutherford, apenas pouquíssimas partículas sofreriam um desvio apreciável. As partículas alfa, pesadas e animadas de alta velocidade, podem chocar-se com elétrons, que são mais leves, sem sofrerem desvio. Visto que a maior parte do volume da lâmina metálica é constituída por espaço relativamente vazio, a maior parte das partículas alfa atravessa o metal sem sofrer deflexão. É possível, contudo, que algumas partículas se dispersem em ângulos muito grandes. Visto que tanto a partícula alfa como o núcleo do átomo são carregados positivamente, ambos exercem uma força de repulsão mútua. Esta força torna-se intensa, apenas quando a partícula alfa se aproxima bastante do núcleo. Desde que o núcleo em questão é muito mais pesado do que a partícula alfa, ele pode desviá-la consideravelmente, assim como um poste de aço desvia a bala de um fuzil.

Além da representação qualitativa do átomo, as experiências de Rutherford proporcionam um meio de medição da carga do núcleo. A força que um núcleo exerce sobre uma partícula alfa depende da grandeza da carga do núcleo. Rutherford mostrou como relacionar o número de partículas alfa dispersas em algum ângulo com a magnitude da carga do núcleo. As primeiras medidas da carga nuclear por este método não foram muito exatas, mas mostraram que elementos diferentes possuem cargas nucleares diferentes. Em 1920, porém, as experiências relacionadas com a dispersão das partículas alfa já estavam tão aperfeiçoadas que podiam ser usadas para determinar com exatidão a carga nuclear.

14-3 "MEDINDO" ÁTOMOS E MOLÉCULAS

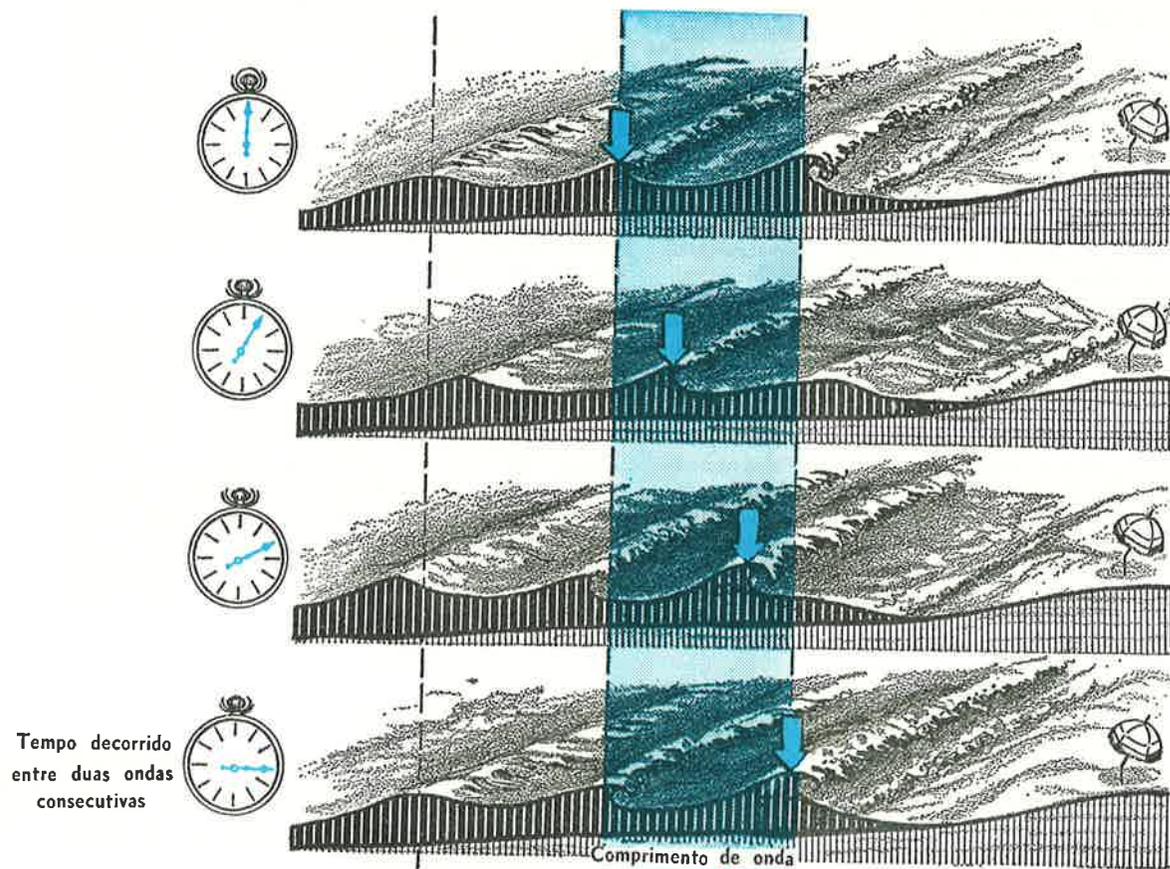
Há diversas maneiras para calcular-se os tamanhos de átomos nas moléculas e nos sólidos. São classificados como métodos "espectroscópicos" porque envolvem a interação da luz com a matéria. As medidas dão a dimensão do átomo no

sentido da intensidade do seu agrupamento. Estas dimensões de agrupamentos, medidas espectroscopicamente, forneceram as dos modelos atômicos já vistos.

14-3.1 Luz e Espectro de Frequência

A luz pode ser caracterizada por sua frequência ou seu comprimento de onda. Para compreender o significado destes termos, considere as ondas que se aproximam da praia e nela se quebram. A Figura 14-12 mostra duas medições que podemos fazer: a distância entre as cristas e o tempo decorrido entre duas ondas consecutivas. A distância entre as cristas chama-se comprimento de onda e pode ser expressa em centímetros. O tempo decorrido entre duas ondas consecutivas, τ , indica quão amíúde a onda passa por um ponto fixo. Frequentemente é especificada a recíproca, $1/\tau$, desta quantidade. Este valor, com a dimensão ondas por segundo, recebe o nome de frequência e é simbolizado por ν ("ni"). A luz, vibração eletromagnética que se desloca através do espaço, tem propriedades muito

Fig. 14-12 — As ondas podem ser caracterizadas ou pelo comprimento de onda ou pelo tempo decorrido entre duas ondas consecutivas.



semelhantes às das ondas de água. A vibração eletromagnética varia periodicamente, assim como a vibração da água e por isso pode ser caracterizada pela sua frequência. Outrossim, a luz desloca-se através do espaço, a distâncias determinadas entre as "cristas da onda", onde a vibração eletromagnética é maior. Esta distância é chamada comprimento de onda.

A Figura 14-13 mostra um espectrógrafo, instrumento que revela a composição de frequência da luz. A luz entrando por uma fenda estreita é focalizada num feixe por uma lente. Este feixe passa através do prisma. Toda a luz é refratada (desviada) pelo prisma angular, mas frequências diferentes (cores diferentes) sofrem desvios de ângulos diferentes. Resulta que a composição de frequência da luz penetrada pela fenda pode ser determinada pela imagem que produz num filme fotográfico. A fonte de luz é um filamento de tungstênio aquecido por uma corrente elétrica, à temperatura aproximada de 1000°C.

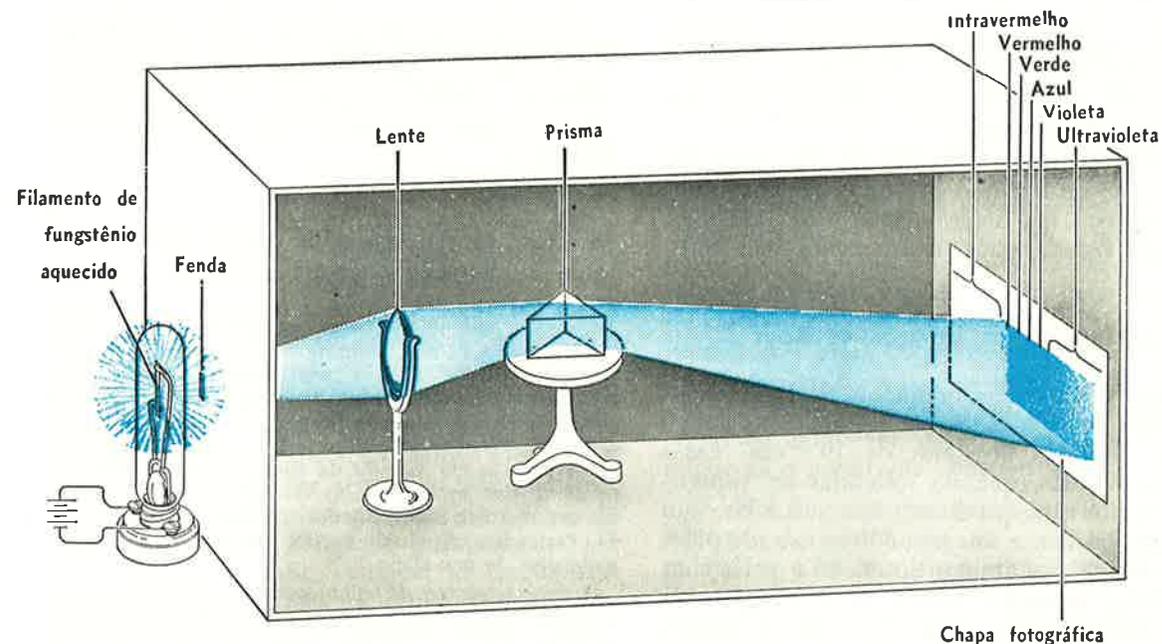


Fig. 14-13 — Espectrógrafo simples.

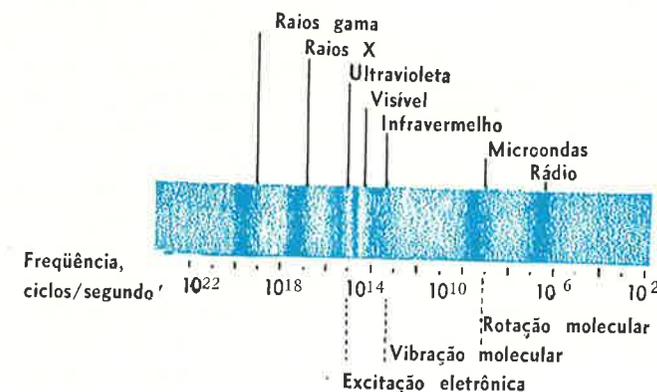
Esta separação da luz nas frequências de seus componentes produz um espectro. Este espectro é registrado no filme fotográfico porque o escurecimento do filme (ao ser revelado) é determinado pela intensidade da luz. Estudando o espectro aprendemos que cores diferentes correspondem a frequências diferentes. Verifica-se que a luz azul tem frequência de cerca de $7,5 \times 10^{14}$ ondas por segundo ou, em terminologia própria, $\nu = 7,5 \times 10^{14}$ ciclos por segundo. A luz vermelha tem frequência mais baixa; ν é de cerca de $4,3 \times 10^{14}$ ciclos por segundo.

A experiência apresentada na Figura 14-13 indica outro fato extremamente importante. O

filme fotográfico aparece escurecido em ângulos maiores do que naquele em que aparece a luz azul e em ângulos menores do que aquele em que aparece a luz vermelha. Isto significa que a luz emitida pelo filamento aquecido abrange frequências que não são detectadas a olho nu. As frequências mais baixas do que a frequência da luz vermelha são chamadas frequências do infravermelho. As frequências mais altas do que a frequência da luz violeta são chamadas frequências do ultravioleta.

Os cientistas agora consideram que o fenômeno eletromagnético chamado luz estende-se a ampla região de frequências — muito maior

Fig. 14-14 — Espectro luminoso completo.



ção que aquela relativamente estreita sensível ao olho humano. A Figura 14-14 mostra a região comumente estudada e os nomes comuns das várias regiões espectrais.

Há três regiões espectrais ou intervalos de frequências de luz que são especialmente úteis aos químicos na determinação dos tamanhos atômicos. Estudaremos sucintamente cada uma.

14-3.2 Imagens de Difração de Raios X

Os raios X são ondas luminosas de frequências da ordem de 10^{18} ciclos por segundo e comprimentos de onda próximos de 10^{-8} cm. Essas ondas luminosas, quando refletidas na superfície de um cristal, produzem imagens sobre um filme fotográfico. A imagem é determinada pelos espaçamentos dos átomos do cristal e pelas suas disposições espaciais. Obtém-se a imagem somente com raios X, porque ela resulta de efeitos de dispersão que ocorrem apenas se o comprimento de onda da luz for quase igual aos afastamentos atômicos dentro do cristal. Portanto, o conhecimento do comprimento de onda do raio X permite interpretar a imagem em termos do empacotamento atômico.

A Figura 14-15 mostra três imagens de difração de raios X obtidas de pequenas partículas cristalinas de cobre, alumínio e sódio metálicos. A semelhança qualitativa das imagens produzidas pelo cobre e pelo alumínio indica que eles possuem a mesma disposição cristalina. Medidas cuidadosas do espaçamento das linhas indicam que os átomos do cobre estão mais unidos, embora ocupem posições relativas semelhantes às dos átomos do alumínio. Ao contrário, a imagem de linhas produzidas pelo sódio não se assemelha a nenhuma das imagens precedentes. No cristal de sódio metálico, os átomos de sódio estão dispostos de maneira diferente.

Fig. 14-15 — Imagens de difração de raios-X de cobre, alumínio e sódio metálicos finamente divididos.



O método de difração de raios X aplicado aos sólidos dá uma visão tão pormenorizada da geometria cristalina quanto as representadas para o cloreto de sódio sólido na Figura 5-10, Volume I.

14-3.3 Espectroscopia de Micro Ondas: Rotação Molecular

As ondas radiofônicas têm comprimentos de onda macroscópicos (isto é, comprimentos de onda de muitos metros). Usando técnicas semelhantes àquelas usadas para gerar ondas de rádio, pode-se produzir "micro ondas", com comprimento de onda da ordem de 1 mm a 10 cm. Nesta região espectral, as moléculas gasosas absorvem luz em virtude da excitação de movimentos rotativos das moléculas. As frequências destes movimentos rotativos representados na Figura 7-8 (Volume I), dependem da distância dos átomos ao seu centro molecular de gravidade.

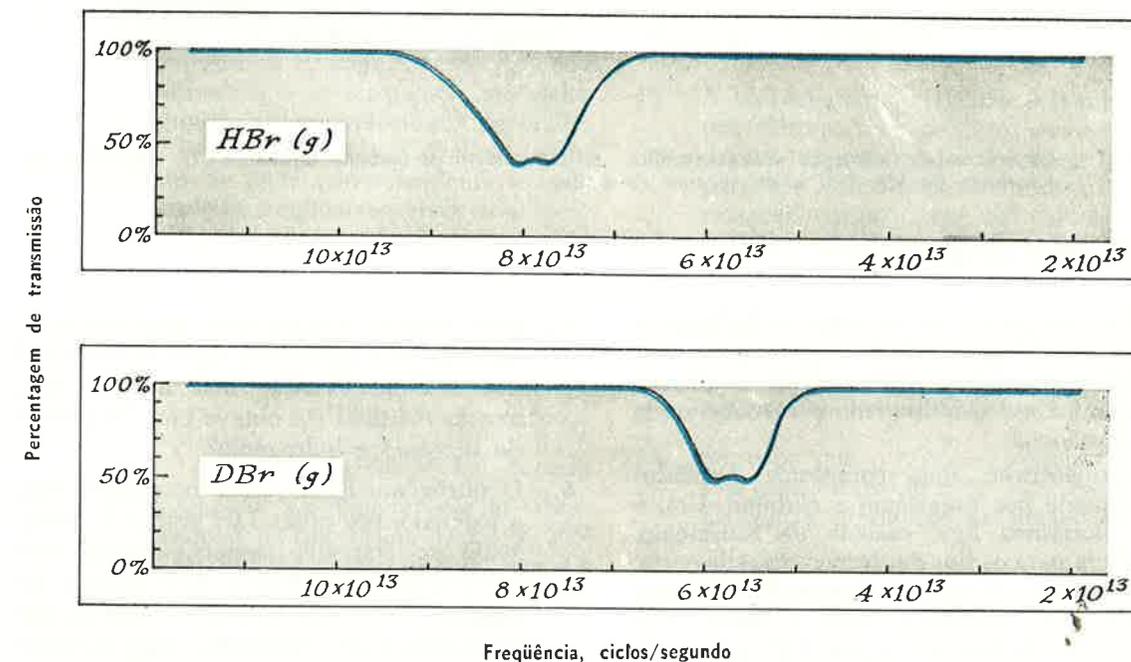
A espectroscopia de micro ondas é aplicável apenas a gases, mas é capaz de fornecer dados de extrema precisão. Por este método foram medidas distâncias interatômicas e estruturas de moléculas constituídas de poucos átomos.

14-3.4 Espectroscopia do Infravermelho: Vibração Molecular

A luz que se encontra no espectro, logo em seguida ao vermelho do espectro visível, chama-se luz infravermelha. As frequências desta luz estão num intervalo da ordem de 2×10^{13} a 12×10^{13} ciclos por segundo (com os comprimentos de onda compreendidos entre $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-4}$ cm aproximadamente). As moléculas absorvem luz nesta região espectral e a análise das frequências demonstra que as absorções estão associadas à excitação dos movimentos vibracionais. Estes movimentos de vai-e-vem dos átomos ocorrem em frequências próprias, assim como as frequências vibracionais próprias de um modelo de bola-e-mola usado para representar a molécula. Estas frequências próprias são determinadas pelas massas dos átomos, pela configuração molecular e pelas forças das ligações químicas que os unem. As frequências absorvidas pelas moléculas gasosas são, ainda, os fatores que fornecem informações sobre os momentos moleculares de inércia, a geometria molecular e as ligações químicas. Além disso, o estudo do infravermelho pode ser facilmente estendido aos estados líquido e sólido, encontrando, assim, amplo emprego na química.

A Figura 14-16 mostra um contraste entre o espectro de absorção infravermelha do brometo de hidrogênio gasoso, HBr, e do brometo de deutério gasoso, DBr. A escala horizontal indica a frequência. Para uma dada frequência, a escala vertical indica a percentagem da luz daquela frequência que é transmitida pela amostra. Assim, uma leitura de 100% significa que toda a luz é transmitida; portanto, não absorve luz. Na verdade, o HBr gasoso absorve numa única região espectral, próxima de $7,9 \times 10^{13}$ ciclos por segundo. Esta única absorção corresponde à excitação vibracional da ligação química no HBr. Há somente uma única ligação, daí uma só absorção. O espectro do DBr gasoso é semelhante, mas a absorção ocorre a cerca de $5,9 \times 10^{13}$ ciclos por segundo. Naturalmente, porque as propriedades químicas do DBr e do HBr são idênticas, a ligação química em DBr é idêntica a em HBr; contudo, as frequências de vibração destas duas moléculas diferem, porque as massas atômicas também diferem. Como

Fig. 14-16.— Espectros de absorção infravermelha de HBr e DBr gasosos.



o átomo de deutério é mais pesado do que o átomo de hidrogênio, ele vibra mais lentamente.

Moléculas mais complexas, com duas ou mais ligações químicas, possuem espectros de absorção mais complexos. Contudo, cada molécula possui um espectro tão característico que pode ser usado para revelar a presença dessa determinada substância molecular. Na Figura 14-17, temos as absorções apresentadas pelo tetracloreto de carbono líquido, CCl_4 , pelo dissulfeto de carbono líquido, CS_2 e pela mistura de CCl_4 líquido com uma pequena quantidade de CS_2 . As absorções de CS_2 , no espectro da mistura estão evidentes, de modo que o espectro infravermelho pode ser usado para detectar uma impureza e medir sua concentração.

O valor dos espectros infravermelhos na identificação de substâncias, na verificação da sua pureza e para sua análise quantitativa é tão importante quanto para o estudo das estruturas moleculares. O espectro infravermelho é tão importante quanto o ponto de fusão na caracterização de uma substância pura. Assim, a espectroscopia infravermelha veio enriquecer muitas técnicas usadas pelo químico.

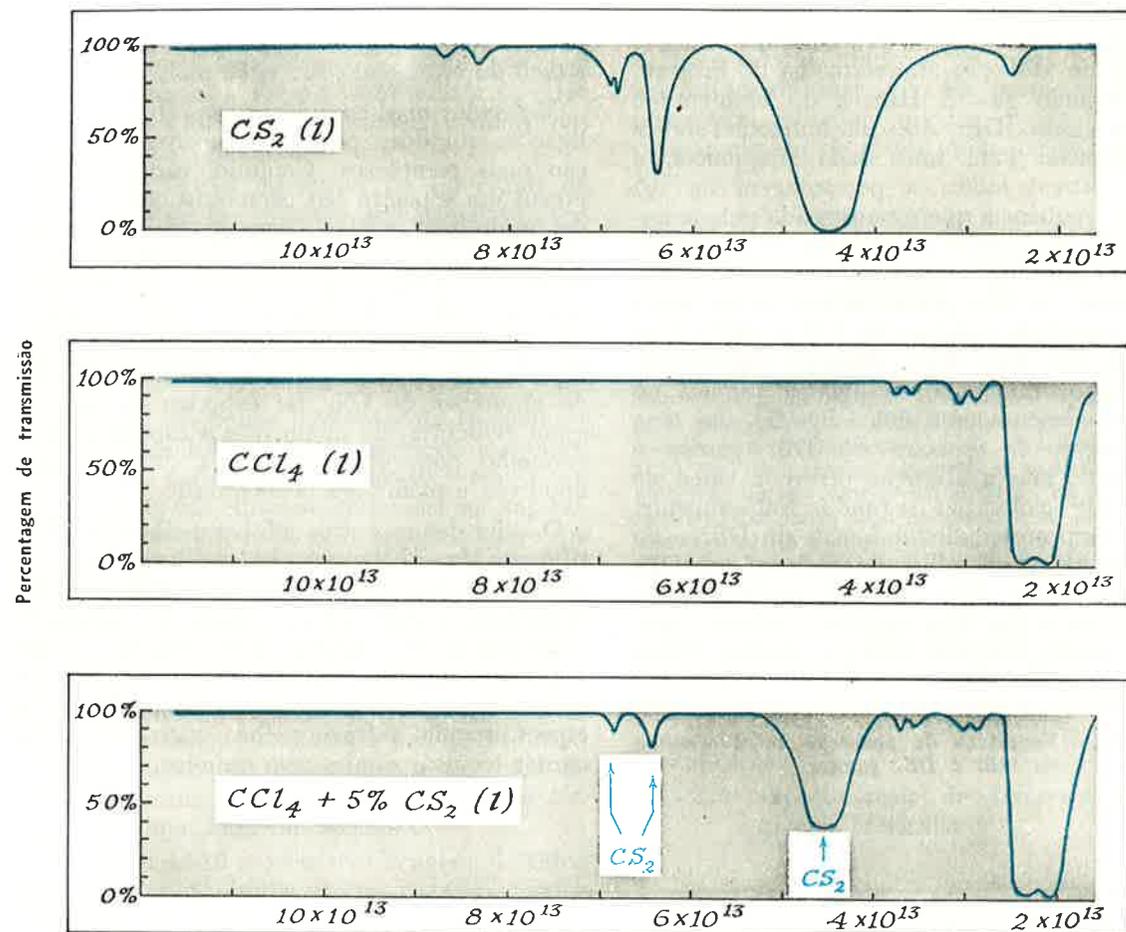


Fig. 14-17 — Espectros de absorção infravermelha de tetracloreto de carbono líquido, CCl_4 , dissulfeto de carbono líquido, CS_2 , e da mistura de ambos.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Um composto de carbono e hidrogênio contém 1,0 grama de hidrogênio para cada 3,0 gramas de carbono. Qual a relação atômica entre hidrogênio e carbono nesta substância?
- Conhecem-se dois compostos formados somente por tungstênio e carbono. Um, é a duríssima liga, carbeto de tungstênio, usada para os fios das ferramentas de corte. A análise desses dois compostos dá, para um, 1,82 gramas e, para o outro, 3,70 gramas de tungstênio por 0,12 grama de carbono. Determine a fórmula empírica de cada um.
- John Dalton julgava que água tivesse a fórmula HO (passou-se meio século antes que a atual fórmula fosse aceita). Que massas relativas ele obteve para os átomos de oxigênio e hidrogênio?
- O nitrogênio forma cinco compostos com o oxigênio, nos quais 1,00 grama de nitrogênio se combina respectivamente com 0,572, 1,14, 1,73, 2,28 e 2,85 gramas de oxigênio. Prove que as massas relativas dos elementos, nestes compostos, estão na razão de números inteiros baixos. Explique estes dados usando a teoria atômica.

- Usando o Apêndice 9, cite dois metais que dariam o mesmo número de moles encontrados para o alumínio na experiência indicada na Figura 14-2.
- Se n coulombs depositarem 0,119 grama de estanho de uma solução de SnSO_4 , quantos coulombs serão necessários para depositar 0,119 grama de estanho de uma solução de $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$?
- Suponha outras duas células ligadas às três da Figura 14-2. Numa delas, o cobre proveniente de uma solução de CuSO_4 está sendo depositado num dos eletrodos e na outra, o bromo, $\text{Br}_2(\text{g})$, está sendo convertido em íon brometo, Br^- . Quantos gramas de Cu e Br^- estariam sendo formados durante a mesma operação discutida na figura?
- O monóxido de carbono absorve luz de frequências próximas de $1,2 \times 10^{11}$, de $6,4 \times 10^{13}$ e de $1,5 \times 10^{15}$ ciclos por segundo. Não a absorve em frequências intermediárias.
 - Cite as regiões espectrais em que absorve (veja Figura 14-14).
 - Explique por que o monóxido de carbono é incolor.
- O comprimento de onda e a frequência de luz estão relacionados pela expressão $\lambda = c/\nu$, onde λ = comprimento de onda em centímetros, ν = frequência em ciclos por segundo, e c = velocidade da luz = $3,0 \times 10^{10}$ cm/segundo. Calcule o comprimento de onda correspondente a cada uma das três frequências absorvidas pelo CO (veja Problema 8). Expresse cada resposta em centímetros e em Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Resposta. $1,5 \times 10^{15}$ ciclos/seg.
 $2,0 \times 10^{-5}$ cm/ciclo =
 $= 2,0 \times 10^3 \text{ \AA}/\text{ciclo}$
- A molécula de oxigênio apresenta vibração molecular na frequência de $2,4 \times 10^{13}$ ciclos/segundo. Se a pressão é tal que u'a molécula de oxigênio faz cerca de 10^9 colisões por segundo, quantas vezes a molécula vibra entre as colisões?
- Depois de diversas gotas de óleo penetrarem na câmara de observação do aparelho de Millikan, liga-se e ajusta-se a voltagem. Uma gota pode permanecer estacionária, mas algumas das outras se deslocam para cima enquanto outras continuam a cair. Explique estas observações.
- Partículas de poeira podem ser retiradas do ar, fazendo-o passar por uma descarga elétrica e, em seguida, entre um par de chapas metálicas carregadas com cargas opostas. Explique como isto remove a poeira.
- Quantos elétrons seriam necessários para perfazer a massa de um grama? Qual seria a massa de um "mol" de elétrons?
- Ao aparecer a incandescência, quantas moléculas existiriam, aproximadamente, em cada centímetro cúbico do tubo representado na Figura 14-3? À pressão bem baixa, quando a incandescência torna a desaparecer?
- Descreva o espectro produzido sobre uma chapa fotográfica num espectrógrafo de massa, ao ser analisada a mistura dos isótopos de oxigênio (^{16}O , ^{17}O e ^{18}O). Considere apenas o registro correspondente aos íons +1 e +2.
- A hidroxilamina, NH_2OH , é bombardeada por elétrons e os produtos passam através de um espectrógrafo de massa. Os dois pares de linhas formados indicam para as relações carga/massa os valores 0,0625, 0,0588 e 0,1250, 0,1176. Como se pode interpretar isto?
- A platina e o zinco têm o mesmo número de átomos por centímetro cúbico. Lâminas finas destes elementos dispersariam diferentemente as partículas alfa? Explique.
- Suponha que o núcleo do átomo de flúor seja uma esfera de 5×10^{-13} cm de raio. Calcule a densidade do núcleo de flúor.
- A dimensão média do raio de um núcleo é 1×10^{-12} cm e a do raio de um átomo, 1×10^{-8} cm. Determine a razão entre o volume atômico e o volume nuclear.

Elétrons e a Tabela Periódica

O comportamento e a distribuição dos elétrons em torno do núcleo são os fatores que conferem ao átomo o seu caráter fundamental: o mesmo deve ocorrer com relação às moléculas.

C. A. COULSON, 1951

Já vimos que muita coisa se conhece a respeito da estrutura do átomo. Um pequeno núcleo constituído de prótons e nêutrons é o responsável pela maior parte da massa do átomo. Os elétrons ocupam o espaço em torno do núcleo assim como as abelhas enxameiam ao redor da colmeia. No átomo eletricamente neutro, o número de elétrons é igual ao número de prótons.

No Capítulo 6, descobrimos uma significativa regularidade entre os elementos. Dos 100 ou mais que existem, seis caracterizam-se pela ausência de reatividade química e são chamados gases inertes. Eles fornecem a chave para a mais importante correlação das propriedades químicas, vale dizer, a tabela periódica. Estes elementos não só constituem a pedra angular da tabela periódica, como, também, suas configurações eletrônicas parecem desempenhar papel predominante nas propriedades químicas dos outros elementos da tabela. Um elemento que precede imediatamente um gás inerte na tabela (isto é, um dos halogênios) possui forte tendência em adquirir um elétron adicional. O íon resultante negativamente carregado tem, por isso, o mesmo número de elétrons que o átomo do gás inerte seu vizinho. Em contraposição marcante, um elemento que vem imediatamente depois de um gás inerte (isto é, um dos metais alcalinos) cede elétrons com grande facilidade, resultando um íon positivamente carregado com

o mesmo número de elétrons que os do átomo do gás inerte seu vizinho. Em cada tipo de elemento, tanto halogênios como metais alcalinos, as propriedades químicas podem ser discutidas em termos da tendência dos átomos em adquirir ou ceder elétrons a fim de atingirem a estabilidade especial dos gases inertes. A importância desta tendência é revelada pelas diferenças dramáticas que existem entre as propriedades químicas dos halogênios e as dos metais alcalinos.

Verificou-se que esta estabilidade especial, associada às configurações eletrônicas dos gases inertes, influiu nas propriedades químicas de todos os elementos do terceiro período da tabela periódica (ver Seção 6-6.2). Cada elemento forma compostos nos quais atinge a configuração eletrônica de um gás inerte. Os elementos que possuem poucos elétrons a mais do que um gás inerte podem doar um ou dois elétrons para outro átomo capaz de recebê-los. Os elementos com número de elétrons pouco menor do que um gás inerte estão aptos a adquirir um ou dois elétrons ou de partilhá-los com outros átomos. Em todos os casos, o número de elétrons transferidos ou partilhados deve ser entendido em termos de estabilidade do gás inerte.

Neste capítulo utilizaremos nossos conhecimentos a respeito deste comportamento, orien-

tando-nos pela regularidade apresentada no Capítulo 6 e reproduzida na Tabela 15-1.

Tabela 15-1

REGULARIDADE ENTRE AS POPULAÇÕES ELETRÔNICAS DOS GASES INERTES		
GÁS INERTE	ELÉTRONS	DIFERENÇAS
hélio	2	2
neônio	10	10 - 2 = 8
argônio	18	18 - 10 = 8
criptônio	36	36 - 18 = 18
xenônio	54	54 - 36 = 18
radônio	86	86 - 54 = 32

A regularidade das diferenças 2, 8, 8, 18, 18, 32 entre as populações eletrônicas dos átomos de gases inertes forneceu aos cientistas compreensão pormenorizada e quantitativa das propriedades atômicas que deram origem à tabela periódica.

15-1 O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Assim como os gases inertes constituem a pedra angular da estruturação da tabela periódica, o átomo mais simples, o hidrogênio, é a chave desta estruturação. Os átomos de todos os outros elementos imitam o átomo de hidrogênio. Para verificar que isso é verdade, devemos examinar a interação dos átomos de hidrogênio com a luz. A luz emitida (ou absorvida) pelos átomos do hidrogênio recebe o nome de espectro do hidrogênio atômico. Este espectro explica a existência da tabela periódica.

15-1.1 Luz — Uma Forma de Energia

Antes que possamos analisar o espectro de átomos de hidrogênio, devemos familiarizar-nos mais com a luz. No Capítulo 14 ela foi caracterizada pela frequência ou pelo comprimento de onda. (Releia a Seção 14-3.1) Agora estudaremos outra propriedade da luz menos evidente do que as características da "onda de água". A luz é uma forma de energia.

A afirmação, "A luz é uma forma de energia", é coerente com muitas experiências comuns. Muitos de vocês já usaram uma lente manual para focalizar raios de luz sobre um pedaço de

EXERCÍCIO 15-1

Para verificar que esses números apresentam regularidade, examine a série de números 2-8-18-32. (Não levaremos em consideração, por ora, que tanto o 8 como o 18 aparecem duas vezes na série.)

(a) Considerando esta série incompleta você esperaria que o número seguinte (depois de 32) fosse par ou ímpar?

(b) Os números 2-8-18-32 foram obtidos mediante subtração das populações eletrônicas. Use essas diferenças para prever o número seguinte ao 32, na série.

(c) Divida os números 2-8-18-32 por dois. Use os resultados como base para prever o número subsequente ao 32 na série, adotando método diferente daquele de encontrar diferenças.

papel, fazendo com que ele pegasse fogo. Este processo é utilizado nas enormes fornalhas solares que atingem, assim, temperaturas de muitos milhares de graus e que fundem o mais refratário dos materiais. A elevação de temperatura no papel ou no material refratário é causada pela absorção de luz. Uma elevação de temperatura significa uma absorção de energia. Esta energia deve ter sido transportada pela luz.

Não precisamos de uma lente manual para "sentir" a energia dos raios luminosos. Basta lembrar-se dos efeitos dos raios solares em sua pele. Você não "vê" mas "sente" os efeitos da absorção de energia pelos tecidos da pele. Se houver queimadura, a dor é produzida por reações químicas desencadeadas pelos raios solares. Eis aí como, por experiência pessoal, você poderia afirmar que a luz transporta energia.

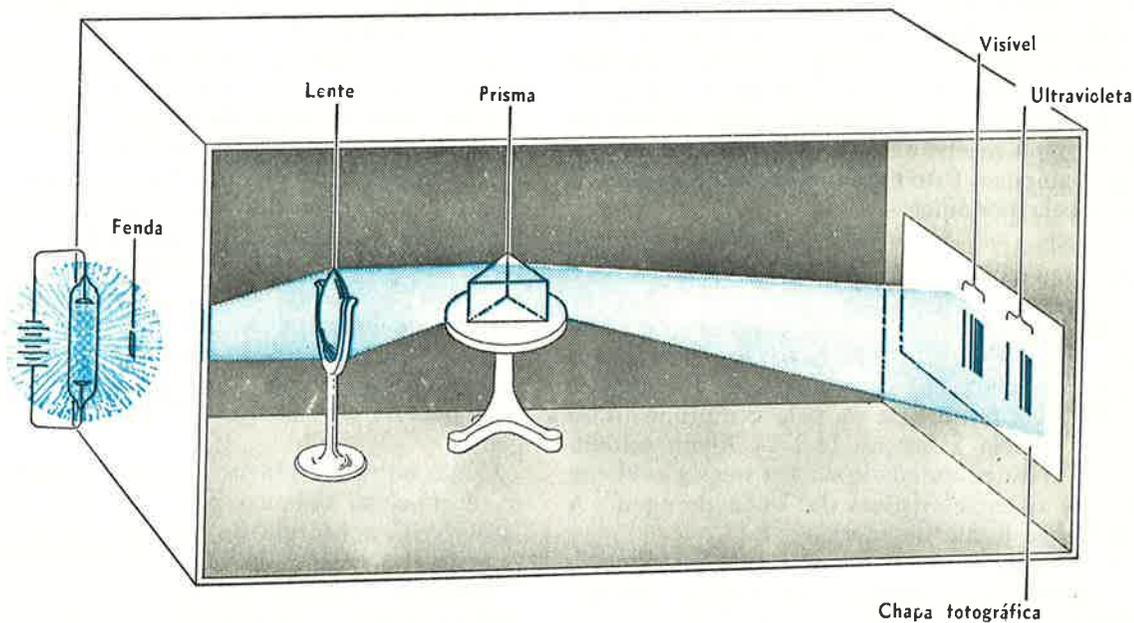
Como outra referência considere a fotossíntese, o processo químico pelo qual uma planta "armazena" a energia do sol. Sabe-se muito a respeito das reações químicas da fotossíntese e é realmente verdade que delas resultam compostos químicos cujo conteúdo de calor é mais alto do que o das substâncias iniciais. Estas

reações não se processarão na ausência de luz, pois é ela que fornece a energia necessária para esse fenômeno.

Esta experiência a propósito da luz, é apenas de natureza qualitativa. Precisamos de uma relação quantitativa. *Quanta* energia é transportada pela luz? A resposta é simples na forma, mas não no conceito. A luz, também, vem em pacotes. Cada pacote, chamado *fóton*, contém uma quantidade de energia determinada pela frequência. Esta afirmação está contida na famosa equação

$$E = hv \quad (1)$$

A quantidade h é a constante de Planck. É meramente um fator de conversão que reexprime a frequência, ν em unidades de energia. A prova experimental que conduziu à equação (1) tem uma história fascinante que será tratada em aulas de física. Nosso interesse está na aplicação desta equação à interpretação do espectro do hidrogênio atômico. Este espectro dá um registro das frequências que são emitidas por um átomo de hidrogênio. Pela equação (1), portanto, o espectro também dá informações a respeito das energias que um átomo de hidrogênio possa possuir.



15-1.2 A Luz Emitida por Átomos de Hidrogênio

A Figura 15-1 mostra novamente o espectrógrafo descrito na Seção 14-3.1. Desta vez a fonte luminosa é um tubo de descarga de um gás, semelhante ao ilustrado na Figura 14-3, página 327. Como naquele caso, parte da luz emitida pela fonte atravessa uma fenda estreita e, ao passar pela lente, converge para um foco, formando um raio. Este raio luminoso é, então, refratado (desviado) pelo prisma angular. O espectro, ou conjuntos de frequência da luz, aparece na chapa fotográfica.

Quando há gás hidrogênio no tubo de descarga e se lhe é aplicada alta voltagem, há emissão de luz. Observada a olho nu, a luz parece ter cor magenta, mas o espectrógrafo mostra um fato surpreendente! Em vez de um razoável escurecimento contínuo sobre a chapa fotográfica (conforme obtido de um filamento de tungstênio incandescente), a chapa apresenta uma série de linhas! Cada linha corresponde a uma frequência determinada emitida pelos átomos de hidrogênio. Cada espaço entre duas

Fig. 15-1 — Espectro da luz emitida por um tubo de descarga de hidrogênio.

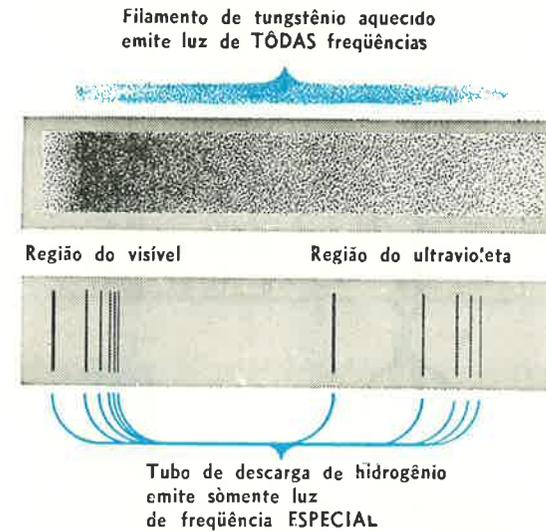


Fig. 15-2 — Contraste entre o espectro contínuo de uma fita quente de tungstênio e o espectro de linhas de um tubo de hidrogênio.

linhas corresponde a região de frequência em que o átomo de hidrogênio não emite luz.

Evidenciam-se duas peculiaridades do espectro de descarga do hidrogênio, notadas já pelos cientistas desde 1840. Em primeiro lugar, os átomos de hidrogênio são muito específicos quanto às frequências que emitem. No espectro observam-se apenas frequências especiais. Em segundo lugar, as frequências que correspondem às linhas estão espaçadas sistematicamente. Há dois grupos de linhas, um na região visível do

Fig. 15-3 — Espectro do átomo de hidrogênio.



espectro da luz e outro na região do ultravioleta. Dentro de cada grupo à medida que a frequência aumenta, há uma diminuição regular no espaçamento entre linhas sucessivas. As frequências medidas estão expostas na Figura 15-3.

EXERCÍCIO 15-2

Complete a tabela seguinte para que ela contenha todas as linhas da região ultravioleta relacionadas na Figura 15-3. Represente graficamente o espaçamento de energia em função do número de espaçamento arbitrariamente escolhido que aparece na última coluna a fim de convencer-se de que existe regularidade nos espaçamentos destas linhas. Faça uma tabela semelhante para as linhas do grupo visível.

GRUPO	ENERGIA POR MOL DE FÓTONS	ESPAÇAMENTO DE ENERGIA	NÚMERO DE ESPAÇAMENTO
Linhas da região ultravioleta	235,2 kcal	43,6 kcal	1
	278,8		2
	294,0		3

A fim de verificarmos de que modo estes resultados poderiam ser explicados, consideremos estas linhas espectrais em termos de energia. O átomo de hidrogênio, pouco antes da emissão de luz, possui certa quantidade de energia, chamemo-la E_2 . Luz de frequência ν é emitida, havendo perda de energia, $h\nu$, pelo átomo de hidrogênio que fica assim, com menos energia — chamemo-la E_1 . Conforme se faz habitualmente, supomos que a energia se conserva, de modo que a energia perdida pelo átomo de hidrogênio deve ser exatamente igual à emitida pela luz:

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (2)$$

Para "explicar" por que os átomos de hidrogênio emitem o espectro de linhas, devemos procurar um modelo de igual tipo de propriedades. Que espécie de sistema tem uma energia inicial, E_2 , capaz de informar quanta energia pode libertar a fim de que a diferença $E_2 - E_1$ seja exatamente uma das energias especiais, $h\nu$? Felizmente, dispomos de tal sistema, embora ele se refira a massas e não a energias.

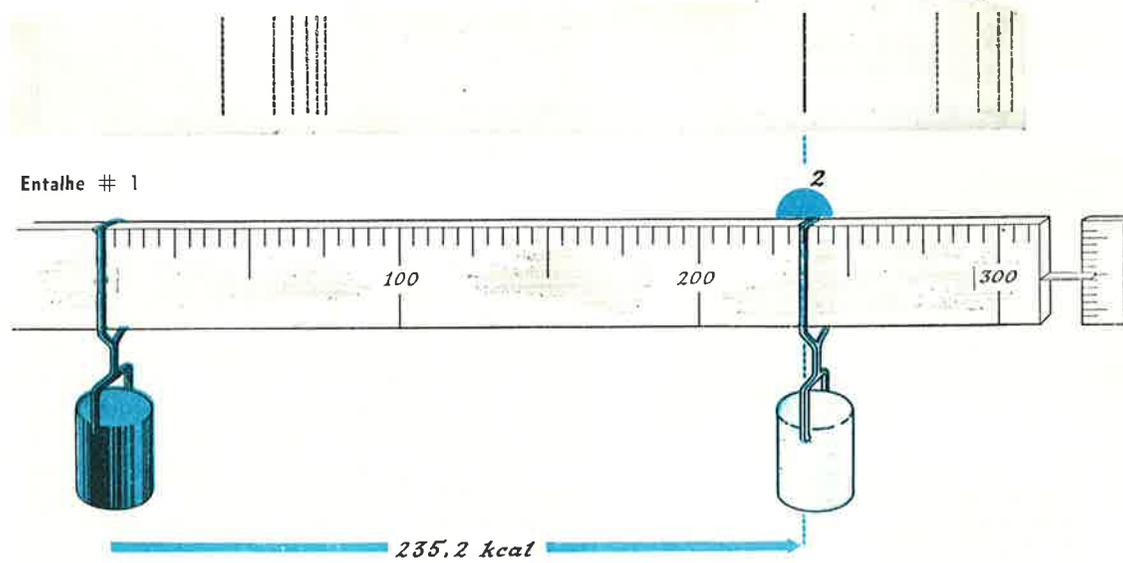


Fig. 15-4 — Entalhes correspondentes à luz emitida a a 235,2 kcal.

Imagine sua balança de escala tríplice. O travessão da frente possui um cursor que caminha livremente permitindo equilibrar qualquer massa colocada no prato até corresponder à leitura da escala completa gravada no travessão. Este travessão poderia ser comparado ao filamento de tungstênio incandescente e poderia ser usado para equilibrar qualquer pequena variação de massa feita no prato. (O filamento de tungstênio incandescente emitiria luz de qualquer energia, isto é, de qualquer frequência).

Examine agora os outros dois travessões. Eles são muito diferentes. Estão entalhados de tal modo que somente determinadas posições podem ser ocupadas. Cada posição corresponde a uma massa determinada e as massas intermediárias não podem ser equilibradas sem o travessão frontal. O travessão entalhado e o átomo de hidrogênio possuem propriedades em comum. A massa adicionada ao travessão é fixada pelos entalhes — valores intermediários não podem ser medidos. No átomo de hidrogênio a energia está, de certa forma, “pendurada num travessão entalhado” e a quantidade de energia que ele pode absorver ou emitir deve corresponder à diferença de energia entre dois destes “entalhes”.

Se prosseguirmos nesta analogia, poderemos verificar como os cientistas deduziram as propriedades energéticas do átomo de hidrogênio partindo de seu espectro de linhas. Podemos utilizar as energias observadas, relacionadas na Figura 15-3, para construir um travessão entalhado capaz de “emitir” o espectro observado.

Este travessão deve ter uma escala calibrada para indicar energia, e não massa. Nesta escala deve haver entalhes que correspondam às linhas do espectro. Será conveniente começar com a linha observada no comprimento de onda de 1216 Å ou, usando unidades de energia, 235,2 kcal/mol de fótons. Esta energia representa a diferença de energia entre dois entalhes. Se numerarmos os entalhes, designando-os # 1 e # 2, a mudança de um contrapêso imaginário do entalhe # 1 para o entalhe # 2 emite 235,2 kcal, conforme indica a Figura 15-4.

Agora examine as outras linhas no grupo ultra-violeta. O exercício 15-2 mostrou que estão relacionadas à de 235,2 kcal em seus espaçamentos sistemáticos. Procuremos regularidade entre essas energias partindo de uma suposição simples. Presumiremos que cada linha no grupo ultravioleta corresponda a um movimento do contrapêso do entalhe # 1 para um novo entalhe. Esta suposição é arbitrária e será conservada apenas se for confirmada a sua utilidade. (Lembre-se da criança perdida e de sua regra: “Objetos cilíndricos queimam?”)

Portanto, poderemos adicionar mais quatro entalhes ao travessão, conforme se vê na Figura 15-5. O entalhe # 3 está inciso na posição da escala correspondente a 278,8 kcal relativamente

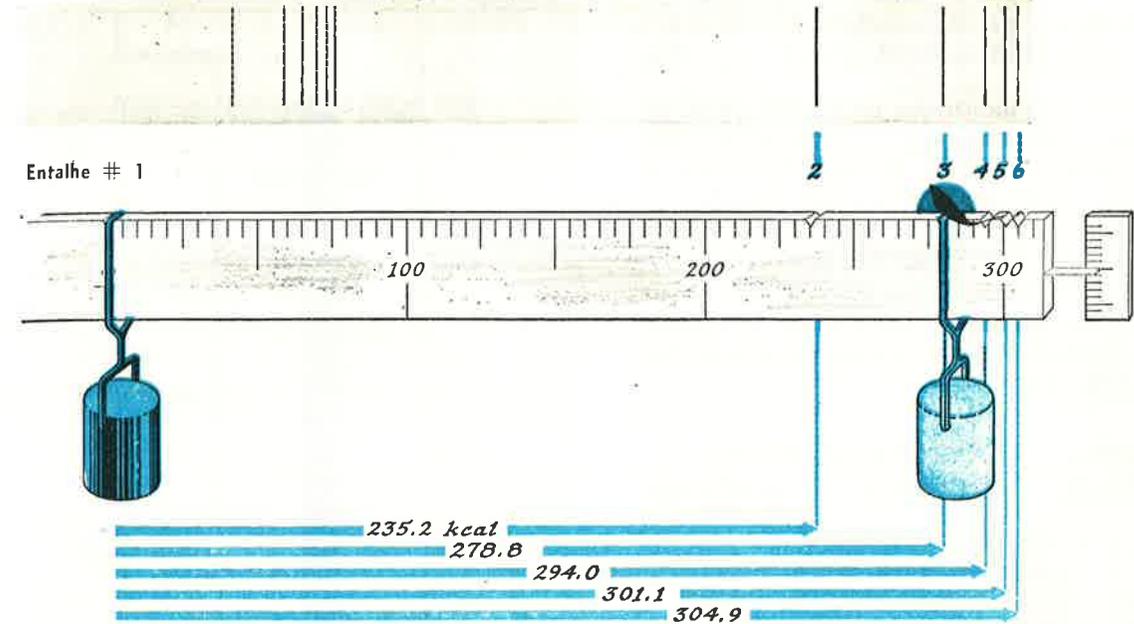


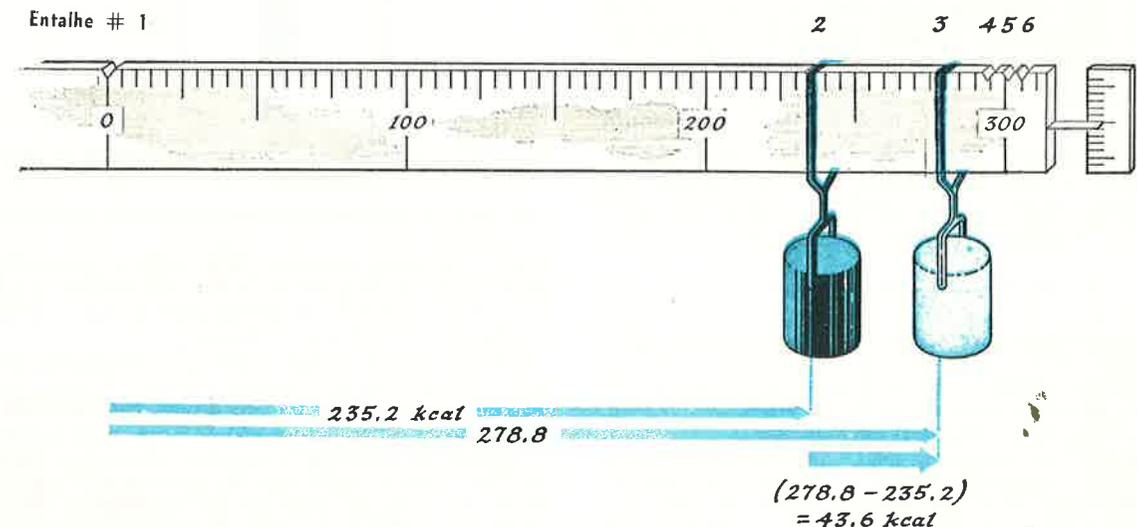
Fig. 15-5 — Entalhes exigidos pelo grupo de linhas do ultra-violeta, quando todas as transições começam no entalhe # 1.

ao entalhe # 1. O entalhe # 4 está na posição 294,0 kcal, e assim por diante.

A aparência deste travessão entalhado é estranha. Podemos encontrar um fundamento para corroborar ou contradizer esta interpretação? A fim de pesquisar tal evidência tentemos uma previsão baseada nesse modelo. Uma das pre-

visões diz respeito às energias que este travessão entalhado emitiria se investigássemos os movimentos do contrapêso indo do entalhe # 2 para o entalhe # 3. O entalhe # 2 está a 235,2 kcal do entalhe # 1, e o entalhe # 3 está a 278,8 kcal do entalhe # 1. Portanto, a diferença de energia ao se deslocar do entalhe # 2 para o # 3 é a diferença entre estes dois números:

Fig. 15-6 — Variação de energia numa transição do entalhe # 2 para o entalhe # 3.



Varição de energia do entalhe # 2 para o # 3
 $= 278,8 - 235,2 = 43,6$ (3)

O cálculo (3) indica que no modelo de nosso travessão entalhado a luz seria emitida com energia correspondente a 43,6 kcal bem como a 235,5 kcal e 278,8 kcal. Voltamos ao espectro da Figura 15-3 e, realmente, verificamos que há luz emitida em 43,6 kcal que é uma das linhas da região visível!

Com este incentivo, calculemos as outras linhas envolvidas pelas mudanças a começar pelo entalhe # 2.

MUDANÇA DO ENTALHE	VARIAÇÃO DE ENERGIA CALCULADA	OBSERVADA
# 2 → # 3	278,8 - 235,2 = 43,6 kcal	43,6 kcal
# 2 → # 4	294,0 - 235,2 = 58,8	58,8
# 2 → # 5	301,1 - 235,2 = 65,9	65,9
# 2 → # 6	304,9 - 235,2 = 69,7	69,7

Evidentemente, a concordância entre os valores obtidos através de cálculos e aqueles fornecidos pela experiência não pode ser acidental. O nosso travessão entalhado é útil para interpretar o espectro do átomo de hidrogênio.

EXERCÍCIO 15-3

Represente graficamente a energia de cada linha do grupo ultravioleta em função do número de entalhe, n , usando a escala superior da Figura 15-5. Por exemplo, represente o valor de 235,2 kcal sobre o eixo vertical em função de 2 no eixo horizontal. Atribua ao entalhe # 1 o valor arbitrário zero e desenhe uma curva contínua que passe por todos os pontos, inclusive pelo ponto correspondente ao entalhe # 1. Calcule por estimativa o valor da energia para um entalhe de número muito alto, conforme sugerido pela curva. (Chame este "entalhe # infinito", $n = \infty$).

Históricamente, as linhas de emissão visíveis representadas na Figura 15-3 foram as primeiras linhas do hidrogênio atômico a serem descobertas. Foram encontradas no espectro do sol por W. H. Wollaston em 1802. Em 1862, A. J. Angstrom revelou que deveria haver hidrogênio na atmosfera solar. Estas linhas foram as primeiras detectadas graças às menores dificuldades experimentais na região espectral visível. São elas chamadas a "série de Balmer" porque J. J. Balmer (em

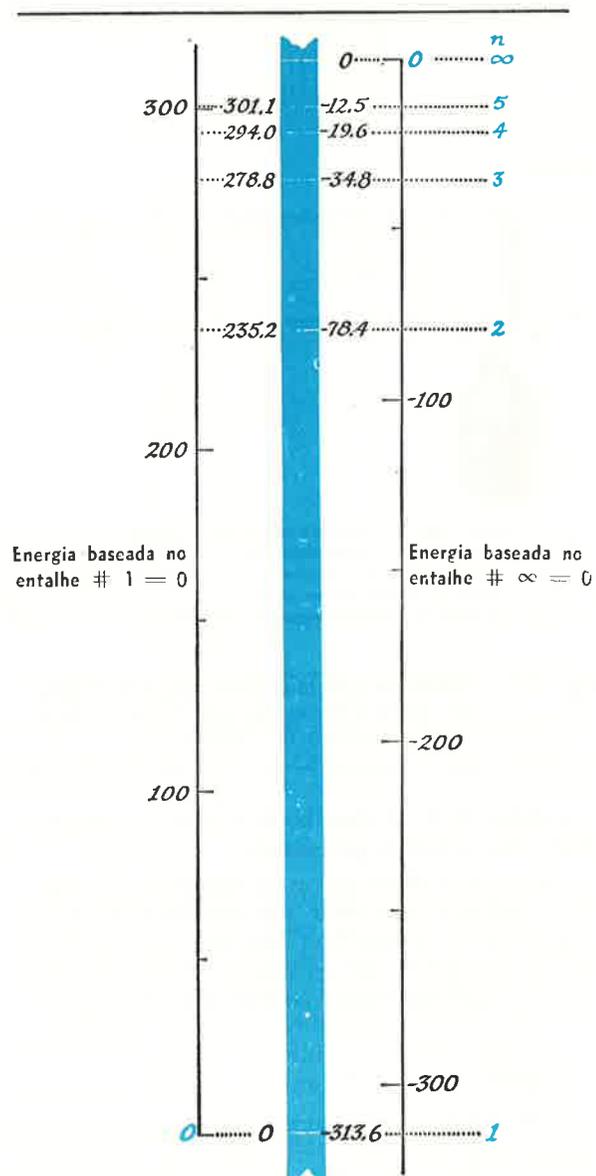


Fig. 15-7 - Esquema dos níveis de energia do átomo de hidrogênio.

1885) conseguiu formular uma relação matemática simples entre as frequências. A série ultravioleta que se vê na Figura 15-3 foi realmente prevista antes de sua descoberta em 1915 por T. Lyman.

Portanto, a nossa análise e previsão, selecionadas pela lógica, são inversas à cronologia histórica. A nossa previsão do espectro visível, a partir do espectro ultravioleta, é mais direta do que a previsão do ultravioleta a partir do visível. Observe que o espectro ultravioleta utiliza todos os entalhes envolvidos na produção do espectro visível. Ao contrário, nenhuma das frequências visíveis envolve o entalhe # 1, chave do espectro ultravioleta.

15-1.3 Os Níveis de Energia do Átomo de Hidrogênio

Os cientistas deduziram a escala de energia entalhada do átomo de hidrogênio a partir do espectro, da mesma maneira que nós o fizemos.

Naturalmente, emprega-se linguagem mais sofisticada. Por exemplo, as possibilidades de energia são comumente indicadas numa escala vertical e recebem o nome de *níveis de energia* em vez de entalhes. A Figura 15-7 mostra o esquema dos níveis de energia do átomo de hidrogênio. Cada nível de energia é caracterizado por um número inteiro, n , sendo dado o número 1 ao nível mais baixo.

Na Figura 15-7 aparecem duas escalas de energia. À esquerda encontra-se uma escala baseada no valor zero de energia para o nível $n = 1$. Aqui, os níveis aparecem em energias que correspondem aos nossos espaçamentos do travessão entalhado. A escala à direita está deslocada para cima, de modo que o nível $n = 1$ corresponde a uma energia negativa, $-313,6$ kcal. O zero foi deslocado para cima a fim de que o zero da escala da energia corresponda ao "entalhe # infinito" calculado por estimativa no Exercício 15-3. Evidentemente, a posição dos níveis de energia não é afetada por esta mudança arbitrária do zero de energia, de modo que se pode usar qualquer das duas escalas. Por motivos que se tornarão claros na seqüência deste capítulo, a escala à direita é mais conveniente e é a geralmente usada.

EXERCÍCIO 15-4

Calcule a variação de energia que ocorre entre os entalhes # 1 e # 2, usando a escala à direita na Figura 15-7. (Lembre-se de que a variação de energia é a energia do nível final menos a energia do nível inicial. Preste atenção aos sinais algébricos) Repita o cálculo para a variação de energia entre o entalhe # 2 e o # 3. Compare seus cálculos com os números dados na Figura 15-6.

Muito tempo depois de se ter confirmado este diagrama de nível de energia para o átomo de hidrogênio, os cientistas ainda refletiam sobre o seu significado. Finalmente, nos últimos anos da década de 1920, desenvolveu-se um esquema

matemático que explicava os fatos. Esse esquema recebeu o nome de *mecânica quântica*.

15-1.4 Mecânica Quântica e o Átomo de Hidrogênio

Antes do desenvolvimento da mecânica quântica, o espectro do átomo de hidrogênio constituía verdadeiro dilema. A fim de sentir o problema e ver de que maneira foi ele resolvido, recuemos cerca de cinquenta ou sessenta anos no tempo e narremos sua história. Esse é um exemplo valioso para mostrar que modo avança a ciência.

Por volta de 1912 sabia-se que o átomo de hidrogênio é composto de um próton e de um elétron. Estas duas partículas são atraídas mutuamente em razão de suas cargas elétricas. Os físicos julgavam-se capazes de calcular as propriedades de tal combinação, pois afinal, as leis de movimento dos corpos macroscópicos haviam sido estudadas durante séculos e além disso, o comportamento de corpos eletricamente carregados era também perfeitamente compreendido em escala macroscópica. Contudo, os cientistas não sabiam explicar por que existia átomo de hidrogênio, tampouco por que teria ele apenas valores determinados de energia. De fato, as leis deduzidas para os corpos macroscópicos apresentavam a firme (embora incorreta) previsão de que o átomo nuclear era instável e o elétron deveria precipitar-se em direção ao núcleo.

Nesta altura um físico dinamarquês, Niels Bohr, decidiu tomar um novo ponto de partida. Encarando o fato de que a explicação é a procura de semelhanças entre um sistema em estudo e um sistema modelo conhecido e que uma explicação só é válida quando as semelhanças são convincentes, Niels Bohr propôs não ser o comportamento mecânico e elétrico de corpos macroscópicos modelo inteiramente adequado para o átomo de hidrogênio. Continuou a procurar um modelo novo que não contradissesse os fatos conhecidos.

Supôs inicialmente que a estrutura de um átomo (a disposição dos elétrons em torno do núcleo) era determinada por sua energia. A fim de corresponder aos fatos, Bohr propôs a existência apenas de estruturas atômicas especiais, estruturas especiais estas, que denominou de "estados estacionários". Cada um destes estados seria caracterizado por uma energia determinada, e visto existir um conjunto de estruturas

atômicas especiais, encontrar-se-ia um conjunto correspondente de energias. Aqui Bohr desviou-se dos modelos atômicos mais antigos (aqueles da física clássica) que permitiam estruturas correspondentes a todas as energias possíveis.

Esperar-se-ia que o estado mais estável do átomo fosse aquele em que tivesse a energia mais baixa. Bohr raciocinou que, sendo um fato existir o átomo nuclear, então deveria ser fato fundamental da natureza que ele pudesse existir indefinidamente em seu estado mais estável. Ainda que este fato não pudesse ser confirmado (pelas leis mais antigas da física, o átomo deveria sofrer um colapso), precisaria ser aceito porque se impunha como conclusão lógica da experiência.

Bohr também propôs que, embora o estado mais baixo de energia do átomo fosse o seu estado mais estável, o átomo poderia ser excitado aos permitidos estados de energia mais alta (absorvendo luz ou através de colisão violenta com outros átomos ou elétrons). O átomo excitado não permaneceria nesta condição durante muito tempo; perderia a energia suplementar, emitindo luz. Desde que existentes apenas determinados níveis de energia, só poderiam ocorrer determinadas variações de energia. A variação de energia do átomo deveria ser igual à energia da luz emitida, de acordo com a equação (2), $E_2 - E_1 = hv$. Conseqüentemente, a frequência da luz emitida por um átomo seria perfeitamente determinada pelos valores das energias permitidas de seus elétrons.

Essas idéias foram tão revolucionárias que não teriam sido aceitas caso Bohr não tivesse proposto um meio de calcular exatamente os níveis de energia do átomo de hidrogênio. Em dez anos os métodos de cálculo de Bohr ficaram totalmente superados por técnicas melhores, mas seu postulado sobre apenas determinados estados de energia possíveis foi repetidamente confirmado.

A teoria de Bohr alimentou muitos campos da ciência. A vasta aplicabilidade das leis do movimento e do eletromagnetismo fez com que os cientistas achassem natural supor que estas mesmas leis, sem modificação, se aplicassem ao átomo. Na verdade, isto representava uma extrapolação, pois as leis foram deduzidas em nível macroscópico. Não obstante, as mesmas leis que descreviam os movimentos dos planetas também descreviam os movimentos da bola de tênis, e por que não também os movimentos de elétrons? Muitos fatos experimentais

vieram mostrar que não se podia fazer tal extrapolação, mas os físicos ficaram na expectativa de que se encontraria um meio para explicá-los dentro da estrutura das leis conhecidas (e quase consagradas). Quando, por fim, Bohr libertou-se das leis estabelecidas, mesmo assim ainda as empregou para orientação, propondo apenas as modificações exigidas pelos fatos discordantes. Ironicamente a principal arma de Bohr para conseguir aceitação foi seu êxito matemático em prever os níveis de energia do hidrogênio, embora desde então seu modelo tenha sido abandonado completamente. Comprovou-se, entretanto, que o modelo de Bohr adaptava-se apenas ao átomo de hidrogênio e a nenhum outro.

Não despreze, contudo, este exemplo. Algumas teorias encontradas neste livro serão mesmo postas de lado a medida que aprofundarmos nossos conhecimentos sobre a natureza. Porém nunca se sabe quais teorias estão fadadas ao abandono. A vocês, talvez, caberá descobri-las.

15-1.5 O Átomo de Hidrogênio e os Números Quânticos

A teoria moderna do comportamento da matéria, chamada mecânica quântica, foi desenvolvida por diversos pesquisadores entre 1925 e 1927. Para nossas finalidades, o mais importante da teoria da mecânica quântica é ser descrito o movimento de um elétron pelos números quânticos e pelos orbitais. **Números quânticos** são *números inteiros que identificam os estados estacionários de um átomo; a palavra orbital significa uma descrição espacial do movimento de um elétron* correspondente a um estado estacionário particular.

O NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL, n

Se voltarmos à nossa analogia do travessão entalhado, conforme se vê na Figura 15-5, verificaremos que numeramos os entalhes na seqüência 1, 2, 3, ... Estes números servem como identificações naturais. São os "números quânticos" do travessão da balança.

Nos exercícios 15-2 e 15-3 observou-se que os níveis de energia do hidrogênio variavam sistematicamente com o número (ou entalhe) quântico. As curvas contínuas sugerem que a energia poderia ser convenientemente expressa matematicamente em termos de n , o número quântico. Usando a escala à direita na Figura 15-7, vemos que para qualquer valor de n , E é sempre negativo. Aumentando o valor de n , a energia aumenta, aproximando-se do zero da escala. A investigação dos valores reais da energia mostra que os níveis da Figura 15-7 são

exatamente determinados por n de acordo com a relação

$$E_n = - \frac{313,6}{n^2} \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

E_n = nível de energia com o número quântico n
 $n = 1, 2, 3, \dots \infty$

O número n é chamado *número quântico principal*.

A relação matemática (4) foi deduzida por Bohr. É também deduzida pela mecânica quântica, embora com um modelo fundamentalmente diverso daquele usado por Bohr.

ORBITAIS E O NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL, n

A mecânica quântica fornece uma estrutura matemática que conduz à expressão (4). Além disso, informa-nos bastante como no átomo de hidrogênio o elétron se move ao redor do núcleo. Nada nos diz, entretanto, sobre a trajetória exata segundo a qual o elétron se movimenta. No máximo, pode prever a probabilidade de encontrar-se um elétron num dado ponto no espaço. Esta probabilidade, considerada durante um período de tempo, dá uma visão "média" do comportamento de um elétron. Esta descrição do movimento do elétron é o que chamamos orbital.

Assim, a descrição orbital do movimento de um elétron equivale à informação obtida pelos furos feitos por dardos ao atingir um alvo. Depois de muitas jogadas a distribuição dos furos indica as tentativas em acertar o alvo. Há muitos furos nas proximidades da parte central do alvo e, afastando-se dela, o número de furos por centímetro quadrado diminui regularmente. A uma distância qualquer da parte central do alvo, a "densidade" de furos (número de furos por centímetro quadrado) mede a probabilidade de vir ali ser lançado o próximo dardo.

Assim, os furos no alvo informam-nos apenas a probabilidade com que um certo lançamento irá atingir uma determinada distância de sua parte central. Não nos informa a ordem em que foram feitos os furos. No caso da distribuição eletrônica, o orbital nos dá a probabilidade de se localizar o elétron a uma certa distância do núcleo. Não nos informa como o elétron se move de um ponto para outro, isto é, sua trajetória.

Embora a mecânica quântica nada nos informe a respeito da trajetória do elétron, nos diz, entretanto, como o orbital muda quando n aumenta. Também indica que para cada valor de n há n^2 orbitais diferentes. Para o átomo de hidrogênio, os n^2 orbitais para um valor determinado de n , possuem todos a mesma energia,

$$- \frac{313,6}{n^2} \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

ORBITAIS s

Considere o nível mais baixo de energia do átomo de hidrogênio, $n = 1$. Acabamos de ver que há n^2 níveis com esta energia, e sendo $n = 1$, existe apenas um único nível. Corresponde à uma distribuição eletrônica esféricamente simétrica em torno do núcleo, conforme se vê na Figura 15-8. É chamado orbital $1s$.^{*} Um elétron que se move num orbital s recebe o nome de elétron s .

É preciso compreender claramente o que significam "esféricamente simétrica" e a representação de um orbital s (Figura 15-8). Indicam que se formos procurar o elétron em algum lugar na superfície de uma esfera de raio determinado, r_1 , que tem o núcleo no seu centro, a probabilidade de encontrar o elétron em algum ponto da esfera r_1 é igual à probabilidade de encontrá-lo em qualquer outro ponto da mesma. O mesmo seria verdadeiro num raio diferente, r_2 , mas a probabilidade de encontrar o elétron em algum lugar da esfera r_2 não seria a mesma que na esfera r_1 . A probabilidade de encontrar o elétron depende efetivamente do raio da esfera em que o procuramos. Pode-se encontrar um elétron $1s$ em qualquer lugar, desde o núcleo até a uma grande distância dele, mas é mais provável que seja encontrado aproximadamente a 10^{-8} cm do núcleo.

O próximo nível de energia corresponde a $n = 2$. Segundo a nossa regra, há $n^2 = 2^2 = 4$ arranjos espaciais diferentes com a mesma energia, $-313,6/4 = -78,4$ kcal/mol. Um deles é outra vez esféricamente simétrico e recebe o nome de orbital $2s$. A Figura 15-8 mostra o orbital atômico $2s$. Aqui a energia mais alta do

^{*} No símbolo $1s$, o número 1 significa que $n = 1$ e a letra s , que o orbital é esféricamente simétrico. (s do inglês spherical = esférico).

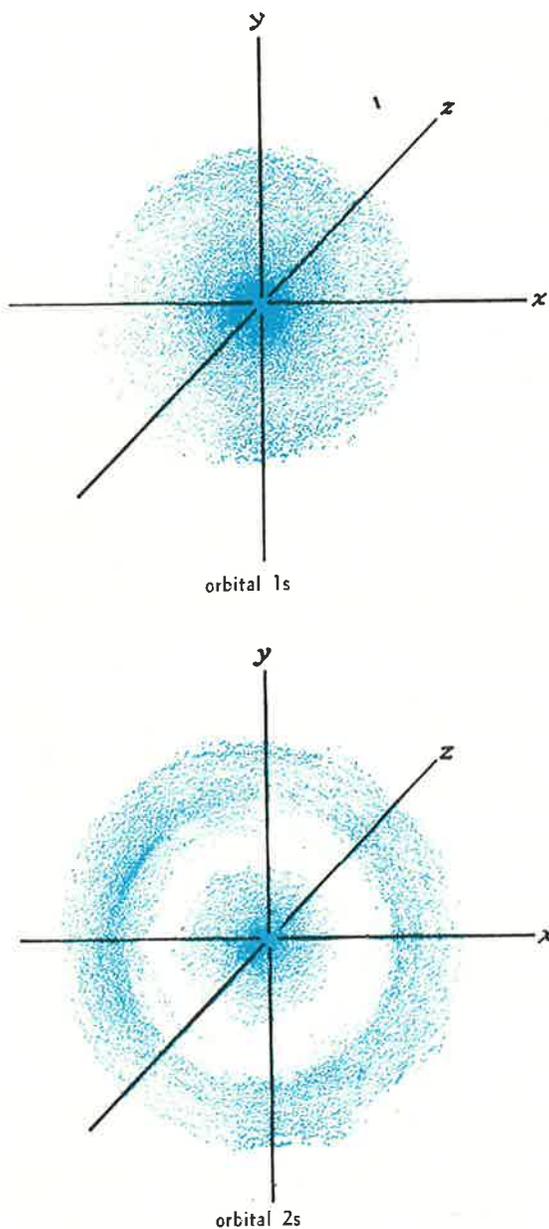


Fig. 15-8 - Orbitais atômicos: orbitais 1s e 2s.

elétron 2s faz com que ele permaneça mais tempo longe do núcleo, o que é razoável.

Para cada valor de n , há um único orbital esféricamente simétrico. À medida que n aumenta, os orbitais ns colocam o elétron, em média, cada vez mais longe do núcleo.

ORBITAIS p

Há um único orbital correspondente a $n = 1$, o orbital 1s. Para $n = 2$, existem quatro arranjos espaciais diferentes e acabamos de descrever um deles, o orbital 2s. Os outros três recebem o nome de orbitais 2p. Um elétron num orbital p comporta-se de tal maneira que é encontrado com igual probabilidade em qualquer dos dois lados opostos do núcleo. O movimento de um elétron p cria uma distribuição eletrônica que se assemelha à forma de um halteres. Pode-se colocar o eixo do halteres ao longo de um dos três eixos coordenados cartesianos perpendiculares. Assim como há três eixos coordenados distintos, há três orbitais p distintos, cada qual com seu eixo perpendicular aos outros dois.

Às vezes alude-se a eles como p_x , p_y e p_z para ressaltar seu caráter direcional. O orbital p_x está na direção x . É mais fácil encontrar-se um elétron p_x próximo do eixo dos x do que em qualquer outro lugar. O orbital p_y , por outro lado, está ao longo do eixo dos y . Estas características direcionais são úteis para explicar as propriedades geométricas das moléculas. A Figura 15-9 mostra a distribuição eletrônica dos orbitais 2p.*

Cada nível de energia, com n acima de 1, tem três orbitais p . À medida que n aumenta, os orbitais np colocam o elétron, em média, cada vez mais afastado do núcleo, mas sempre com as propriedades direcionais axiais indicadas na Figura 15-9.

ORBITAIS d E f

Nesta altura poderíamos reformular o diagrama de nível de energia do átomo de hidrogênio a fim de expressar nossos conhecimentos sobre orbitais. A Figura 15-10 mostra cada orbital como se fossem casinhas de um pombal. Para um dado valor de n , existe um total de n^2 orbitais. Para $n = 3$, existem $3^2 = 9$ orbitais, cinco além do único orbital 3s e dos três orbitais 3p. Estes cinco orbitais recebem o nome de orbitais d e têm distribuição espacial mais complexa do que os orbitais p .

* Os três orbitais p podem ser considerados estendidos ao longo dos três eixos perpendiculares, x , y e z . Daí, poder-se-ia julgar p como se fosse uma abreviação: $p = \perp$ perpendicular.

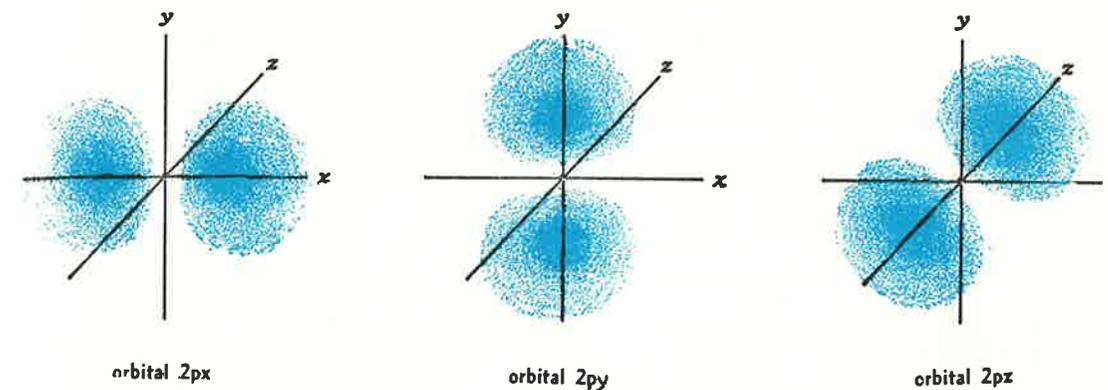


Fig. 15-9 - Orbitais atômicos: os orbitais 2p.

EXERCÍCIO 15-5

Sabendo que os orbitais s , p e d são em número de 1, 3 e 5, quantos orbitais de energia imediatamente mais alta (f) você esperaria? Verifique se sua resposta está certa calculando n^2 para $n = 4$ e comparando o resultado com a soma dos números de orbitais s , p , d e f .

15-1.6 O Átomo de Hidrogênio e a Tabela Periódica

Finalmente podemos voltar à tabela periódica e começar a responder àquelas que estão "perguntando por que" das propriedades especiais das populações eletrônicas indicadas na Tabela 15-I. Reproduzamos a Tabela 15-I junto com os números de orbitais do átomo de hidrogênio.

A hipótese de conexão entre ambos é irresistível, conforme se vê na Tabela 15-II.

Os orbitais do átomo de hidrogênio fornecem-nos os números 2, 8, 18 e 32, números que encontramos separando as populações eletrônicas particularmente estáveis dos gases inertes. Foi necessário multiplicar n^2 por dois, fator importante que não poderia ter sido antecipado. Outrossim, será necessário encontrar uma explicação para a ocorrência de diferenças de oito elétrons, tanto no neônio quanto no argônio e as diferenças de dezoito elétrons, tanto no criptônio quanto no xenônio.

Não obstante, parece termos um início para explicar a classificação periódica. Podemos entender as tendências químicas dentro dos primeiros dez elementos, em termos dos orbitais do átomo de hidrogênio, fazendo as duas seguintes suposições:

- (1) que os átomos destes elementos possuam orbitais e níveis de energia qualitativamente semelhantes aos do átomo de hidrogênio;

Tabela 15-II.

POPULAÇÕES ELETRÔNICAS ESTÁVEIS E O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

GASES INERTES			ÁTOMO DE HIDROGÊNIO		
elemento	número de elétrons	diferenças	n	número de orbitais	$2 \times n^2$
hélio	2	2	$n = 1$	$n^2 = 1$	$2 \times 1 = 2$
neônio	10	$10 - 2 = 8$	$n = 2$	$n^2 = 4$	$2 \times 4 = 8$
argônio	18	$18 - 10 = 8$	$n = 3$	$n^2 = 9$	$2 \times 9 = 18$
criptônio	36	$36 - 18 = 18$	$n = 4$	$n^2 = 16$	$2 \times 16 = 32$
xenônio	54	$54 - 36 = 18$			
radônio	86	$86 - 54 = 32$			

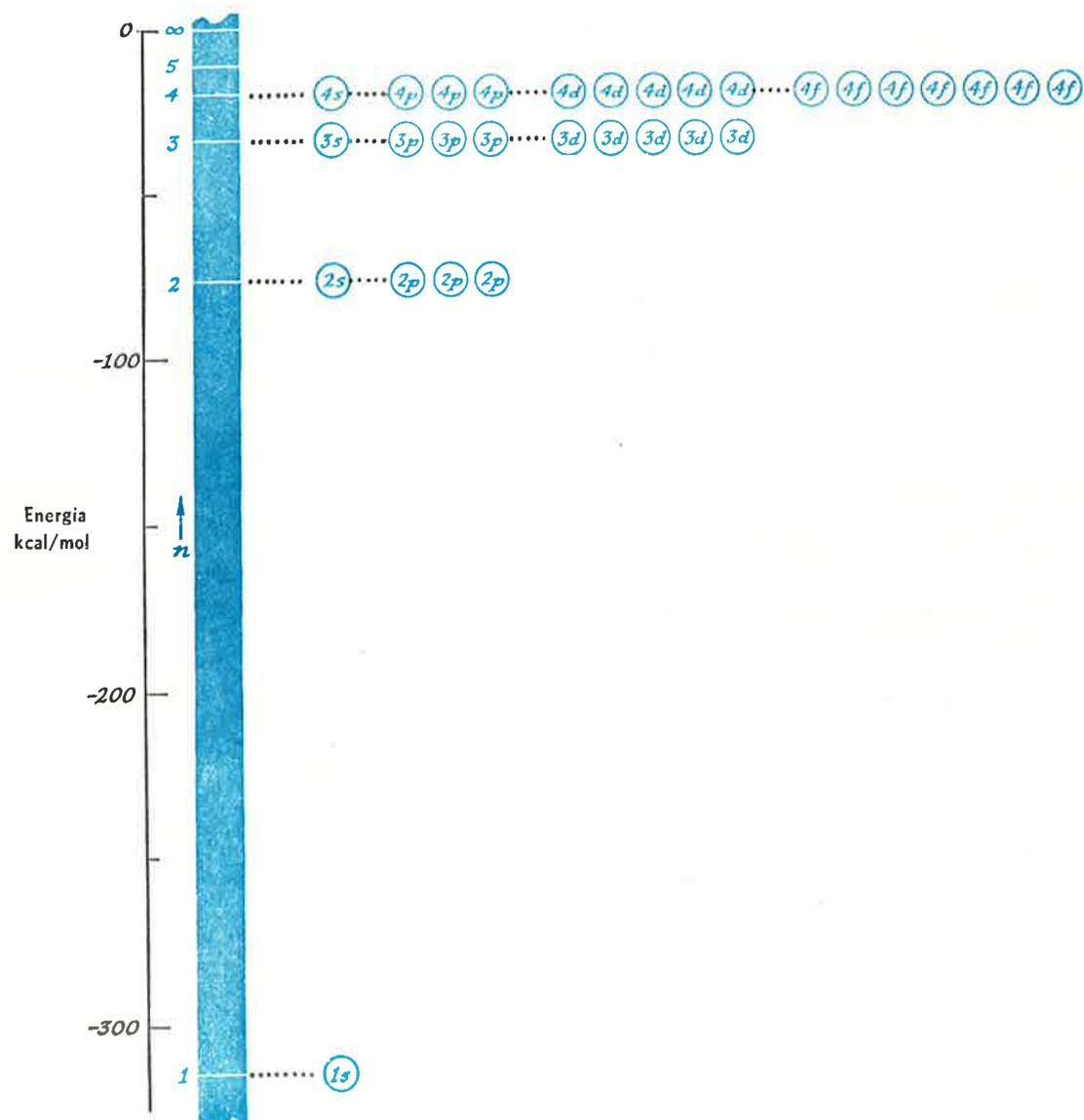


Fig. 15-10 — Esquema dos níveis de energia do átomo de hidrogênio.

(2) que um orbital (de qualquer elemento) possa acomodar, no máximo, dois elétrons.

A primeira suposição surge das semelhanças observadas na Tabela 15-II e está bem reforçada por estudos espectrais desses átomos. A segunda suposição é estimulada pelo fator *dois*, necessário na última coluna da Tabela 15-II.

Com estas duas suposições, podemos propor, para cada átomo, o arranjo eletrônico de ener-

gia mais baixa. Fazemos isso, colocando elétrons sucessivamente nos orbitais vazios de energia mais baixa. O orbital de energia mais baixa é 1s. O único elétron do átomo de hidrogênio pode ocupar este orbital. No átomo de hélio, há dois elétrons e a carga nuclear é dois. Visto que cada orbital pode acomodar dois elétrons, ambos os elétrons podem ir para o orbital 1s. A disposição eletrônica resultante é descrita pela notação $1s^2$, que significa que há dois elétrons no orbital 1s e recebe o nome de *configuração eletrônica*.

Examinemos agora o que acontecerá quando houver três elétrons perto de um núcleo triplamente carregado, como no átomo de lítio. Os dois primeiros dos três elétrons preenchem o orbital de energia mais baixa, o 1s. De acordo com nossa segunda suposição, quando este orbital contiver dois elétrons, estará completamente preenchido. Quaisquer elétrons adicionais deverão ser colocados em orbitais de energia mais alta. Portanto, o terceiro elétron do lítio vai para o orbital 2s, e escrevemos a configuração eletrônica por $1s^2 2s^1$. Apesar da carga nuclear de valor três no átomo de lítio, o último elétron encontra-se mais fracamente ligado porque o elétron 2s no lítio permanece a maior parte do seu tempo mais distante do núcleo, do que os elétrons 1s. Este elétron poderia ser facilmente removido para dar Li^+ , que é, na verdade, o comportamento característico de um elemento alcalino.

O átomo de berílio possui um elétron a mais do que o átomo de lítio. O quarto elétron que entra no átomo de berílio pode ocupar o orbital 2s dando a configuração $1s^2 2s^2$. Os dois elétrons 2s serão mais facilmente removidos, formando o íon Be^{+2} .

Não há mais lugar no orbital 2s para um quinto elétron, que aparece quando passamos para o átomo de boro. Contudo, há disponível

outro orbital com o número quântico principal 2. Um orbital 2p aceita o quinto elétron, dando a configuração $1s^2 2s^2 2p^1$. Continuando este processo, obtemos as seguintes configurações:

átomo de carbono	$1s^2$	$2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
átomo de nitrogênio	$1s^2$	$2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
átomo de oxigênio	$1s^2$	$2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
átomo de flúor	$1s^2$	$2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
átomo de neônio	$1s^2$	$2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

Se prosseguirmos ao elemento seguinte, o sódio, somos novamente forçados a usar um orbital com o próximo número quântico mais alto:

átomo de sódio	$1s^2$	$2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	$3s^1$
----------------	--------	-----------------------------	--------

Novamente há um elétron que, em relação aos outros, permanece a maior parte de seu tempo mais distante do núcleo. Este elétron solitário poderia ser facilmente removido dando Na^+ , e voltaríamos assim ao tipo de propriedades químicas manifestadas pelo lítio.

Os níveis de energia do átomo de hidrogênio, junto a essas nossas duas suposições, têm proporcionado boa explicação de algumas das propriedades dos primeiros onze elementos. Veremos que explicam toda a tabela periódica.

15-2 ÁTOMOS CONSTITUÍDOS DE MUITOS ELÉTRONS

Todos os átomos apresentam espectros de linhas. Em geral estes espectros são muito mais complexos do que o apresentado pelo hidrogênio atômico, exposto na Figura 15-3. Não obstante, eles podem ser interpretados em termos dos conceitos desenvolvidos para o átomo de hidrogênio.

15-2.1 Níveis de Energia de Átomos Constituídos de Muitos Elétrons

A análise dos espectros de átomos constituídos por muitos elétrons indica as seguintes semelhanças com o átomo de hidrogênio:

- (1) Todos os átomos possuem "estados estacionários" e contêm apenas valores determinados de energia.
- (2) Os espectros atômicos são compreendidos em termos de transição entre níveis de

energia, que correspondem a estes valores determinados de energia.

- (3) Os diagramas de nível de energia assemelham-se ao do átomo de hidrogênio, exceto que os n^2 níveis de mesmo valor de n não possuem todos a mesma energia.

A Figura 15-11 mostra um diagrama esquemático dos níveis de energia de um átomo constituído de muitos elétrons. Os contornos em azul indicam níveis de mesmo número quântico principal do átomo de hidrogênio. A colocação de muitos elétrons nos níveis de energia do átomo de hidrogênio constitui um "deslocamento" do diagrama. Para o mesmo valor de n , os orbitais p estão ligeiramente mais altos em energia do que os orbitais s . Os orbitais d e f deste mesmo valor de n estão sucessivamente ainda mais altos. Disso resulta que os orbitais $3d$

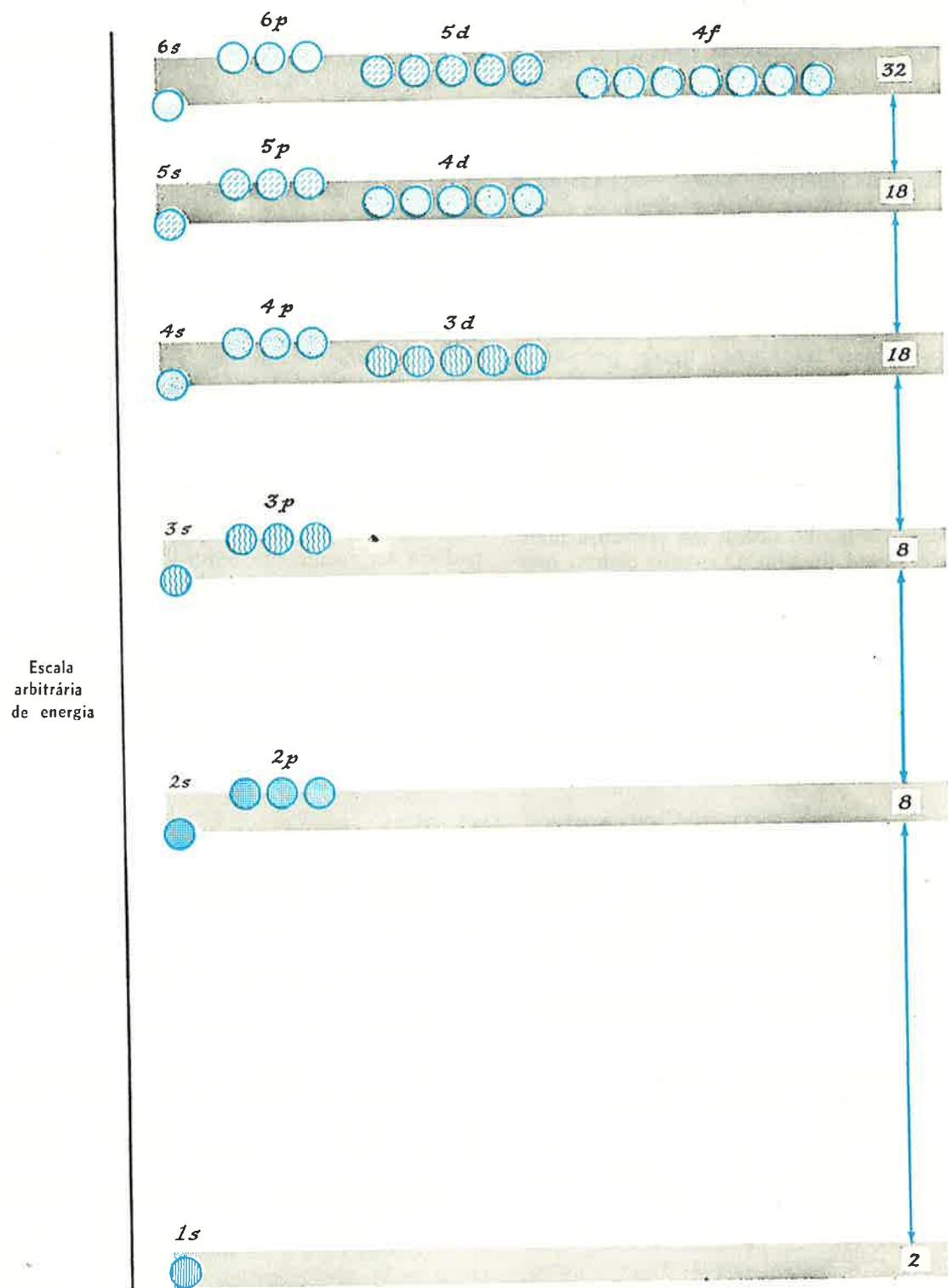


Fig. 15-11 – Esquema dos níveis de energia de um átomo com muitos elétrons.

estão próximos em energia aos orbitais 4s e 4p. Os orbitais 3s e 3p ficam mais ou menos isolados em energia, e estão muito mais altos em energia do que os orbitais 2s e 2p mas muito mais baixos do que o agrupamento de orbitais 4s, 4p e 3d.

15-2.2 A Tabela Periódica

Agora podemos ver o desenvolvimento de toda a tabela periódica. As estabilidades especiais dos gases inertes são fixadas pelos grandes intervalos no diagrama de nível de energia, Figura 15-11. O número de orbitais num agrupamento, multiplicado por dois, em virtude da suposição de dupla ocupação, fixa o número de elétrons necessário para atingir a população eletrônica de gás inerte. Os números à direita da Figura 15-11 são exatamente os encontrados nas diferenças entre as populações eletrônicas dos gases inertes (veja a Tabela 15-1).

É importante recapitular o que fizemos. Mostramos de que maneira o diagrama de

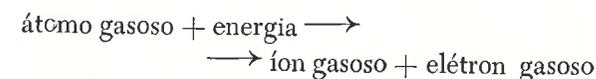
nível de energia do hidrogênio foi deduzido a partir do espectro do hidrogênio atômico. Vimos que o diagrama de nível de energia de um átomo constituído por muitos elétrons, pode ser considerado como um diagrama deslocado do átomo de hidrogênio. Tal diagrama contém conjuntos de níveis de energia com grandes intervalos intermediários. Estes conjuntos de níveis de energia explicam as populações eletrônicas dos gases inertes, contanto que suponhamos dois elétrons ocupando cada orbital.

Não explicamos por que dois e não mais do que dois elétrons podem ocupar cada orbital. Isto não se sabe e é aceito porque os fatos da natureza o exigem. Esta suposição chama-se *Princípio de Pauli*.

Explicamos também as razões pelas quais os conjuntos e os intervalos de energia dos diagramas de nível de energia devem originar uma periodicidade das propriedades químicas, à medida que percorremos a tabela periódica. Procuraremos tal explicação em termos de energia necessária para remover um elétron de um átomo, a energia de ionização.

15-3 ENERGIA DE IONIZAÇÃO E A TABELA PERIÓDICA

A quantidade de energia necessária para remover o elétron mais fracamente ligado de um átomo gasoso, recebe o nome de **energia de ionização**. Podemos representar este processo pela equação

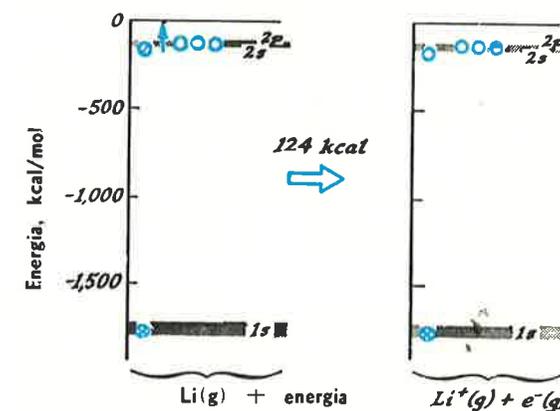


Pelo nosso diagrama de nível de energia, é a energia necessária para que um elétron do orbital mais alto ocupado percorra uma trajetória, até o limite correspondente a $n = \infty$. A Figura 15-12 mostra o processo de ionização para o átomo de lítio em termos de um diagrama de nível de energia. Cada orbital é representado por um círculo, designado \bigcirc . Se este orbital for ocupado por um único elétron, poderá ser indicado por um traço diagonal que o atravessa: \diagup . Se dois elétrons ocupam o orbital, aparecem dois traços diagonais cruzados, cada qual representando um elétron: \otimes . Naturalmente aceitamos o Princípio de Pauli: que apenas dois elétrons podem ocupar um orbital. Portanto, um orbital representado por \otimes está preenchido; um orbital representado por \bigcirc ou \diagup está semi-

-preenchido; um orbital representado por \bigcirc está vazio.

O termo energia de ionização também se aplica à retirada do elétron mais fracamente ligado de um átomo que já perdeu um ou mais elétrons (isto é, um íon). Portanto, a "energia

Fig. 15-12 – Ionização de um átomo de lítio.



de ionização" de, digamos, Mg^+ é a energia do processo



Visto que o processo retira o segundo elétron de um átomo de magnésio, a energia de ionização do Mg^+ recebe o nome de "segunda energia de ionização" do magnésio.

15-3.1 Medida da Energia de Ionização

A energia de ionização leva à compreensão da periodicidade das propriedades químicas dos elementos. Devido ao estímulo proporcionado pelas idéias de Bohr, foram realizadas entre 1914 e 1920 muitas determinações sistemáticas de energias de ionização. As primeiras determinações foram feitas mediante bombardeio de um vapor atômico com elétrons cuja energia cinética já se conhecia com exatidão. Quando a energia cinética dos elétrons bombardeadores é aumentada até um certo valor crítico, são decaídos eletricamente íons positivos com uma só carga. Estes íons resultam das colisões entre os átomos e os elétrons bombardeadores que recebem a energia cinética suficiente para fazer com que o elétron mais fracamente ligado seja expelido do átomo. Verificou-se que este valor crítico é característico da substância que está sendo objeto de estudos. A Tabela 15-III dá algumas das energias de ionização para alguns dos elementos mais leves.*

15-3.2 Tendências nas Energias de Ionização

Examine os números da última coluna da Tabela 15-III e procure as regularidades. A mais evidente é a diferença impressionante entre a energia de ionização de um gás inerte e a do elemento que o segue. Essa variação é acompanhada por um lento acréscimo na energia de ionização (outra regularidade) à medida que percorremos um período da tabela periódica.

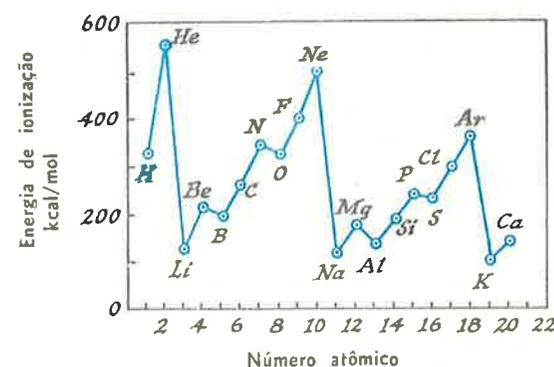
* A energia de ionização é dada neste livro em unidades de quilocalorias por mol, energia necessária para retirar um elétron de cada átomo de um mol de átomos. Estas unidades permitem uma comparação fácil entre as energias de ionização e as variações de energia que ocorrem em reações químicas comuns.

Tabela 15-III

ENERGIA DE IONIZAÇÃO DOS ELEMENTOS		
NÚMERO ATÔMICO	ELEMENTO	ENERGIA DE IONIZAÇÃO (kcal/mol)
1	H	313,6
2	He	566,7
3	Li	124,3
4	Be	214,9
5	B	191,2
6	C	259,5
7	N	335
8	O	313,8
9	F	401,5
10	Ne	497,0
11	Na	118,4
12	Mg	175,2
13	Al	137,9
14	Si	187,9
15	P	241,7
16	S	238,8
17	Cl	300
18	Ar	363,2
19	K	100,0

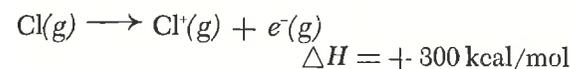
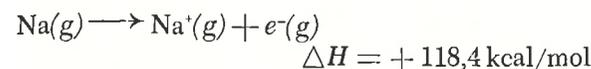
O melhor meio de ver esta tendência é numa representação gráfica dos dados da Tabela 15-III, conforme se indica na Figura 15-13. Vemos que a energia de ionização aumenta mais ou menos regularmente através de um período da tabela periódica, atingindo um máximo no gás inerte. Logo que encontramos um metal alcalino, notamos que a energia de ionização é bem pequena, e em elementos subsequentes repete-se a tendência geral de aumento. Há uma semelhança surpreendente entre as regularidades

Fig. 15-13 - Energia de ionização em função do número atômico.



des que encontramos nas energias de ionização e a periodicidade das propriedades químicas. Veremos que isto não ocorre acidentalmente: a tendência no comportamento químico, à medida que percorremos a tabela periódica, pode ser explicada em termos das tendências nas energias de ionização.

Começamos estabelecendo um confronto entre as propriedades de ionização do sódio e do cloro:



Visto que o sódio possui energia de ionização baixa, 118,4 kcal/mol, para retirar um elétron requer-se uma quantidade de energia relativamente pequena. Isto está conforme à evidência química pela qual o sódio tende a formar compostos que envolvem o íon, Na^+ . A facilidade de formar íons Na^+ pode ser explicada em termos da baixa energia de ionização do átomo de sódio. Por outro lado, requer-se grande quantidade de energia, 300 kcal/mol, para retirar um elétron de um átomo de cloro. Não é surpreendente, pois, que este elemento mostre pequena tendência a perder elétrons nas reações químicas. Em vez disto, geralmente o cloro adquire elétrons para formar íons negativos, Cl^- .

Entre o sódio e o cloro, há uma elevação lenta na energia de ionização. Para o magnésio e o alumínio a energia de ionização é ainda baixa. Por isso, os elétrons são prontamente perdidos, esperando-se que os íons positivos desempenhem um papel importante nas propriedades químicas destes elementos. À medida que a energia de ionização aumenta, as propriedades químicas do silício, fósforo e enxofre mostram uma tendência para o compartilhamento de elétrons: estes elementos não podem atingir a configuração eletrônica de gás inerte

através da perda de elétrons, pois suas energias de ionização são demasiadamente altas. Eles procuram a estabilidade de gás inerte, pelo compartilhamento de elétrons ou, no caso de flúor e cloro, pela aquisição de elétrons a fim de formarem íons negativos.

Estas correlações entre a energia de ionização e suas propriedades químicas confirmam que a estrutura eletrônica de um elemento determina seu comportamento químico. Os elétrons mais fracamente ligados são, particularmente, os de maior importância a esse respeito. Aos elétrons mais fracamente ligados daremos o nome de elétrons de valência.

15-3.3 Energias de Ionização e Elétrons de Valência

É possível remover-se dois ou mais elétrons de um átomo constituído por muitos elétrons. Naturalmente, é sempre mais difícil remover o segundo elétron do que o primeiro, porque aquele, ao ser retirado, deixa um íon com carga positiva dupla em vez da carga positiva simples, dando isto uma atração elétrica adicional. Mesmo assim, os valores de energias de ionização sucessivos apresentam grande interesse ao químico.

Considere os elementos sódio, magnésio e alumínio. Para cada um deles conhecemos diversas energias de ionização, correspondente aos processos seguintes:

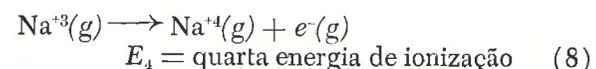
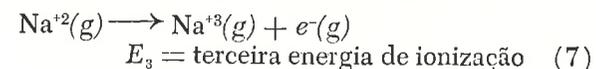
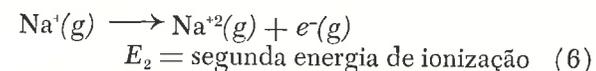
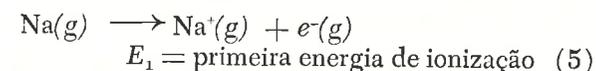


Tabela 15-IV.

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO SUCESSIVAS DE Na, Mg e Al (Quilocalorias por mol)

ELEMENTO	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ÁTOMO NEUTRO			E_1	E_2	E_3	E_4
	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$				
sódio	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^1$	118	1091	1853	—
magnésio	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$	175	345	1838	2526
alumínio	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^1$	138	434	656	2767

Os valores experimentais destas energias estão expostos na Tabela 15-IV. Começemos comparando o sódio com o magnésio. Para cada um deles, o primeiro processo de ionização retira um elétron 3s, o mais fracamente ligado. Contudo, as energias de ionização são um tanto diferentes:



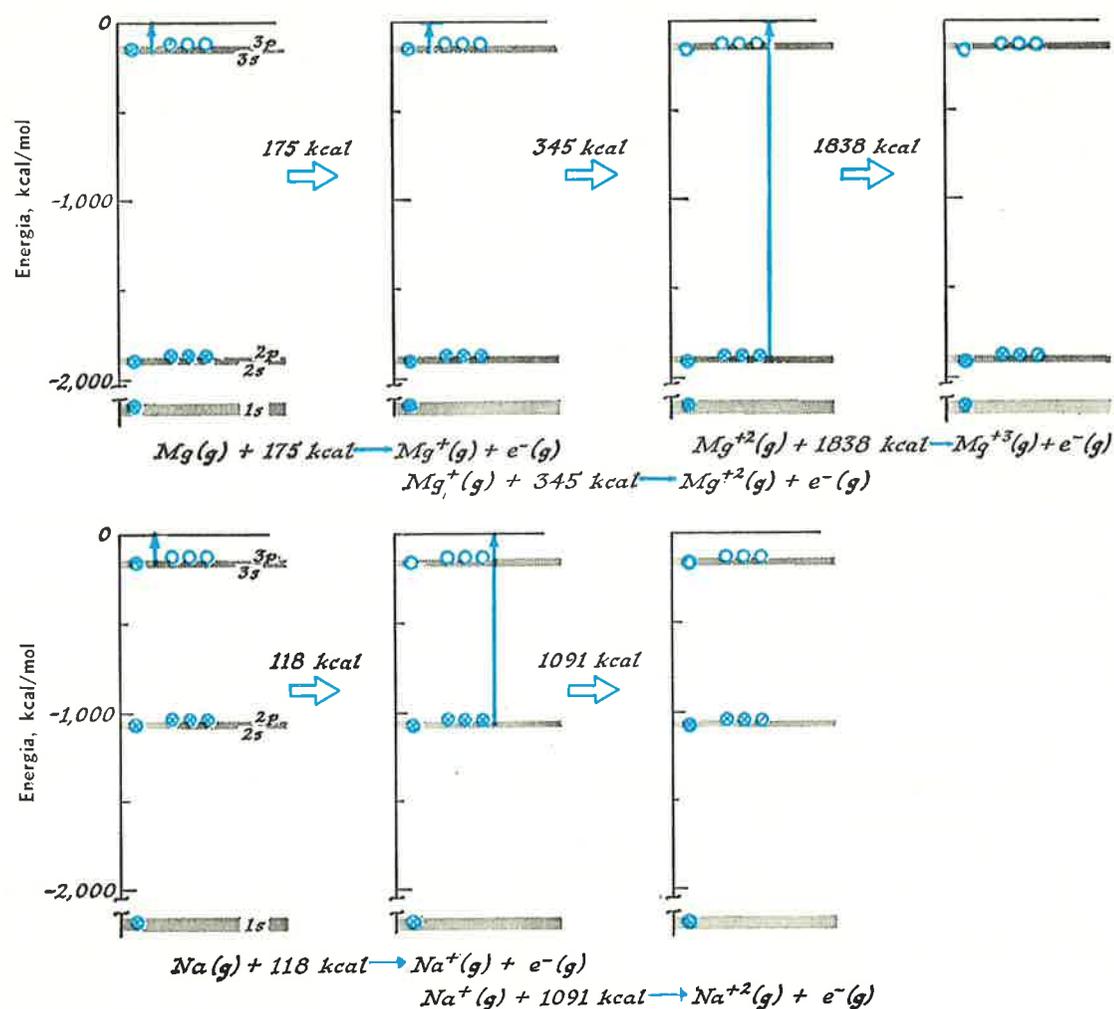
A diferença é causada pela carga nuclear mais elevada do magnésio. O magnésio é o elemento 12, conseqüentemente tem doze prótons no núcleo, comparado aos onze prótons no núcleo do átomo de sódio. Naturalmente os elétrons de valência são mais fortemente atraídos ao núcleo de Mg, (+12), do que ao núcleo de Na, (+11).

A segunda energia de ionização, contudo, inverte a situação:



No caso de sódio, a remoção do segundo elétron requer o triplo da energia necessária para remover o segundo elétron do magnésio. Podemos compreender as energias em (11) e (12) em termos de dois princípios. Primeiro, no caso do magnésio, a segunda energia de ionização (345 kcal) excede a primeira (175 kcal) porque a reação (12) retira um elétron 3s do

Fig. 15-14 — Diagramas dos níveis de energia na ionização dos átomos de magnésio e sódio.



ion positivamente carregado, Mg⁺, enquanto que a reação (10) retira um elétron 3s de um átomo inicialmente neutro. Este mesmo fator se aplica ao sódio, mas, além disso, sua segunda energia de ionização deve remover um elétron de um orbital 2p em vez do orbital 3s. Este orbital 2p é de um agrupamento de energia mais baixa do que o agrupamento 3s-3p. A Figura 15-14 mostra que este comportamento é prontamente compreendido com a ajuda do diagrama de nível de energia. Concluimos que é difícil retirar dois elétrons do sódio, mas é relativamente fácil retirar dois elétrons do magnésio. É por este motivo que dizemos que o sódio tem um elétron de valência e o magnésio tem dois. Remover mais de um elétron do sódio ou mais de dois do magnésio é muito difícil porque implicam em orbitais muito mais baixos no diagrama da energia.

Passando para o alumínio, vemos que sua primeira energia de ionização está abaixo da primeira energia de ionização do magnésio, apesar do alumínio ter carga nuclear mais alta. Encontramos, contudo, a explicação na segunda coluna da Tabela 15-IV. No caso do alumínio, removemos um elétron 3p para produzir Al⁺, enquanto que um elétron 3s é removido do Mg para formar Mg⁺. Um rápido exame do diagrama de nível de energia, Figura 15-11, mostra-nos que o nível 3p está um pouco acima do nível 3s, portanto deve ser mais fácil remover o elétron 3p.

Se continuarmos a remover elétrons do alumínio, verificamos um aumento muito grande na energia de ionização quando se retira o quarto elétron. Novamente isto se deve ao fato de que o quarto elétron precisar ser retirado de um orbital 2p, orbital muito mais baixo no diagrama de nível de energia. Concluimos que três elétrons, os dois 3s e o único 3p, são mais facilmente removíveis do que os outros. Desde que o alumínio possui três elétrons facilmente removíveis, diz-se que o alumínio tem três elétrons de valência.

Relembrando-nos que colocamos elétrons nos orbitais vazios mais baixos, dois por orbital, podemos agora generalizar quanto ao número de elétrons de valência em um dado átomo. Contamos os elétrons colocados nos orbitais que formam o agrupamento mais alto, parcialmente preenchido de níveis de energia. Estes elétrons são mais facilmente removíveis e determinam as propriedades químicas do átomo.

EXERCÍCIO 15-6

Explique por que os químicos dizem que o boro tem três elétrons de valência e o cloro tem sete. Quantos elétrons de valência tem o flúor? O oxigênio? O nitrogênio?

15-3.4 O Quarto Período da Tabela Periódica

Considere a Figura 15-11, relativa ao diagrama dos níveis de energia de um átomo constituído por muitos elétrons, e examine os orbitais ocupados do elemento potássio. Com 19 elétrons colocados, dois de cada vez, nos orbitais de energia mais baixa, a configuração eletrônica é átomo de potássio 1s² 2s²2p⁶ 3s²3p⁶ 4s¹

O potássio tem um só elétron de valência. É o primeiro membro do quarto período, o período baseado no agrupamento de orbitais de energia aproximadamente a mesma do orbital 4s. Há nove orbitais desta espécie, o orbital 4s, os três orbitais 4p, e os cinco orbitais 3d. Portanto, o quarto período da tabela periódica diferirá do segundo e terceiro períodos e conforme se viu na tabela periódica, apresenta dezoito elementos.

O cálcio é o segundo elemento do quarto período. Tem dois elétrons a mais do que o gás inerte argônio e estes dois elétrons ocupam o orbital 4s:



Quando acrescentamos o elétron seguinte para formar o elemento escândio, o orbital disponível de energia mais baixa é um dos orbitais 3d, visto que eles estão ligeiramente mais baixos em energia do que os orbitais 4p. À medida que se acrescentam elétrons sucessivos a fim de formar outros elementos, eles entram nos orbitais 3d até que se preencham os dez espaços disponíveis nestes orbitais.

Os elementos formados quando se acrescentam os elétrons 3d recebem o nome de metais de transição ou elementos de transição. Como suas propriedades químicas e estruturas eletrônicas são diferentes das de qualquer dos elementos mais leves que estudamos, é razoável que estes elementos de transição encabeçem uma nova série de dez colunas da tabela periódica.

Os orbitais seguintes a serem ocupados são os $4p$, e não constitui surpresa o fato das propriedades químicas do elemento gálio, que tem um elétron $4p$, se assemelharem às do alumínio, que tem um só elétron $3p$. Este período da tabela periódica se completa quando estiverem preenchidos totalmente os orbitais $4p$. Vemos que a razão para o quarto período da tabela periódica conter dezoito elétrons é os cinco orbitais $3d$ terem energias aproximadamente semelhantes às dos orbitais $4s$ e $4p$. Os dez espaços extras para os elétrons fornecidos pelos orbitais $3d$ aumentam o comprimento do período de oito para dezoito.

Assim como o quarto período longo da tabela periódica provém do preenchimento dos orbitais $4s$, $3d$ e $4p$, o quinto período, que também contém dezoito elementos, resulta do preenchimento dos orbitais $5s$, $4d$ e $5p$. No sexto período, algo de novo acontece. Após entrarem os elétrons $6s$ e o primeiro dos $5d$, os elétrons subsequentes acomodam-se nos orbitais $4f$. O fato de haver sete orbitais $4f$ significa que, desta maneira, podem ser acomodados quatorze elétrons. O preenchimento dos orbitais $4f$ dá origem a uma série de elementos com propriedades químicas quase idênticas, os chamados *elementos das terras raras*. Uma vez preenchidos os orbitais $4f$, os elétrons entram nos orbitais $5d$ e $6p$, até que se complete o sexto período, com o gás inerte radônio.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Qual das seguintes proposições a respeito da luz é FALSA?
 - É uma forma de energia.
 - Todos os fótons possuem a mesma quantidade de energia.
 - Não pode sofrer desvio por um ímã.
 - Inclui a parte do espectro chamada raios X.
- Utilize o diagrama de nível de energia da Figura 15-7 para calcular a energia requerida para elevar o elétron, num átomo de hidrogênio, do nível # 1 para o nível # 2; do nível # 1 para o nível # 3; do nível # 1 para o nível # 4. Compare estas energias com as linhas espectrais indicadas na Figura 15-3, pág. 343.
- A representação gráfica para o Exercício 15-2 faz supor sistematicamente relacionados os níveis de energia dados na Figura

Vê-se que os períodos da tabela periódica resultam do preenchimento dos orbitais que têm aproximadamente a mesma energia. Quando todos os orbitais de energia semelhante estiverem preenchidos (dois elétrons por orbital), o elétron seguinte deverá ser colocado num orbital s de número quântico principal maior, iniciando-se assim novo período da tabela. Na Tabela 15-V está representada a correspondência entre o número de elementos em cada período da tabela periódica e os orbitais disponíveis de energia aproximadamente igual.

Tabela 15-V

O NÚMERO DE ELEMENTOS EM CADA PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA

PERÍODO DA TABELA	NÚMERO DE ELEMENTOS	ORBITAIS DISPONÍVEIS DE MENOR ENERGIA PARA SEREM PREENCHIDOS
1	2	1s
2	8	2s, 2p
3	8	3s, 3p
4	18	4s, 3d, 4p
5	18	5s, 4d, 5p
6	32	6s, 4f, 5d, 6p
7		7s, 5f, 6d, 7p

- Para explorar ainda mais esta relação, divida a energia de cada nível pela energia do primeiro nível (usando a escala da direita). Como as frações assim obtidas se relacionam com os números dos níveis de energia?
- Calcule, usando unidades de frequência (ciclos por segundo) e a Figura 15-3, as linhas previstas pelo travessão entalhado devido a variações que começam no entalhe # 3. Empregue o espectro completo de luz expostos na Figura 14-14 (pág. 335) para decidir em que região espectral estas linhas adicionais foram encontradas. (Foi esta previsão que, na verdade, levou à descoberta desta série de linhas.)
- De acordo com a descrição mecânica quântica do orbital $1s$ do átomo de hidrogênio, que relação existe entre a superfície de uma esfera centrada no núcleo e a localização de um elétron?

- Que se deve fazer a um elétron $2s$ a fim de torná-lo um elétron $3s$? O que acontece quando um elétron $3s$ se torna um elétron $2s$?
- Se a diferença de energia entre dois estados eletrônicos é de 46,12 kcal/mol, qual será a frequência da luz emitida quando o elétron cai do estado mais elevado para o mais baixo?
Constante de Planck
 $= 9,52 \times 10^{-14}$ (kcal seg)/mol
- Determine o valor de E_n para $n = 1, 2, 3, 4$, em um átomo de hidrogênio usando a relação $E_n = 313,6/n^2$. Para cada E_n , indique quantos orbitais tem esta energia.
- A descrição mecânica quântica do orbital $1s$ se assemelha, em muitos aspectos, à descrição dos furos num alvo para dardos já bastante usado. Por exemplo, a "densidade" dos furos é constante num círculo centrado em volta da mósca e a "densidade" dos furos se aproxima de zero, somente a uma distância muito grande da mósca (realmente, no infinito). Quais são as propriedades correspondentes de um orbital $1s$?
Baseando-se em sua resposta, aponte as características errôneas dos dois seguintes modelos de um átomo de hidrogênio (ambos utilizados antes que a mecânica quântica demonstrasse suas inexatidões).
(a) Uma bola de densidade uniforme.
(b) Um átomo tipo "sistema solar" com o elétron girando em torno do núcleo a uma distância fixa.
- Cite os elementos que correspondem às seguintes configurações eletrônicas:
 $1s^2$
 $1s^2 2s^1$
 $1s^2 2s^2 2p^1$
 $1s^2 2s^2 2p^3$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- Faça uma tabela indicando os números quânticos principais (até três), os tipos de orbitais e o número de orbitais de cada tipo.
- A configuração eletrônica do lítio é $1s^2 2s^1$ e do berílio é $1s^2 2s^2$. Calcule as energias de ionização aproximadas, necessárias para remover primeiro um elétron, depois um segundo. Explique seus cálculos.
- Que tendência se observa na primeira energia de ionização ao passar do lítio para os outros metais da coluna I? Com base nela, pode explicar por que o potássio ou césio poderiam ser usados de preferência ao sódio ou lítio nas células foto-elétricas?
- Examine estas duas configurações eletrônicas de átomos neutros:
A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;
B. $1s^2 2s^2 2p^6 6s^1$.
Qual das seguintes proposições é FALSA?
(a) Requer-se energia para transformar A em B.
(b) A representa um átomo de sódio.
(c) A e B representam elementos diferentes.
(d) Requer-se menos energia para remover um elétron de B do que de A.
- Quantos elétrons de valência tem o carbono? O silício? O fósforo? O hidrogênio? Escreva as configurações eletrônicas dos átomos neutros de cada elemento.
- As primeiras quatro energias de ionização de átomos de boro são as seguintes:
 $E_1 = 191$ kcal/mol
 $E_2 = 578$
 $E_3 = 872$
 $E_4 = 5962$
Explique as grandezas em termos das configurações eletrônicas do boro e deduza o número de seus elétrons de valência.

Moléculas na Fase Gasosa

Pois a natureza da ligação química constitui o âmago de toda a química.

BRYCE CRAWFORD, JR., 1953

Uma molécula é um agrupamento de átomos de duração suficiente que lhe dá propriedades características que a identificam. As perguntas que gostaríamos de responder são: "Por que persiste o agrupamento de átomos?" e "Por que o agrupamento resulta em propriedades carac-

terísticas?" Neste capítulo restringiremos nossa atenção a moléculas conforme existem na fase gasosa. Em seguida, no Capítulo 17, examinaremos as idéias adicionais necessárias para compreensão das forças responsáveis para a formação de líquidos e sólidos.

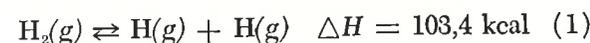
16-1 A LIGAÇÃO COVALENTE

Quando dois átomos se fixam um ao outro, diz-se que formam uma molécula. Ao "explicar" as propriedades de uma molécula empregamos como modelos, duas esferas de espuma de estireno coladas entre si, ou duas esferas de madeira unidas por uma vareta, ou talvez por uma mola. Em cada modelo é necessária uma conexão — cola, vareta ou mola. Presume-se existir uma conexão entre os átomos numa molécula, conexão esta que recebe o nome de ligação química.

16-1.1 A Molécula de Hidrogênio

Sob condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio é gás. Pesando determinado volume de gás hidrogênio e aplicando-se a Hipótese de Avogadro, descobrimos que uma molécula de hidrogênio contém dois átomos de hidrogênio. Somente se a temperatura for elevada a alguns milhares de graus, as colisões com

outras moléculas serão suficientemente energéticas para cindir uma molécula de hidrogênio:



Visto que na reação (1) há absorção de energia, a molécula H_2 é mais estável (tem energia menor) do que dois átomos separados. *Forma-se esta ligação química (e todas as ligações químicas) porque a energia é mais baixa quando os átomos estão próximos uns dos outros.*

A ORIGEM DA ESTABILIDADE DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Para compreender por que a energia é mais baixa quando os átomos estão próximos uns dos outros, devemos examinar as interações entre as cargas elétricas dos átomos. Na Figura 16-1 está esquematizada o inverso da reação (1). Pela mecânica quântica sabemos que um orbital 1s

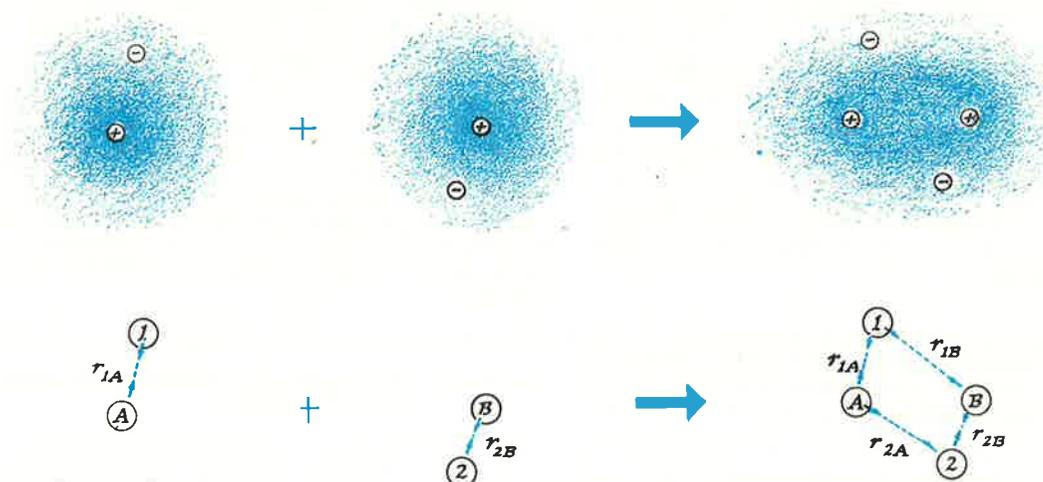


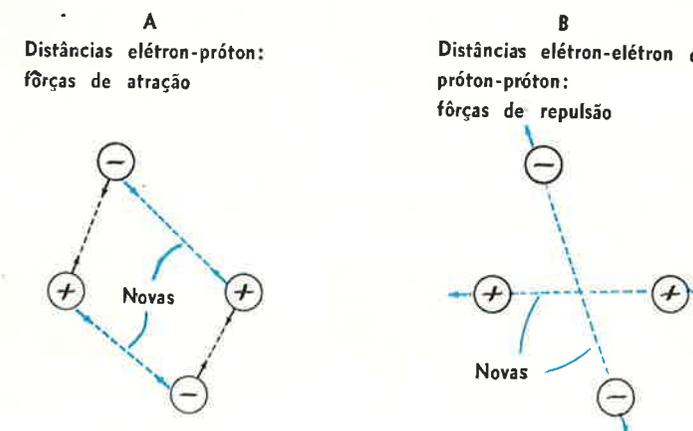
Fig. 16-1 — A formação de uma molécula de hidrogênio, H_2 .

de cada átomo de hidrogênio, antes da reação, tem simetria esférica. Isto está sugerido pelo sombreado da Figura 16-1. Entretanto, em qualquer instante, representamos o elétron em algum ponto determinado, conforme se mostra pela carga negativa do elétron 1 localizado à distância r_{1A} do núcleo A. A energia do átomo de hidrogênio A pode ser explicada em termos da atração média entre o elétron 1 e o núcleo A. Esta é fixada pela média da distância entre os dois, r_{1A} . O mesmo vale para o átomo de hidrogênio B—o elétron 2 e o núcleo B atraem-se mutuamente. Examinemos agora as novas interações elétricas surgidas após os dois átomos se aproximarem um do outro. Agora o elétron 1 "sente" a atração de *ambos* os prótons; o elétron 2, também, "sente" a atração de *ambos* os prótons. Esta é a "cola" que mantém unidos os dois

átomos. *Forma-se a ligação química no H_2 porque cada um dos dois elétrons é atraído a dois prótons simultaneamente.* Este arranjo é energeticamente mais estável do que os átomos separados, onde cada elétron é atraído a apenas um próton.

A Figura 16-2A mostra as possíveis distâncias elétron-próton conforme poderiam ser vistas se fosse possível tirar uma fotografia instantânea. Tais distâncias fixam as atrações que dão causa à ligação química. Convém lembrar, todavia, que também existem repulsões causadas pela aproximação dos dois átomos, conforme se mostra na Figura 16-2B. Os dois elétrons repelem-se mutuamente e os dois prótons fazem o mesmo. Estas repulsões tendem a afastar os dois átomos. O que é mais importante: as duas novas condições de atração ou as duas novas condições de repulsão ilustradas na Figura 16-2? A experiên-

Fig. 16-2 — Forças de atração e de repulsão na molécula de hidrogênio



cia demonstra que predominam as novas condições de atração — forma-se uma ligação química estável. Isto não significa que as repulsões não sejam sentidas. De fato, as repulsões próton-próton impedem que os dois átomos de hidrogênio se aproximem ainda mais. O comprimento da ligação estável na molécula do hidrogênio é fixado por um equilíbrio entre as forças de atração (Figura 16-2A) e as forças de repulsão (Figura 16-2B).

Vemos na Figura 16-2 que a aproximação de dois átomos de hidrogênio produz duas novas repulsões e duas novas atrações. A experiência demonstra que se forma uma ligação química; a energia de atração pre-

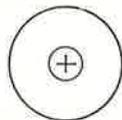
domina sobre a energia de repulsão. Por que acontece isto? Encontra-se uma explicação na mobilidade dos elétrons. Estes não ocupam posições fixas mas movimentam-se através da molécula. Aproveitam esta mobilidade para permanecer tão afastados entre si quanto possível. Ocupam preferencialmente posições como as indicadas na Figura 16-1, em que cada elétron está mais próximo de ambos os núcleos do que de outro elétron. Os dois elétrons afastam-se preferencialmente das posições em que estariam próximos um do outro. Diz-se assim que eles “correlacionam” seu movimento a fim de se manter afastados, reduzindo a repulsão elétron-elétron.

Fig. 16-3 — Representação esquemática da interação entre dois átomos.

A. Representação simplificada de um orbital 1s:

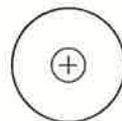


será indicada como

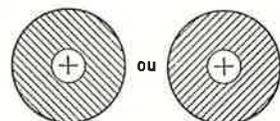


com o sombreamento para indicar ocupação

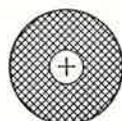
B. Representação simplificada de ocupação orbital:



orbital 1s vazio

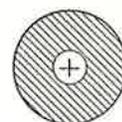


orbital 1s contendo um elétron: “semi-preenchido”

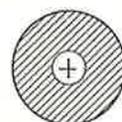


orbital 1s contendo dois elétrons: “preenchido”

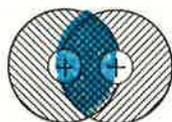
C. Superposição e ligação na molécula de hidrogênio:



+

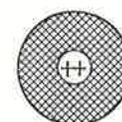


H

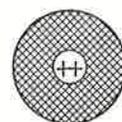


H₂

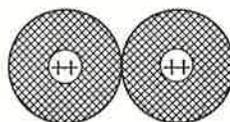
D. Ausência de superposição para dois átomos de hélio:



+

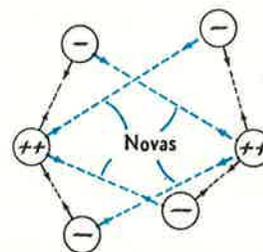


He



2He

A Distâncias elétron-próton: forças de atração



B Distâncias elétron-elétron e próton-próton: forças de repulsão

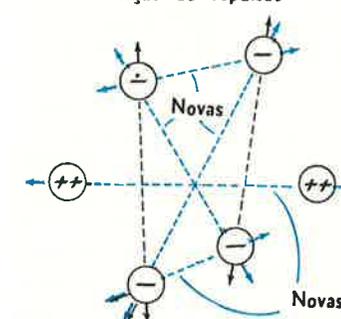


Fig. 16-4 — Forças de atração e de repulsão quando dois átomos de hélio se aproximam.

SUPERPOSIÇÃO E LIGAÇÃO QUÍMICA

Podemos, com ajuda da Figura 16-3, simplificar a discussão sobre a ligação química na molécula de hidrogênio. Em primeiro lugar, na Figura 16-3A, representamos a distribuição eletrônica em secção transversal. A distribuição eletrônica estende-se para fora do núcleo uniformemente em todas as direções, mas se concentra mais perto dele, de modo que focalizaremos a nossa atenção à região central do orbital 1s. Fazemos isso representando o orbital 1s por um círculo com raio suficientemente grande para conter a maior parte da distribuição eletrônica.

Um orbital pode acomodar um ou dois elétrons, não mais. A Figura 16-3B indica um modo de diferenciar um orbital 1s vazio, um orbital 1s contendo um elétron, e um orbital 1s contendo dois elétrons.

Agora, na Figura 16-3C, considere a interação de dois átomos de hidrogênio. Cada átomo tem um elétron solitário num orbital 1s. À medida que dois átomos de hidrogênio se aproximam um do outro, os círculos se superpõem um ao outro. Nesta região de superposição os dois elétrons são compartilhados pelos dois prótons (conforme se indica pela área sombreada com linhas cruzadas). Este compartilhamento, que permite aos dois elétrons ficarem próximos de ambos os prótons uma grande parte do tempo, dá origem à ligação química. Quando surge uma ligação de igual compartilhamento, recebe ela o nome de ligação covalente.*

* O prefixo “co” em “covalente” dá o sentido de “participação”, tal como ocorre nas palavras “cooperador”, “coautor” etc. A raiz da palavra, “-valente”, refere-se à “combinação”.

16-1.2 Interação Entre Átomos de Hélio

Uma medida da densidade do gás hélio indica que é um gás monoatômico. Não se formam moléculas de He₂. Qual é a diferença entre os átomos de hidrogênio e de hélio, responsável pela ausência de ligação no caso do hélio? A resposta deve também provir das interações elétricas de atração e repulsão entre dois átomos de hélio quando se aproximam um do outro. A Figura 16-4A mostra as forças atrativas em um dos nossos instantâneos hipotéticos. Existem, naturalmente, quatro elétrons, cada um atraído pelos dois núcleos. Na Figura 16-4B vemos as forças repulsivas. Contabilizando, encontramos na Figura 16-4A oito interações atrativas, quatro a mais do que nos átomos separados. Além disso, contamos sete interações repulsivas, cinco a mais do que nos átomos separados. Novamente recorremos à experiência, onde aprendemos que quatro novas condições de atrações não são suficientes para contrabalançar as cinco novas repulsões. Não se forma, conseqüentemente, uma ligação química.

Encontramos, assim, uma explicação para a ligação em H₂ e sua ausência no caso de He₂: isso se deve às magnitudes relativas das condições atrativas e repulsivas. A mecânica quântica, com o auxílio da matemática superior, permite-nos calcular estas quantidades, informando-nos qual é a mais importante. Infelizmente, a solução matemática apresenta obstáculos de tal natureza que apenas permite serem tratados com alta exatidão somente algumas moléculas mais simples. Não obstante, há algum tempo,

os químicos, sem apelar a um computador numérico, já se acham aptos a decidir se pode ou não formar-se ligações químicas.

A Figura 16-3D mostra a representação simplificada da interação de dois átomos de hélio. Desta vez cada átomo de hélio é sombreado com linhas entrecruzadas *antes* que os dois se aproximem, indicando já existentes *dois* elétrons no orbital 1s. Nossa regra de ocupação de orbitais afirma-nos que um orbital 1s pode conter *apenas* dois elétrons. Conseqüentemente, quando o segundo átomo de hélio se aproxima, seus orbitais de valência não podem sobrepor-se significativamente. Os elétrons de valência do átomo de hélio *preenchem* seus orbitais de valência, impedindo-o de aproximar-se de um segundo átomo, o bastante para compartilhar elétrons. É por isso que o átomo de hélio não forma ligações químicas.*

16-1.3 Representações da Ligação Química

Propomos, então, que as ligações químicas poderão formar-se se os elétrons de valência puderem ser compartilhados por dois átomos, usando orbitais parcialmente preenchidos. Precisamos de uma notação abreviada que ajude no emprego desta regra. Tal notação abreviada recebe o nome de representação da ligação.

REPRESENTAÇÃO ORBITAL DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Nossa regra acêrca da formação da ligação covalente pode ser aplicada muito simplesmente por meio da representação orbital:



* Cada átomo de hélio possui, naturalmente, orbitais vazios 2s e 2p que se estendem à distância maior do que o orbital 1s preenchido. Os elétrons do segundo átomo de hélio poderão "superpor-se" com estes orbi-

Nesta representação não há necessidade de considerar o agrupamento seguinte de nível de energia mais alta, os orbitais 2s e 2p. No caso de hidrogênio e hélio estes são muito mais altos em energia e podem dar origem apenas a atrações extremamente fracas.

REPRESENTAÇÃO ELETRÔNICA POR PONTOS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Pode-se indicar o compartilhamento de elétrons representando os elétrons de valência por pontos colocados entre os átomos:



Para indicar a ligação química, usaremos tanto a representação orbital como a eletrônica por pontos.

16-1.4 A Ligação do Flúor

Nossa explicação da ligação química terá valor somente se tiver aplicabilidade ampla. Examinemos sua utilidade considerando os compostos dos elementos do segundo período, a começar pelo flúor.

Sob condições normais de temperatura e pressão, o flúor é gás. A partir de experiências relacionadas com a densidade dos gases descobrimos que a molécula de flúor contém dois átomos. Existe uma ligação química entre os dois átomos do flúor. Vejamos se nossas expectativas concordam com os dados experimentais.

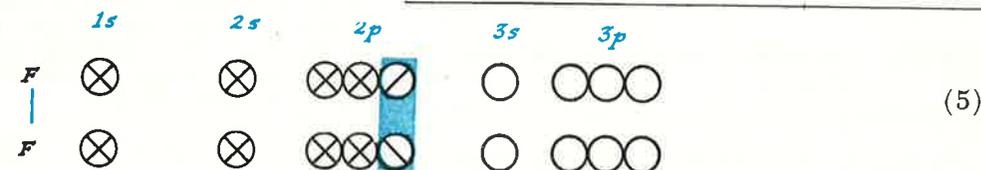
REPRESENTAÇÃO ORBITAL DA LIGAÇÃO DO FLÚOR

Um átomo de flúor tem a ocupação orbital indicada abaixo:

tais vazios. Visto que esta superposição está a grande distância, as atrações resultantes são muito pequenas. Presume-se que este tipo de interação seja responsável pelas atrações que fazem com que o hélio se condense a temperaturas muito baixas.

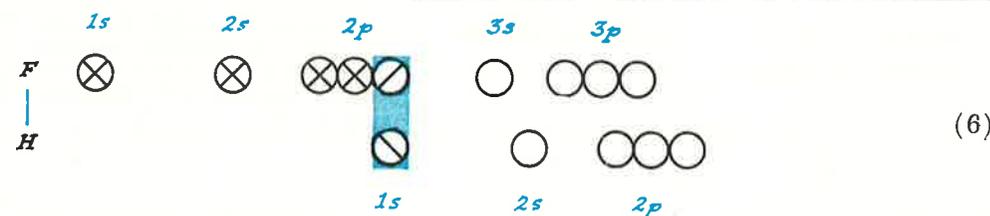


Vemos que o átomo de flúor neutro possui sete elétrons de valência; isto é, sete elétrons ocupam o agrupamento mais externo parcialmente preenchido de níveis de energia. Este agrupamento de níveis de energia, os orbitais de valência, contém um elétron a menos do que a sua capacidade permite. O flúor, portanto, tem a capacidade de compartilhar um elétron com algum outro átomo que tenha capacidade semelhante. Se, por exemplo, se aproximasse outro átomo de flúor, eles poderiam compartilhar um par de elétrons e formar uma ligação covalente:



Depois que se aproxima o segundo átomo, compartilhando seu elétron, cada átomo de flúor passa a ter "preenchidos" todos os seus orbitais de valência. Não resta nenhuma capacidade de ligação adicional. Por isso o F₂ não adiciona um terceiro ou um quarto átomo para formar F₃, F₄ etc.

Agora considere a possibilidade da ligação que poderia ocorrer se um átomo de flúor encontrasse um átomo de hidrogênio. De novo o flúor tem oportunidade de compartilhar elétrons com um segundo átomo que possui um orbital de valência parcialmente preenchido:



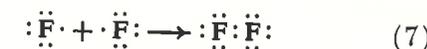
Pelo compartilhamento de um par de elétrons com o hidrogênio, o flúor tem agora "preenchidos" seus orbitais de valência. Não possui mais nenhuma capacidade de ligação. O mesmo é verdade com relação ao átomo de hidrogênio,

embora para este átomo haja apenas um único orbital de valência, o orbital 1s. Visto que não restam orbitais de valência parcialmente preenchidos para nenhum dos átomos, não existe mais capacidade de ligação, formando-se assim um composto estável, HF.

Em cada um destes casos, F₂ e HF, verificamos que o átomo de flúor forma uma só ligação — em F₂ ao segundo átomo de flúor, em HF ao átomo de hidrogênio. Descrevemos esta capacidade de ligação única dizendo que o flúor é monovalente.

REPRESENTAÇÃO ELETRÔNICA POR PONTOS DA LIGAÇÃO DO FLÚOR

No método eletrônico por pontos para representar ligações químicas é necessário indicar apenas os elétrons de valência. No flúor existem sete elétrons, mas o par do orbital 1s está tão fortemente ligado que desempenha ínfimo papel nas propriedades químicas do flúor. Nesta representação, portanto, mostramos a reação entre dois átomos de flúor da seguinte maneira:



De (7) concluímos que entre dois átomos de flúor poderá formar-se uma ligação covalente. Outrossim, a contagem do número de elétrons pertencentes ou compartilhados por qualquer um dos dois átomos de flúor mostra que os

orbitais de valência estão preenchidos. Por exemplo, o átomo de flúor à esquerda "sente" as atrações elétricas de oito elétrons que lhe estão próximos*, conforme indicado na Figura 16-5. Visto que oito elétrons é exatamente a capacidade dos orbitais de valência 2s e 2p, cada átomo de flúor atingiu o arranjo energeticamente estável de um gás inerte.

O átomo de flúor à esquerda acomoda oito elétrons



O átomo de flúor à direita acomoda oito elétrons



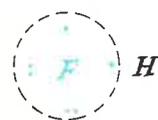
Fig. 16-5 - Os elétrons próximos de cada átomo de flúor em F₂.

O fluoreto de hidrogênio pode ser representado pelo esquema eletrônico por pontos

(8)

Novamente, a contagem do número de elétrons próximos a cada átomo mostra que este é um arranjo estável. Na verdade, o átomo de hidrogênio tem, bem perto de si, apenas dois elétrons, enquanto o flúor possui oito. Isto é energeticamente desejável, pois o hidrogênio tem apenas um único orbital de valência, o orbital 1s. Dois elétrons são suficientes para preencher este orbital.

O átomo de flúor acomoda oito elétrons



O átomo de hidrogênio acomoda dois elétrons



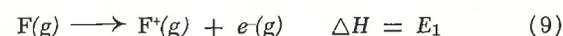
Fig. 16-6 - Os elétrons próximos de cada átomo em HF.

* Lembre-se de que estamos omitindo a discussão sobre elétrons 1s firmemente ligados de cada átomo de flúor.

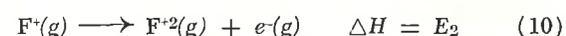
Vemos que a ligação de um átomo de flúor a outro átomo de flúor ou a um átomo de hidrogênio pode ser explicada em termos de compartilhamento de elétrons, de modo a preencherem os orbitais de valência parcialmente ocupados. Este compartilhamento torna a molécula F₂ (ou HF) energeticamente mais estável do que seriam os átomos separados. A estabilidade energética resulta da atração dos elétrons compartilhados simultaneamente com ambos os núcleos positivos. Resulta, disso, uma ligação química.

AFINIDADE ELETRÔNICA DO ÁTOMO DE FLÚOR

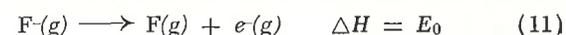
A experiência demonstra que um átomo de flúor gasoso pode adquirir um elétron a fim de formar um íon estável, F⁻(g). Podemos discutir a energia de formação deste íon da mesma maneira que tratamos as energias de ionização. A primeira energia de ionização do átomo de flúor é a energia requerida para remover um elétron de um átomo neutro na fase gasosa. Chamaremos esta energia de E₁. Então, o calor de reação poderá ser escrito em termos de E₁:



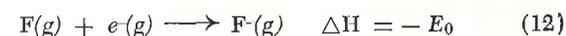
A segunda energia de ionização, E₂, refere-se à reação (10):



Podemos agora acrescentar um novo processo com uma energia que poderia ser chamada E₀:



Comparando as equações (9), (10), e (11), vemos que E₀ é justamente a energia de ionização de F⁻(g). Por praxe, contudo, considera-se geralmente o inverso da reação (11). Naturalmente, o calor da reação (12) é exatamente o valor negativo do da reação (11):



A variação de energia da reação (12) recebe o nome de *afinidade eletrônica* do átomo de flúor. É simbolizada por E e, conforme definida aqui, será uma quantidade negativa se for libertado calor quando se formar o íon:

$$E = -E_0 \quad (13)$$

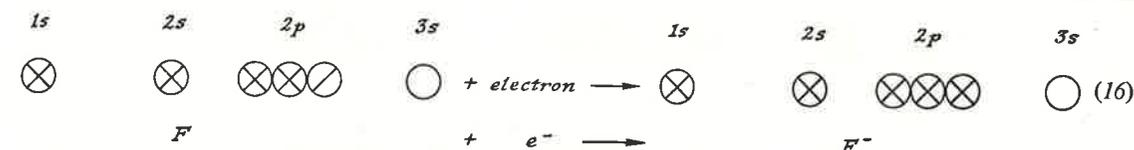
As afinidades eletrônicas são difíceis de serem medidas e são conhecidas com segurança apenas para uma pequena fração dos cento e poucos elementos. A afinidade eletrônica do flúor é uma das conhecidas:

$$E = -83 \text{ kcal/mol} \quad (14)$$

ou

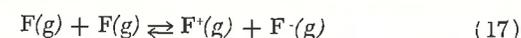
$$E_0 = +83 \text{ kcal/mol} \quad (15)$$

As quantidades experimentais expostas em (14) e (15) indicam que um íon F⁻ é mais estável do que um átomo de flúor e um elétron. Energicamente, um átomo de flúor "deseja" outro elétron. É interessante exprimir a reação 12 em termos de ocupação de orbital:

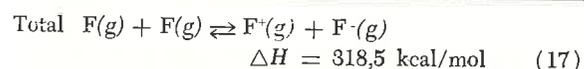
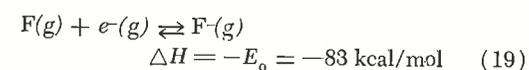
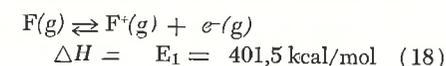


O átomo neutro de flúor possui sete elétrons de valência; isto é, sete elétrons ocupam o agrupamento mais alto parcialmente preenchido dos níveis de energia. Este agrupamento de níveis de energia contém, assim, um elétron a menos do que permite a sua capacidade. A afinidade eletrônica do flúor mostra que a adição deste último elétron é energeticamente favorecida. Isto está de acordo com muitas outras experiências que mostram existir uma estabilidade especial para a configuração eletrônica do gás inerte.

Em vista da afinidade do átomo de flúor, podemos indagar qual seria o resultado de uma colisão entre dois átomos de flúor. Ocorreria uma reação? A energia constitui um dos fatores que determina a resposta. Em primeiro lugar consideremos uma reação que não ocorre espontaneamente.



A reação (17) pode ser reescrita em duas etapas:



Vemos que a reação (17) é energeticamente desfavorável. A estabilidade de F⁻ sobrepuja grandemente a

dificuldade em retirar-se um elétron de outro átomo de flúor.

Há outra consequência possível de uma colisão entre dois átomos de flúor. Os dois átomos podem permanecer unidos a fim de formar uma molécula. Cada átomo

tem um elétron de valência num orbital "semi-preenchido". Podemos imaginar estes dois átomos orientados de tal modo que estes orbitais "semi-preenchidos" se interpenetrem no espaço. Então o orbital de valência (semi-preenchido) do átomo de flúor número 1 compartilha um elétron de valência do átomo de flúor número 2. Assim, uma parte da afinidade eletrônica do átomo de flúor número 1 é "satisfeita", embora não fosse necessário retirar o elétron do átomo de flúor número 2. Nesse ínterim, o átomo de flúor número 2 está obtendo a mesma espécie de auxílio energético vindo do elétron de valência do átomo número 1. Cada átomo de flúor adquiriu outro elétron pelo menos durante certo tempo. Ganhou-se parte da estabilidade da reação (19) sem pagar pela reação (18). A maior energia que poderia ser libertada por tal compartilhamento eletrônico seria o dobro da afinidade eletrônica do flúor, 2 × 83 = 166 kcal, isto não se levando em consideração o trabalho executado para aproximar os dois núcleos positivos entre si. Tampouco se pode esperar ganhar toda a afinidade eletrônica sob condições de compartilhamento eletrônico. Contudo, a energia libertada quando dois átomos de flúor formam uma ligação é 36,6 kcal/mol, uma fração razoável do máximo valor possível.

Agora podemos dizer por que se forma a ligação química entre dois átomos de flúor. Em primeiro lugar, a afinidade eletrônica de um átomo de flúor torna-o energeticamente favorável a adquirir mais um elétron. Dois átomos de flúor podem obter parte desta estabilidade energética, mediante o compartilhamento de elétrons. Todas as ligações químicas se formam porque um ou mais elétrons estão colocados de modo a "sentirem" atração eletrostática simultaneamente a dois ou mais núcleos positivos.

16-2 CAPACIDADE DE LIGAÇÃO DOS ELEMENTOS DO SEGUNDO PERÍODO

No Capítulo 6 vimos que os compostos químicos dos elementos do terceiro período apresentam regularidade notável. Releia a Seção 6-6.2. A mesma simples tendência em fórmulas químicas é encontrada no segundo período da tabela periódica. Agora temos base para explicar o por quê destas tendências.

16-2.1 A Capacidade de Ligação de Átomos de Oxigênio

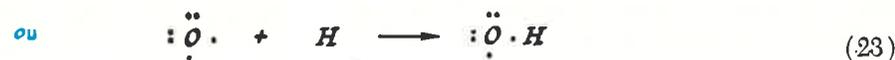
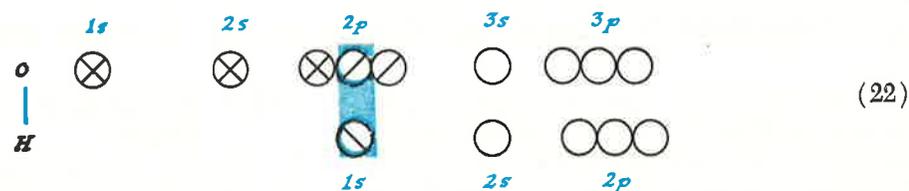
O átomo neutro de oxigênio tem oito elétrons. Seis deles ocupam os orbitais 2s e 2p, e são muito mais facilmente removidos do que os dois elétrons do orbital 1s. Portanto, o oxigênio tem seis elétrons de valência. Os orbitais 2s e 2p são

os orbitais de valência. Eles podem acomodar os elétrons de valência de duas maneiras, a saber:



Relembrando a disposição espacial dos orbitais p , sabemos que cada um se projeta segundo um dos três eixos cartesianos (conforme se vê na Figura 15-9). Se os elétrons têm a ocupação orbital (20), então dois elétrons ocupam o orbital p que se estende segundo o eixo dos x (p_x) e outros dois ocupam o orbital p que se projeta segundo o eixo dos y (p_y). Na ocupação (21), dois elétrons estão em p_x , apenas um elétron em p_y , e o último está em p_z . Assim (21) difere de (20) pela saída de um dos elétrons de p_y para outra região do espaço, p_z . Visto que os elétrons se repelem mutuamente, podemos esperar que a configuração que mantém os elétrons mais afastados, (21), é a mais baixa em energia. A experiência mostra que ela o é realmente e, assim, nossa discussão da ligação do oxigênio terá por base a ocupação orbital (21). Contudo, a ocupação representada por (20) também contribui para as propriedades químicas dos átomos de oxigênio.

Suponhamos que um átomo de hidrogênio se aproxime de um átomo de oxigênio em seu estado mais estável, (21). Cada átomo tem os orbitais de valência parcialmente preenchidos. Poderá ocorrer o compartilhamento de elétrons, situando-se os elétrons simultaneamente nas proximidades dos dois núcleos. Em virtude disto, poderá ocorrer uma ligação estável. Isto está exposto nas representações (22) e (23).



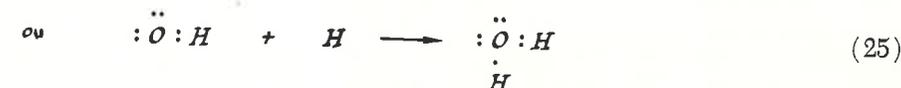
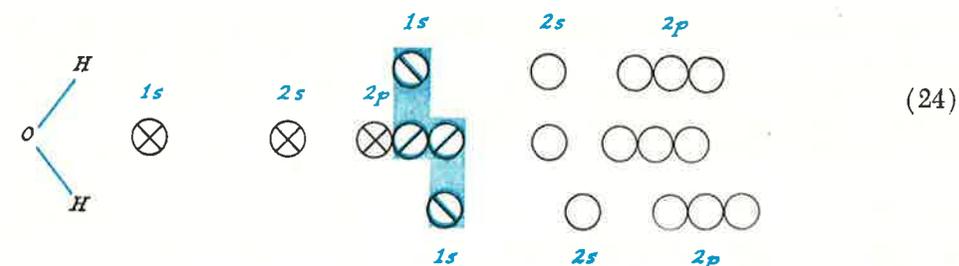
Em qualquer das duas representações, (22) ou (23), vê-se que existe uma capacidade de ligação residual remanescente nas espécies OH.

Em (22), o terceiro orbital $2p$ tem um elétron solitário mas sua capacidade é para dois. Isto significa que poderá formar-se outra ligação. Em (23) uma contagem dos elétrons próximos do átomo de oxigênio indica que há apenas sete. O átomo de oxigênio seria mais estável se pudessemos adicionar mais um elétron. Com qualquer das duas representações, concluímos que OH seria capaz de reagir com outro átomo de hidrogênio. Veja as representações (24), (25).

Agora temos o composto H_2O . Por qualquer das duas representações, a capacidade de ligação do oxigênio é consumida quando se formam duas ligações. Diz-se que o oxigênio é *bivalente*, e o composto H_2O é extremamente estável. Todos átomos em H_2O preencheram seus orbitais de valência mediante compartilhamento eletrônico.

REAÇÃO ENTRE DUAS MOLÉCULAS DE OH

Embora OH seja reativo, é um agrupamento de átomos que tem estabilidade suficiente para ser identificado como molécula. Está presente, por exemplo, em chamas à alta temperatura. Pode-se

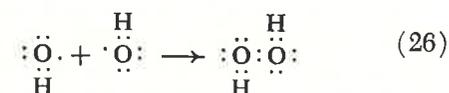


esperar que suas propriedades químicas sejam semelhantes às dos átomos de flúor. Compare as fórmulas eletrônicas por pontos

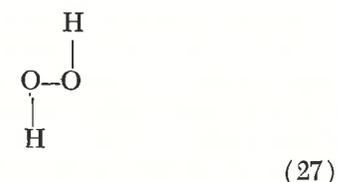
COMPOSTOS DE OXIGÊNIO-FLUOR

É fácil prever que o oxigênio formará um composto estável com dois átomos de flúor, F_2O . A representação orbital é *

Visto que dois átomos de flúor reagem formando ligação covalente, podemos esperar que duas moléculas de OH façam o mesmo

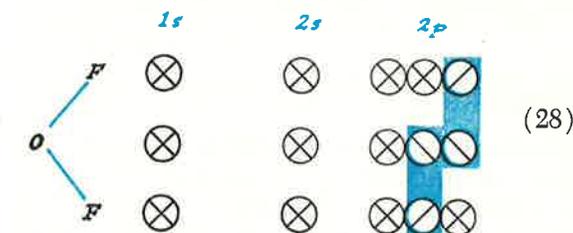


A reação (26) dá o composto H_2O_2 . Esta é a fórmula de uma substância bem conhecida, o peróxido de hidrogênio. Por estas considerações sobre ligação química, vê-se que a estrutura do H_2O_2 deve envolver uma ligação oxigênio-oxigênio:



EXERCÍCIO 16-1

Escreva a estrutura do composto S_2Cl_2 a partir da representação eletrônica por pontos dos respectivos átomos. Depois de havê-lo feito, volte à Figura 6-12, Vol I, e confira sua resposta.



A representação eletrônica por pontos é



Verificamos novamente que o oxigênio é bivalente.

EXERCÍCIO 16-2

Desenhe as representações orbitais e eletrônicas por pontos de cada uma das moléculas seguintes: OF, F_2O_2 , HOF, HFO₂. Qual delas deverá ser a mais reativa?

16-2.2 A Capacidade de Ligação dos Átomos de Nitrogênio

Como no caso de átomos de oxigênio, também o átomo de nitrogênio é mais estável quando

* Doravante, omitiremos os orbitais vazios muito mais altos em energia em relação aos orbitais de valência.

Claro está que o átomo de flúor atrai os elétrons muito mais fortemente do que o átomo de lítio. Como resultado, o par eletrônico na ligação do fluoreto de lítio é mais fortemente atraído ao átomo de flúor do que ao de lítio. A energia é mais baixa se os elétrons se dispõem mais nas proximidades do átomo de flúor. Quando os elétrons de ligação se aproximam mais de um dos dois átomos, diz-se que a ligação tem caráter iônico.

Na situação mais extrema, os elétrons de ligação se aproximam tanto de um dos átomos que este átomo tem virtualmente a distribuição eletrônica do íon negativo. É este o caso no LiF gasoso. Na representação eletrônica por pontos, podemos mostrar



ou



Quando uma fórmula como (50) ou (51) fornece uma base útil para discutir as propriedades de uma molécula, diz-se que a ligação naquela molécula é uma *ligação iônica*.

CONTRASTE ENTRE AS LIGAÇÕES COVALENTE E IÔNICA

A molécula de flúor é mantida unida pelo ganho de energia resultante da colocação de um par de elétrons de ligação próximo aos dois núcleos de flúor simultaneamente. Os elétrons movimentam-se na molécula de tal maneira que, em média, estão distribuídos simetricamente entre os núcleos idênticos de flúor e em volta deles. Esta distribuição simétrica é razoável, pois os dois núcleos de flúor atraem igualmente os elétrons de ligação. A molécula de fluoreto de lítio é também mantida unida pela aquisição de energia resultante da colocação de um par de elétrons de ligação nas proximidades dos átomos de lítio e de flúor simultaneamente. Neste caso, contudo, os elétrons movem-se de tal modo que permanecem mais próximos do átomo de flúor do que do átomo de lítio. O flúor atrai os elétrons de ligação mais fortemente do que o lítio.

Vê-se mais uma vez que há somente um único princípio que causa uma ligação química entre dois átomos: *todas as ligações químicas formam-*

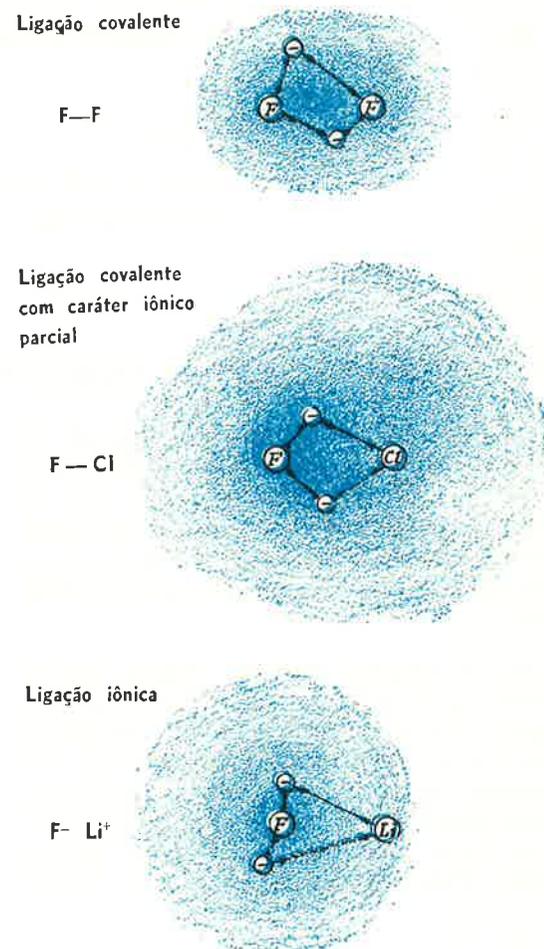


Fig. 16-7 - As distribuições eletrônicas em vários tipos de ligação.

-se porque os elétrons são colocados simultaneamente perto de dois núcleos positivos. O termo *ligação covalente* indica que a distribuição mais estável dos elétrons (no que diz respeito à energia) é simétrica entre os dois átomos. Quando os elétrons de ligação se encontram um pouco mais próximos de um dos átomos do que de outro, diz-se que a ligação tem *caráter iônico*. O termo *ligação iônica* indica que os elétrons estão tão deslocados em direção a um dos átomos que seria bom representá-los ligados como um par de íons próximos um do outro. A Figura 16-7 mostra esquematicamente como são representadas as distribuições eletrônicas nas ligações covalente, parcialmente iônica e iônica. A figura mostra também como os elé-

trons apareceriam num instante. Em cada tipo de ligação, as atrações elétron-núcleo são as responsáveis pela estabilidade de energia da molécula.

O DIPOLO ELÉTRICO DA LIGAÇÃO IÔNICA

O afluxo da carga elétrica negativa para um dos átomos numa ligação iônica provoca uma separação de carga. Isto pode ser representado aproximadamente tal como se fez no último desenho da Figura 16-8. A molécula é eletricamente positiva na extremidade em que está o lítio e eletricamente negativa na extremidade em que se encontra o flúor. Diz-se que ela possui um *dipolo elétrico*. A molécula é então chamada *molécula-polar*. As forças entre as moléculas que possuem dipolos elétricos são muito

mais fortes do que as existentes entre as moléculas não polares. Veremos no Capítulo 17 que estas forças, também, envolvem as mesmas interações elétricas aqui discutidas.

A última representação da Figura 16-8 é geralmente usada e constitui a maneira mais simples de mostrar um dipolo de ligação. A flecha significa que a carga negativa está principalmente numa das extremidades da ligação. A propriedade direcional da flecha dá a entender que a força com que esta molécula atua sobre outra molécula depende da direção de aproximação da segunda molécula.

16-3.2 Caráter iônico nas Ligações ao Flúor

Podemos esperar que os efeitos ora examinados atuem nas ligações do flúor com outros elementos. As energias de ionização dos elementos fornecem-nos um indício grosseiro das atrações elétron-nucleares. A Tabela 16-II compara as energias de ionização de cada elemento do segundo período com a do flúor. A última coluna indica o tipo de ligação química.

A tendência no tipo de ligação mostrada na Tabela 16-II tem influência considerável sobre a tendência nas propriedades dos compostos de flúor. A tendência aparece em virtude da diferença crescente entre as energias de ionização dos dois átomos ligados.

Fig. 16-8 - Representações do dipolo elétrico do fluoreto de lítio gasoso.

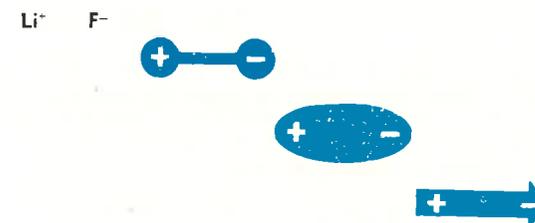


Tabela 16-II.

TIPOS DE LIGAÇÃO EM ALGUNS COMPOSTOS DE FLÚOR ENERGIAS DE IONIZAÇÃO (kcal/mol)

COMPOSTO	LIGAÇÃO	ELEMENTO LIGADO AO F	FLÚOR	TIPO DE LIGAÇÃO
FF	F-F	F 401,5	401,5	Covalente ligeiramente iônica caráter iônico crescente ligeiramente covalente Iônica
OF ₂	O-F	O 313,8	401,5	
NF ₃	N-F	N 335	401,5	
CF ₄	C-F	C 259,5	401,5	
BF ₃	B-F	B 191,2	401,5	
BeF ₂	Be-F	Be 214,9	401,5	
LiF	Li-F	Li 124,3	401,5	

16-3.3 Caráter Iônico em Ligações ao Hidrogênio

No Capítulo 6 o elemento hidrogênio foi caracterizado como família por si só. Frequentemente suas propriedades químicas distinguem-no do resto da tabela periódica. Verifica-se isto quando se tenta prever o caráter iônico das ligações ao hidrogênio.

A energia de ionização do átomo de hidrogênio, 313,6 kcal/mol, é muito próxima à do flúor, portanto, espera-se uma ligação covalente entre estes dois átomos, no HF. Na verdade, as propriedades do HF mostram que a molécula possui um dipolo elétrico significativo, indicando caráter iônico na ligação. O mesmo é verdade nas ligações O-H da água e, em grau menor, nas ligações N-H da amônia. Não se pode prever o caráter iônico das ligações ao hidrogênio a partir da medida da energia de ionização.

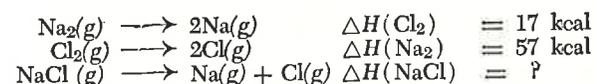
O exame das propriedades de muitos compostos que contêm hidrogênio indica que o caráter iônico das ligações ao hidrogênio é aproximadamente semelhante ao de um elemento cuja energia de ionização se aproxima de 200 kcal/mol. Assim, a ligação entre hidrogênio e flúor em HF é iônica e os químicos acreditam que os elétrons afluam para o átomo de flúor, deixando o átomo de hidrogênio com uma carga parcial positiva. O hidrogênio atua como um elemento de energia de ionização mais baixa do que o flúor. O mesmo vale, mas em quantidade decrescente, para o hidrogênio quando ligado ao oxigênio e ao nitrogênio. A ligação carbono-hidrogênio tem apenas um leve caráter iônico. Na outra extremidade da tabela periódica, sabe-se que o hidreto de lítio gasoso possui um dipolo elétrico significativo mas agora com o dipolo elétrico invertido. No LiH os elétrons afluem para o átomo de hidrogênio, deixando o átomo de lítio com uma carga parcial positiva. Isto está de acordo com a baixa energia de ionização do lítio, 124,3 kcal/mol, bem abaixo do do valor 200 kcal/mol que atribuímos ao hidrogênio. Para nossos fins, basta discutir a ligação do hidrogênio em termos de uma aparente energia de ionização próxima de 200 kcal/mol.

16-3.4 Energias de Ligação e Dipolos Elétricos

Descobriu-se experimentalmente que uma ligação entre dois átomos de energias ionização muito diferentes tende a ser mais forte do que uma ligação entre átomos de energias de ionização semelhantes. Visto que os dipolos

elétricos são causados pelas diferentes energias de ionização de átomos ligados, podemos esperar ligações fortes em moléculas que têm dipolos elétricos.

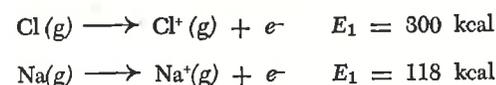
Por exemplo, compare as energias de ligação das moléculas gasosas Na₂, Cl₂ e NaCl:



Uma estimativa aproximada da energia de ligação de NaCl poderia basear-se nas energias de ligação de Na₂ e Cl₂, 17 kcal e 57 kcal, respectivamente. Desde que a energia de ligação de 17 kcal de Na₂ é derivada do compartilhamento de um par eletrônico entre dois átomos de sódio, poder-se-ia esperar que apenas um átomo de sódio no NaCl contribuisse com metade desta quantidade para a energia de ligação do NaCl, $\frac{17}{2} = 8,5$ kcal. De maneira semelhante, o átomo de cloro no NaCl contribuiria com metade da energia de ligação do Cl₂, $\frac{57}{2} = 28,5$ Kcal. Chegamos assim a uma estimativa do $\Delta H(\text{NaCl})$:

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{NaCl}) \text{ (calculado)} &= \frac{\Delta H(\text{Na}_2) + \Delta H(\text{Cl}_2)}{2} \\ &= 8,5 + 28,5 = 37,0 \end{aligned}$$

Experimentalmente descobrimos que $\Delta H(\text{NaCl})$ é muito maior, 98,0 kcal. Há uma discrepância de $98 - 37 = 61$ kcal. Esta discrepância explica-se pela grande diferença na energia de ionização que existe entre átomos de sódio e de cloro:



Essa grande diferença indica que a energia sofre um abaixamento ainda maior do que 37 kcal porque o par eletrônico não precisa permanecer igualmente compartilhado entre os dois átomos no NaCl. Em vez disto, os elétrons poderão concentrar-se mais perto do átomo que atrai elétrons mais fortemente (o átomo de cloro), se disso resultar abaixamento efetivo da energia.

A Tabela 16-III reúne alguns dados. A existência de uma correlação entre a diferença de energia de ionização, $E_1(X) - E_1(Y)$, e a discrepância da energia de ligação, $\Delta H_{XY} - \frac{1}{2}(\Delta H_{X_2} + \Delta H_{Y_2})$, é evidente.

Supérfluo é dizer, portanto, que se o caráter iônico afeta a estabilidade de energia de uma ligação química deve também afetar as propriedades químicas daquela ligação. A tendência para a energia mínima constitui um dos fatores determinantes das modificações químicas que ocorrerão. À medida que uma ligação se torna mais forte, mais energia é requerida para romper aquela ligação a fim de formar outro composto. Daí se vê que as ligações iônicas são mais favorecidas do que as ligações covalentes e que o caráter iônico numa ligação afeta suas propriedades químicas.

EXERCÍCIO 16-6

A partir dos seguintes dados relativos à energia de ligação e às energias de ionização expostos na Tabela 15-III, calcule os valores correspondentes às duas últimas colunas da Tabela 16-III para os compostos LiF e LiBr. A energia de ionização, E_1 , para o átomo de bromo é de 273 kcal/mol.

$\text{Li}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Li}(g)$	$\Delta H = 25 \text{ kcal}$
$\text{F}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{F}(g)$	$\Delta H = 36$
$\text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Br}(g)$	$\Delta H = 45,5$
$\text{LiF}(g) \rightleftharpoons \text{Li}(g) + \text{F}(g)$	$\Delta H = 137$
$\text{LiBr}(g) \rightleftharpoons \text{Li}(g) + \text{Br}(g)$	$\Delta H = 101$

Tabela 16-III.

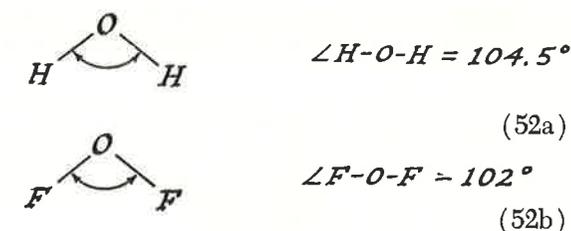
DIFERENÇAS DE ENERGIAS DE IONIZAÇÃO E ENERGIAS DE LIGAÇÃO				
MOLÉCULA				
X	Y	XY	$E_1(X) - E_1(Y)$	$\Delta H_{XY} - \frac{1}{2}(\Delta H_{X_2} + \Delta H_{Y_2})$
Na	K	NaK(g)	18 kcal/mol	0 kcal/mol
Cl	Br	ClBr(g)	27	+1
Cl	Li	LiCl(g)	176	58
Cl	Na	NaCl(g)	182	61
Cl	K	KCl(g)	200	66,5
F	Li	LiF(g)	277	106

16-4 ARQUITETURA MOLECULAR

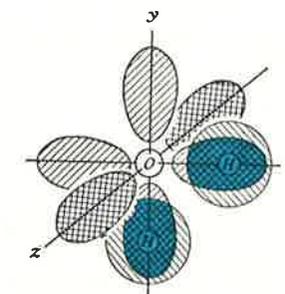
As propriedades de uma molécula são determinadas, principalmente, pelos tipos de ligação que a mantém unida e pela "arquitetura" molecular. Usamos o termo arquitetura para significar a estrutura da molécula — a forma da molécula. Investigaremos o que se sabe a respeito das estruturas moleculares dos hidretos e fluoretos do segundo período.

16-4.1 As formas de H₂O e F₂O

As representações orbitais da ligação em H₂O e em F₂O indicam que dois orbitais p do oxigênio estão envolvidos na ligação [veja representação (24)]. A Figura 16-9 mostra o arranjo espacial que atribuímos aos orbitais p (supondo que sejam semelhantes aos orbitais do átomo de hidrogênio). Se a disposição espacial persistisse após a formação das ligações, a forma molecular seria fixada, conforme se mostra. A molécula seria encurvada, com um ângulo próximo de 90°. O mesmo seria verdade com relação a F₂O. Os ângulos de ligação medidos são, porém, os seguintes:



É geralmente verdadeiro que um átomo bivalente tendo dois orbitais p como orbitais de valência forma molécula angular. Visto que esta

Fig. 16-9 — A forma esperada da molécula H₂O: ligação p².

previsão é segura, a ligação é normalmente caracterizada pela identificação dos orbitais de valência. Diz-se que o oxigênio usa a ligação p^2 (leia-se "p dois") na água e no F_2O .

Observe que as fórmulas estruturais (52a) e (52b) empregam outra representação da ligação. É corrente esse emprêgo, naturalmente, porque corresponde ao modelo bola-e-vareta da molécula. Traça-se uma linha entre o átomo de oxigênio e cada átomo de hidrogênio para indicar que uma ligação química mantém estes dois átomos unidos. Não se traça linha nenhuma entre os dois átomos de hidrogênio porque eles não estão ligados diretamente entre si. Agora podemos aplicar a nossa exposição sobre o papel desempenhado pelos elétrons na ligação, para dar maior significado a esta representação por meio de traços. Traça-se uma linha entre dois átomos a fim de indicar que um par de elétrons é compartilhado entre estes dois átomos, resultando numa ligação química.

16-4.2 As Formas de NH_3 e NF_3

Em NH_3 e NF_3 , três orbitais p estão envolvidos na ligação [veja a representação (30)]. A Figura 16-10 mostra a distribuição espacial quando se

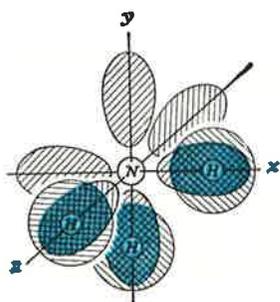
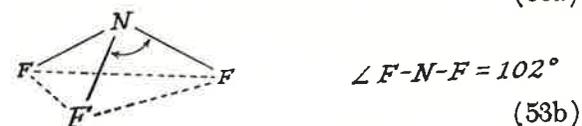
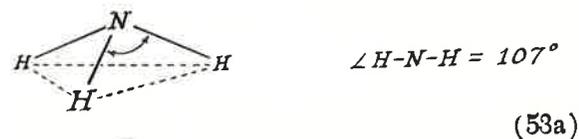


Fig. 16-10 — A forma esperada da molécula NH_3 : ligação sp^3 .

supõe que os orbitais do átomo de hidrogênio persistem após a ligação. Esperamos, pois, que a amônia tenha forma piramidal (pirâmide com base triangular). Os ângulos de ligação devem ser próximos de 90° . Tanto NH_3 como NF_3 têm realmente formas piramidais. Os ângulos de ligação medidos são os seguintes:



Uma vez mais as experiências mostram que, em geral, é certo *um átomo trivalente, com três orbitais p como orbitais de valências, formar u'a molécula piramidal*. A ligação recebe o nome de ligação p^3 (leia-se "p três").

16-4.3 As Formas de CH_4 e CF_4

As ligações do metano, CH_4 , e as do tetrafluoreto de carbono, CF_4 , envolvem quatro orbitais de valência, o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$. Essas ligações, em número de quatro, são formadas pelo carbono e, como antes, caracterizam-se pela denominação de orbitais de valência sp^3 (leia-se "sp três"). Aqui, todavia, a suposição da persistência das distribuições espaciais dos orbitais do átomo de hidrogênio não indica diretamente quais os ângulos esperados. A experiência mostra, entretanto, que *as ligações sp^3 sempre dão ângulos de ligação que são exatamente ou aproximadamente iguais aos ângulos de um tetraedro*.^{*} Isto significa que o ângulo entre quaisquer duas ligações carbono-hidrogênio é de $109^\circ 28'$. A estrutura é chamada tetraédrica porque os quatro átomos de hidrogênio ocupam as posições dos vértices de um tetraedro regular (uma figura de quatro faces com arestas iguais). Vê-se a estrutura na Figura 16-11.

16-4.4 A Forma de BF_3

O átomo de boro em BF_3 utiliza, na ligação, o orbital $2s$ e dois orbitais $2p$. Portanto, a ligação é chamada sp^2 . Devemos, novamente, deixar que a experiência nos informe quais os ângulos de ligação que se encontram associados à ligação sp^2 . A estrutura de BF_3 é a de um triângulo equilátero. A estrutura, indicada na Figura 16-12, é plana e cada um dos três átomos de flúor está equidistante dos átomos de boro.

* Ângulo de um tetraedro é o ângulo compreendido entre os dois vértices e o centro de um tetraedro.

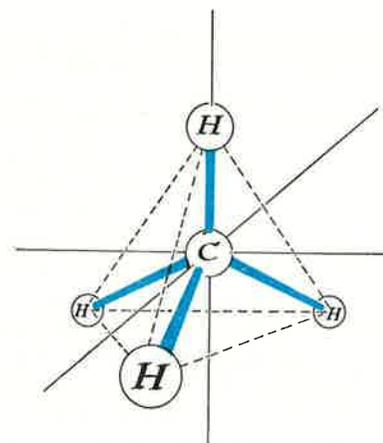


Fig. 16-11 — A ligação tetraédrica do carbono: ligação sp^3 .

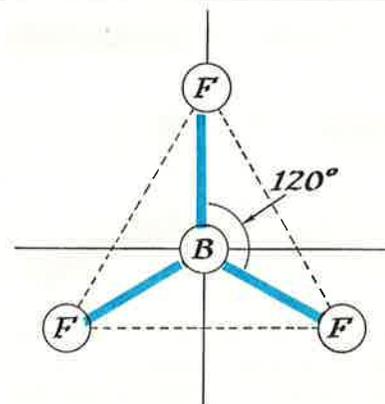


Fig. 16-12 — A estrutura de BF_3 : ligação sp^2 .

16-4.5 A Forma de BeF_2

O átomo de berílio no BeF_2 gasoso usa, na ligação, o orbital $2s$ e um só orbital $2p$. A ligação recebe o nome de sp . A experiência mostra que a molécula é linear e simétrica, conforme se vê na Figura 16-13. A estrutura do BeH_2 gasoso é, também, sem dúvida, linear e simétrica, por analogia com o BeF_2 .

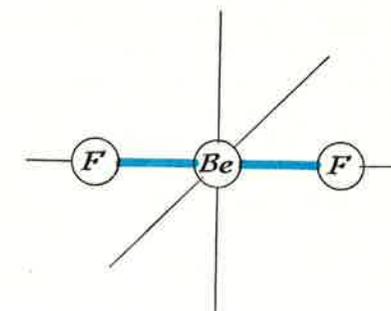


Fig. 16-13 — A estrutura de BeF_2 : ligação sp .

16-4.6 Resumo sobre Orbitais de Ligação e Forma Molecular

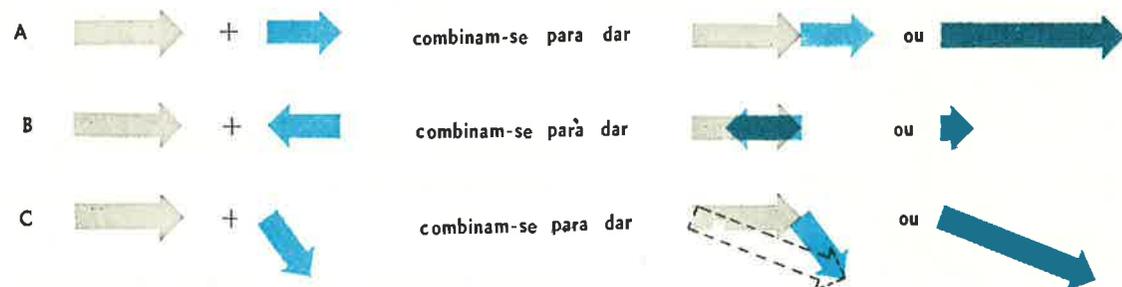
Baseando-se nos dados aqui apresentados, os orbitais envolvidos na ligação têm correlação com a arquitetura molecular. As relações estão resumidas na Tabela 16-IV.

Tabela 16-IV.

ORBITAIS DE LIGAÇÃO, CAPACIDADE DE LIGAÇÃO E FORMA MOLECULAR				
ELEMENTO	ORBITAIS DE LIGAÇÃO	CAPACIDADE DE LIGAÇÃO	FORMA MOLECULAR DO FLUORETO	EXEMPLO
He	nenhum	0	monoatômica	He
Li	s	1	linear, molécula diatômica	LiF
Be	sp	2	linear	BeF_2
B	sp^2	3	plana, triangular	BF_3
C	sp^3	4	tetraédrica	CF_4
N	p^3	3	piramidal	NF_3
O	p^2	2	angular	OF_2
F	p	1	linear, molécula diatômica	F_2
Ne	nenhum	0	monoatômica	Ne

16-4.7 Forma Molecular e Dipolos Elétricos

Examine os fluoretos dos elementos do segundo período. Há uma variação contínua no caráter iônico das ligações do flúor com os elementos F, O, N, C, B, Be e Li. O caráter iônico aumenta à medida que aumenta a diferença de energias de ionização (veja Tabela 16-II). Este caráter iônico resulta num dipolo elétrico em cada ligação. O dipolo molecular será determinado pela soma dos dipolos de todas as ligações, levando em consideração a geometria da molécula. Desde que as propriedades da molécula são fortemente influenciadas pelo dipolo molecular, investigaremos de que maneira é ele determinado pela arquitetura molecular e pelo caráter iônico das ligações individuais. Para este estudo começaremos pelo lado esquerdo da tabela periódica.

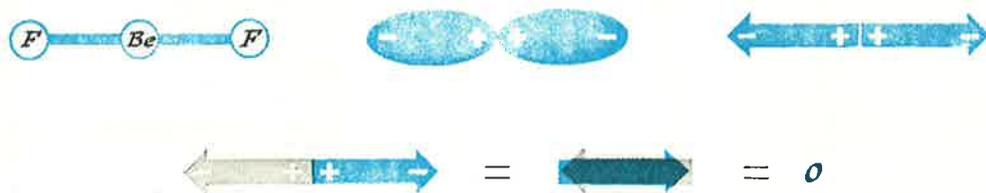


O DIPOLO MOLECULAR DE LiF

A ligação no fluoreto de lítio é de caráter altamente iônica, em virtude da grande diferença de energias de ionização do lítio e do flúor. Conseqüentemente, o fluoreto de lítio gasoso tem um dipolo elétrico extraordinariamente alto.

O DIPOLO MOLECULAR DE BeF₂

A ligação berílio-flúor é também de caráter altamente iônico. Contudo, há duas ligações Be-F desta natureza e as propriedades elétricas de toda a molécula dependem da maneira como estas duas ligações são orientadas uma em relação à outra. Compete-nos encontrar a "soma geométrica" destes dois dipolos de ligação.



A soma geométrica de duas flechas pode ser compreendida facilmente com a ajuda da Figura 16-4. A Figura 16-14A mostra de que maneira as duas flechas dirigidas no mesmo sentido se combinam para dar uma flecha mais longa. A Figura 16-14B mostra como duas flechas em sentidos opostos se combinam para dar uma flecha mais curta. A Figura 16-14C mostra de que modo duas flechas não paralelas se somam para dar uma flecha em direção nova.

Agora podemos aplicar a BeF₂, o processo de combinação exposto na Figura 16-14. Na molécula linear e simétrica de BeF₂, os dois dipolos de ligação apontam em sentidos opostos. Visto

Fig. 16-14 - A soma geométrica de dipolos: são importantes tanto o comprimento como a direção.

que as duas ligações são equivalentes, há um cancelamento completo, conforme se vê na Figura 16-15. Por isso, a molécula não tem um dipolo resultante. O dipolo molecular é zero.

OS DIPOLOS MOLECULARES DE BF₃ e CF₄

Julga-se que as ligações nestas duas moléculas tenham um caráter iônico moderado. Entretanto, os dipolos moleculares de ambas são nulos. Um exame cuidadoso da geometria mostra que há um cancelamento total dos dipolos das ligações em cada molécula. Este cancelamento está indicado na Figura 16-16 representativa de BF₃. O dipolo molecular é zero.

Fig. 16-15 - A ausência de dipolo molecular em BeF₂.

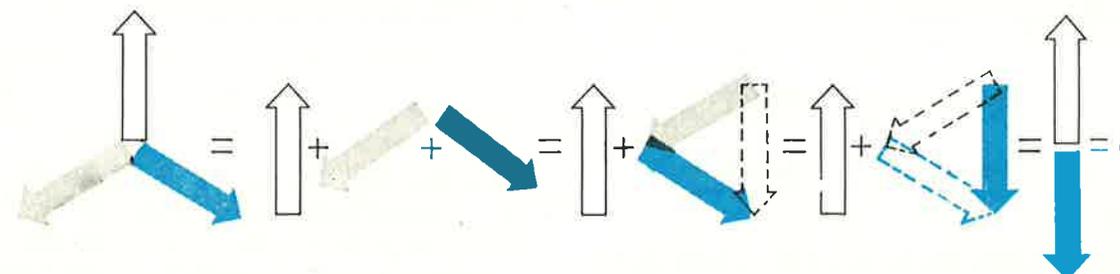
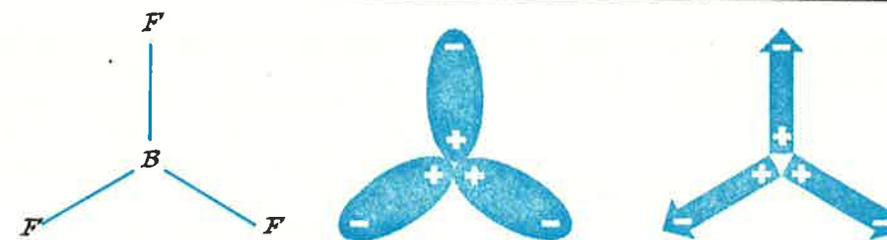


Fig. 16-16 - A ausência de dipolo molecular em BF₃.

O DIPOLO MOLECULAR EM F₂O

Visto que F₂O, com ligação p², é molécula angular, os dois dipolos da ligação não se compen-



Fig. 16-17 - O dipolo molecular de F₂O.

16-5 DUPLAS LIGAÇÕES

Ao decidirmos sobre a capacidade de ligação de um determinado átomo do segundo período, contamos o número de átomos de hidrogênio ou de átomos de flúor com os quais ele se com-

sam mutuamente como ocorreu em BeF₂. Por outro lado, as energias de ionização do oxigênio e do flúor não são muito diferentes, de sorte que é pequena a grandeza do dipolo elétrico de cada ligação. Estes adicionam-se, segundo o método geométrico, para dar u'a molécula polar, conforme se vê na Figura 16-17.

binaria. Assim, o oxigênio combina-se com dois átomos de hidrogênio para formar água, H₂O. Diz-se que o oxigênio é bivalente. O oxigênio partilha dois pares de elétrons, um par com

cada átomo de hidrogênio. Cada qual destes pares compartilhados forma uma *ligação simples*.

16-5.1 Ligação na Molécula de Oxigênio

Investiguemos agora a molécula de oxigênio, que a experiência nos informa ter a fórmula molecular O_2 . Poderíamos começar examinando a formação de uma ligação simples entre dois átomos de oxigênio, conforme ilustrado pela representação orbital



Vê-se que cada átomo de oxigênio tem capacidade de ligação residual. Cada átomo poderia, por exemplo, reagir com um átomo de hidrogênio para formar o peróxido de hidrogênio, conforme se mostra na representação eletrônica por pontos (26). Cada átomo de oxigênio poderia reagir com um átomo de flúor para formar F_2O_2 . Em suma, cada átomo de oxigênio precisa de outro átomo que tenha um elétron, num orbital de valência semi-preenchido, para que possa atuar como átomo bivalente.

Suponha, porém, que o oxigênio não possa encontrar átomos de hidrogênio nem átomos de flúor. Então, faz o que lhe é fácil: os dois átomos, já ligados por uma ligação, formam uma segunda ligação entre si. O resultado poderia ser exposto na representação orbital (55).



Há muitos indícios que apoiam esta suposição. A ligação na molécula do oxigênio é mais forte do que a ligação oxigênio-oxigênio no peróxido de hidrogênio (requer-se mais energia para rompê-la). A frequência vibracional da molécula do oxigênio é mais alta do que a de uma ligação simples normal, indicando que há ligação adicional (veja Seção 14-3.4). O comprimento da ligação na molécula O_2 é de 1,21 Å.

Na molécula do peróxido de hidrogênio gasoso, a distância oxigênio-oxigênio é de 1,48 Å. O menor comprimento da ligação na molécula O_2 mostra que os dois átomos de oxigênio são atraídos entre si mais eficientemente do que em HO_2H , dando a entender que existem elétrons de ligação extras em O_2 .

Em virtude de tôdas as provas examinadas confirmarem a representação orbital (55), a ligação em O_2 recebe o nome de *dupla ligação*. Uma representação eletrônica por pontos pode ser escrita da seguinte maneira:



A representação (56) mostra dois pares de elétrons compartilhados. Cada átomo de oxigênio encontra-se perto de oito elétrons. Resulta, por um lado, u'a molécula estável, porque tôda a capacidade de ligação de cada átomo de oxigênio está em uso. Por outro lado, êste aspecto especial da ligação do oxigênio contribui, sem dúvida, para a reatividade do oxigênio.

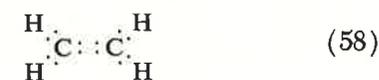
16-5.2 Etileno: Uma Dupla Ligação Carbono-Carbono

O etileno é um composto simples de carbono e hidrogênio, tendo a fórmula C_2H_4 . Assim, êle tem dois átomos de hidrogênio a menos do que o etano, C_2H_6 . Isto significa que para escrever a estrutura do etileno devemos levar em consideração dois elétrons que não são usados na formação da ligação C-H. Suponhamos que escrevemos uma representação eletrônica por pontos que encerre apenas ligações simples



Esta fórmula tem dois elétrons não emparelhados, que representam capacidade de ligação não utilizada. Esta situação contestável pode ser facilmente retificada se êsses dois elétrons se emparelharem formando uma ligação adicional de dois elétrons. Os átomos de carbono ficam unidos por uma *dupla ligação*, assim como os

átomos de oxigênio no O_2 são duplamente ligados um ao outro



REATIVIDADE QUÍMICA DO ETILENO

No etano, C_2H_6 , tôdas as ligações são ligações simples normais. A experiência mostra que o etano é uma substância muito pouco reativa. Reage somente quando tratada com espécies muito reativas (tais como átomos de cloro livres), ou quando é elevada a estados de energia excitados pelo calor (como na combustão).

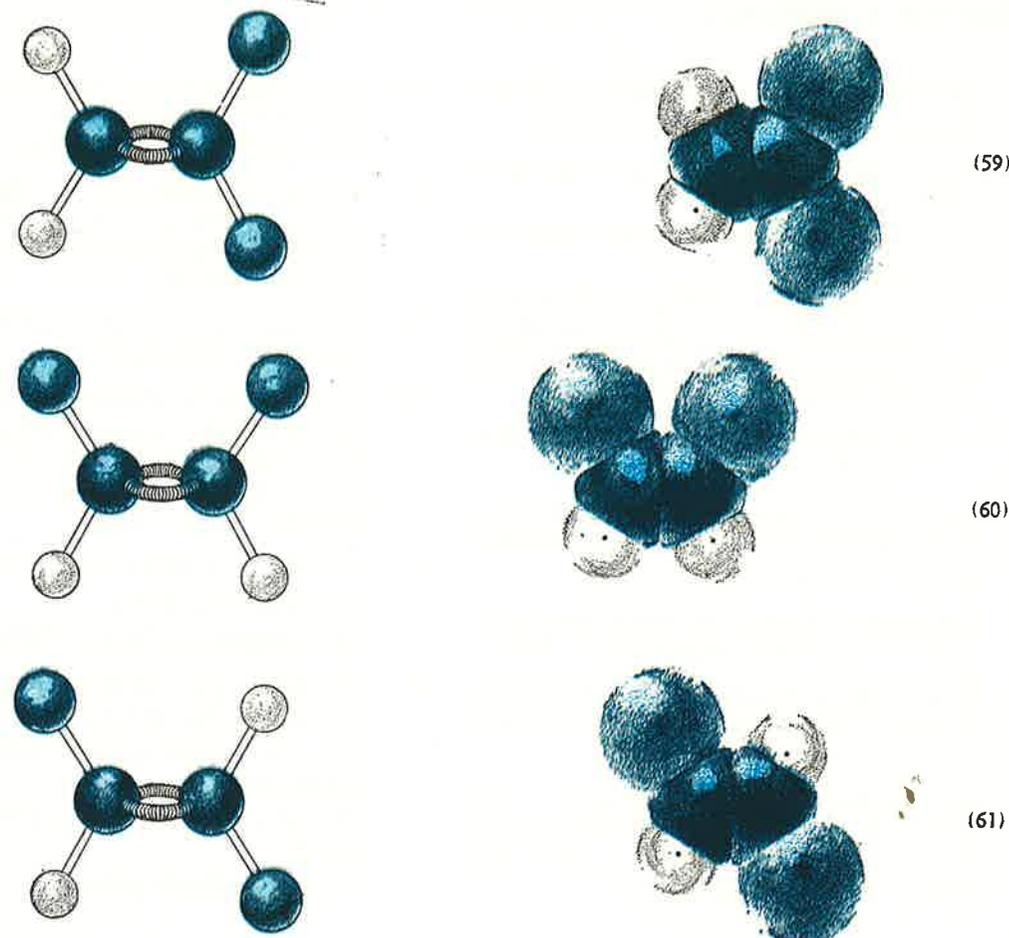
O etileno, por outro lado, reage prontamente com muitos reagentes químicos. Tendo quatro elétrons que formam a ligação carbono-carbono,

os elétrons da dupla ligação parecem ser acessíveis ao ataque. Verificamos que as reações típicas do etileno são aquelas realizadas com os reagentes que *procuram* elétrons. Por exemplo, os agentes oxidantes sendo ávidos por elétrons, esperaríamos, então, que a dupla ligação fôsse oxidada facilmente. É o que, realmente, ocorre. O etileno reduzirá (isto é, será oxidado) por agentes oxidantes tais como permanganato de potássio ou dicromato de potássio a temperaturas comuns. Sob estas mesmas condições brandas, o etano é completamente destituído de reatividade frente aos mesmos reagentes.

CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DO ETILENO

A forma da molécula de etileno foi determinada por vários tipos de experiências. O etileno é molécula plana — os quatro átomos de hidrogênio e os dois átomos de carbono estão num plano. A consequência deste fato experimental é a existência de uma rigidez na dupla ligação impedindo a torção de um dos grupos CH_2 em

Fig. 16-18 — Os isômeros do dicloroetileno.



relação ao outro. A rotação de um grupo CH₂ em relação ao outro, tendo a ligação C-C como eixo, deve ser energeticamente restrita, caso contrário, a molécula não manteria esta forma achatada.

ISOMERIA CIS-TRANS DOS DERIVADOS DO ETILENO

É possível substituir os átomos de hidrogênio do etileno por átomos de halogênio. Por exemplo, um destes compostos tem a fórmula C₂H₂Cl₂. Ao preparar tal composto, os químicos há muito descobriram que podiam obter três substâncias puras diferentes tendo esta mesma fórmula, C₂H₂Cl₂. Compostos diferentes tendo as mesmas fórmulas moleculares são chamados isômeros. A existência de três isômeros distintos, de fórmula C₂H₂Cl₂ é facilmente explicada pela geometria molecular. Estas três estruturas estão expostas na Figura 16-18. São chamadas dicloroetileno.

Estão aqui envolvidos dois tipos de isomeria. A fórmula (59) difere de (60) e (61). Na fórmula (59) os dois átomos de cloro estão unidos ao mesmo átomo de carbono. Tanto em (60) como em (61) há apenas um átomo de cloro unido a um átomo de carbono. A

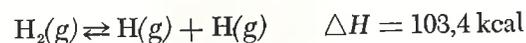
diferença entre (59) e o outro par, (60) e (61), é indicada chamando-se estas moléculas de isômeros estruturais.

O par de isômeros (60) e (61) diferem entre si em outro aspecto. Apesar de cada um ter um átomo de cloro unido a um distinto átomo de carbono, em (60) eles estão do "mesmo lado" da dupla ligação. Esta forma é chamada *cis*. Em (61) os átomos de cloro encontram-se em lados opostos, recebendo nome *trans*. As fórmulas (60) e (61) identificam os isômeros *cis* e *trans* do dicloroetileno.

A experiência demonstra que é extremamente difícil converter (59) em (60) ou (61). Para fazer tal conversão, as ligações devem ser rompidas e reformadas. Tais reações são quase sempre muito lentas porque as energias de ativação devem ser quase tão grandes quanto as energias das ligações que devem ser quebradas. Ao contrário, pode-se conseguir a conversão de (60) em (61) (ou o inverso) por um simples aquecimento da substância. Não é preciso romper completamente nenhuma ligação, basta uma rotação em torno da dupla ligação carbono-carbono. Este processo tem energia de ativação muito mais baixa e a reação ocorre a temperaturas moderadas.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

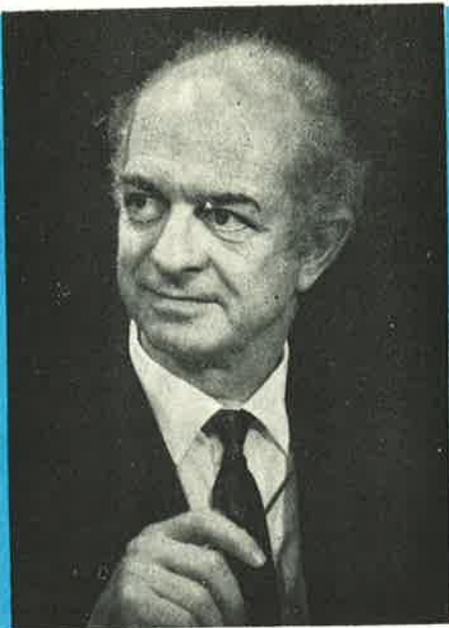
1. Qual das seguintes proposições é FALSA quando aplicada à seguinte equação?



- (a) ΔH positivo significa que a reação é endotérmica.
 (b) Dois gramas de H(g) contêm mais energia do que 2 gramas de H₂(g).
 (c) Pêso por pêso, H(g) seria um combustível melhor do que H₂(g).
 (d) O espectro de H₂(g) é o mesmo que o de H(g).
2. Quais são as espécies moleculares presentes no neônio, argônio, criptônio e xenônio gasoso? Explique.
3. Determine o número de forças atrativas e o número de forças repulsivas no LiH.
4. Que condição de energia deve existir para formar-se ligação química entre dois átomos que se aproximam?
5. Que condições de orbital de valência e de elétron de valência devem existir para se formar uma ligação química entre dois átomos que se aproximam?

6. Dê a representação orbital e também a eletrônica por pontos para a ligação nestas moléculas: Cl₂, HCl, Cl₂O.
7. Usando a representação eletrônica por pontos, mostre um grupo OH neutro, um carregado negativamente e outro carregado positivamente.
8. Desenhe a representação orbital da molécula N₂H₄, hidrazina.
9. Conhecendo os orbitais que o carbono usa para a ligação, recorra à tabela periódica para predizer a fórmula do cloreto de silício. Que orbitais o silício usa para a ligação?
10. Desenhe a representação orbital de:
 (a) cloreto de sódio,
 (b) fluoreto de berílio, BeF₂.
11. Em geral, que condições concorrem para que dois átomos se combinem para formar:
 (a) uma ligação que seja preferentemente covalente;
 (b) uma ligação que seja preferentemente iônica;
 (c) u'a molécula polar?

12. Que tipo de ligação você esperaria encontrar em MgO? Explique.
13. Considerando os compostos correspondentes de oxigênio, dê a forma das moléculas H₂S e H₂S₂. Que orbitais de ligação são usados?
14. Prediga a fórmula e a forma molecular de um hidreto de fósforo.
15. Desenhe uma representação eletrônica por pontos para o íon NH₄⁺. Que forma este íon terá?
16. Prediga o tipo de ligação e a forma do íon BF₄⁻.
17. Considere os dois compostos CH₃CH₃ (etano) e CH₃NH₂ (metilamina). Por que CH₃NH₂ tem um dipolo elétrico enquanto que o CH₃CH₃ não?
18. Considere a série seguinte: CH₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄. Em qual caso (ou casos) as moléculas terão dipolos elétricos? Baseie a sua resposta na consideração dos orbitais de ligação do carbono, na forma das moléculas e na simetria resultante.
19. Prediga a estrutura do composto N₂F₂ a partir da representação eletrônica por pontos dos átomos e da molécula.
20. Quais dos isômeros do dicloroetileno expostos na Figura 16-18 serão moléculas polares?
21. Desenhe as fórmulas estruturais de todos os isômeros do etileno (C₂H₄) quando se substitue dois átomos de hidrogênio por átomos de deutério. Assinale os isômeros *cis* e *trans*.



LINUS C. PAULING, 1901 —

Nenhum outro químico vivo contribuiu mais para a nossa compreensão sobre ligação química do que Linus C. Pauling. Suas idéias abrangem todos os campos da química, idéias estas que lhe proporcionaram dezessete medalhas e altos prêmios, inclusive o Prêmio Nobel de Química de 1954. Indício de seu renome internacional é a sua eleição para membro honorário de dezesseis sociedades científicas em dez países diferentes.

Linus Pauling nasceu em Portland, Oregon, e suas distrações na infância eram em grande parte científicas. Aos 11 anos de idade começou a colecionar insetos, o que o levou a ler livros de entomologia e aos 13 anos, após descobrir um livro de química, instalou um laboratório no porão de sua casa. Ao ingressar na Faculdade Estadual de Oregon estava decidido a tornar-se engenheiro químico. Em 1922 recebeu o grau de bacharel em ciências, ao qual se seguiu o de doutor em ciência (Ph.D.), pelo Instituto de Tecnologia da Califórnia. Nesta ocasião seu interesse se voltara aos aspectos fundamentais da química e, após um ano de estudo pós-doutoral na Europa, voltou a integrar o corpo docente do Instituto de Tecnologia da Califórnia. Ali firmou e prosseguiu sua brilhante carreira.

A prodigiosa capacidade científica de Linus Pauling influenciou amplamente o campo da química. Seu interesse concentrou-se na ligação química e foi um dos primeiros químicos a reconhecer sua importância do ponto de vista da mecânica quântica. Deu um significado quantitativo ao conceito de eletronegatividade. Discutiu a interdependência do caráter iônico e covalente das ligações químicas e introduziu o termo "ressonância" — conceito que muitos químicos criticam mas que os mesmos, em sua maioria, usam regularmente. Pauling estudou com pormenores os tamanhos efetivos dos átomos nas moléculas e nos cristais. Tornou-se autoridade em pontes de hidrogênio e propôs uma teoria da ligação metálica. Lutou, e, com seus colegas, estabeleceu a existência de estruturas helicoidais nas proteínas. E, enquanto publicava mais de 300 artigos científicos escrevia diversos livros que tiveram ampla aceitação: *Introduction to Quantum Mechanics* (com E. B. Wilson, Jr), *The Nature of the Chemical Bond*, *General Chemistry*, e *College Chemistry*.

Pauling tem profunda sensibilidade em relação ao bem-estar do gênero humano e tem trabalhado ativamente para despertar a consciência da sociedade perante suas novas responsabilidades na era nuclear. Tentando informar o público da premente necessidade de paz duradoura, escreveu um livro intitulado *No More War*. Empenhou-se em muitas discussões e debates públicos, inclusive quando estas atividades lhe atraíam o ridículo, como por exemplo nas ocasiões em que o temor tornou impopular a sua causa.

Não há curso de química ministrado hoje em dia que não seja influenciado pelas idéias de Linus C. Pauling. Ele é homem de imaginação ampla, personalidade impressionante e inspiração ilimitada. Durante muito tempo a humanidade se beneficiará por haver ele decidido explorar as fronteiras da ciência.

CAPÍTULO 17

A Ligação nos Sólidos e Líquidos

É... possível discutir a estrutura de qualquer substância... descrevendo os tipos... de suas ligações e deste modo explicar suas propriedades características.

LINUS PAULING, 1939

Qualquer gás puro, quando resfriado suficientemente, tornar-se-á um líquido e, em seguida, à temperatura mais baixa, formará um sólido. Há grande variação na temperatura quando ocorre esta condensação. Aparentemente, há uma variação correspondente das forças de atração nos líquidos e nos sólidos. Por exemplo, o gás fluoreto de lítio à pressão de uma atmosfera condensa-se quando resfriado abaixo de 1949°K. Quando a temperatura é baixada a 1143°K, o líquido forma um cristal transparente. Ao contrário, o gás lítio a esta pressão deve ser resfriado a 1609°K antes que forme um líquido e este líquido não se solidifica até que a temperatura atinja 459°K. O sólido é um metal branco e mole, que não se assemelha absolutamente ao fluoreto de lítio cristalino. O gás flúor é igualmente característico. À pressão de uma atmosfera deve ser resfriado muito abaixo da temperatura ambiente antes que ocorra a condensação, a 85°K. Então o líquido solidifica-se formando um cristal a 50°K. Por que estas três substâncias se comportam tão diferentemente? Podemos compreender esta variação tão grande? Começemos encontrando um ponto de partida comum.

Dois ou mais átomos permanecem próximos um do outro numa disposição determinada por-

que a energia favorece aquela disposição. Isto é verdade quer o agrupamento de átomos seja forte ou fracamente ligado, quer contenha poucos átomos ou 10^{23} átomos, quer a disposição seja regular (como num cristal) ou irregular (como num líquido). O agrupamento de átomos é estável somente se a energia é mais baixa quando eles estão juntos do que quando estão afastados.

Outrossim, há apenas uma única razão para que dois ou mais átomos tenham energia mais baixa quando estão próximos um do outro. Neste caso os elétrons podem estar simultaneamente perto de dois ou mais núcleos positivos. Contudo, a magnitude das forças de atração varia grandemente, dependendo de quão perto podem os elétrons aproximar-se destes núcleos positivos. Esta distância é fixada pela localização dos elétrons nos orbitais de valência.

Assim a ocupação dos orbitais de valência é uma pista que seguiremos na nossa tentativa de prever a possibilidade da existência de um cristal de caráter salino com alto ponto de fusão, de um metal ou de um cristal molecular de baixo ponto de fusão. Este é um plano ambicioso. Vejamos até que ponto podemos ir, principiando com os elementos puros.

diamante, o grafite tem estrutura estratificada. Cada camada tem os átomos fortemente ligados entre si, mas entre camadas adjacentes existem somente forças fracas. Estas forças tornam o cristal de grafite fácil de clivar e explicam sua friabilidade e suas propriedades lubrificantes.

Os elementos que formam sólidos de ligações covalentes situam-se no lado direito da tabela periódica, sendo vizinhos dos elementos que formam cristais moleculares, de um lado, e daqueles que formam metais, do outro. Constituem-se assim, em intermediários entre os metais e os não metais. Nesta região limítrofe as classificações são às vezes difíceis. Enquanto uma propriedade pode inspirar uma classificação, outra propriedade pode conduzir a uma conclusão diferente. A Figura 17-3 mostra alguns elementos que formam sólidos que não são nem inteiramente metálicos nem inteiramente cristais moleculares.

17-1.3 Ligação Metálica

Estudamos formas sólidas dos elementos flúor, oxigênio, nitrogênio e carbono. Em cada caso, forma-se um sólido com capacidade de ligação completamente satisfeita. Os elementos restantes do segundo período, berílio e lítio, são metálicos. Estes elementos não possuem elétrons em número suficiente para permitir a ocupação com-

pleta dos orbitais de valência na ligação covalente. Ademais, as energias de ionização destes elementos são muito baixas. Verificamos que *há duas condições necessárias para a ligação metálica: orbitais de valência vagos e energias de ionização baixas.*

PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS DE METAIS

Talvez a propriedade metálica mais evidente seja a reflexibilidade ou o brilho. Com poucas exceções (ouro, cobre, bismuto, manganês) todos os metais têm cor branco-prateada que resulta do fato de refletirem todas as frequências de luz. Dissemos anteriormente que a configuração eletrônica de uma substância determina a maneira pela qual ela interage com a luz. Aparentemente, a reflexibilidade característica dos metais indica que todos eles têm em comum um tipo especial de configuração eletrônica.

Uma segunda propriedade característica dos metais é a alta condutividade elétrica. A condutividade é tão mais alta do que a das soluções eletrolíticas aquosas, que o movimento da carga não pode implicar no mesmo mecanismo. Deparamo-nos novamente com um comportamento metálico que sugere haver uma configuração eletrônica especial.

Fig. 17-4 — Os elementos metálicos.

H ₂																		He																													
Li	Be											B	C	N ₂	O ₂	F ₂	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P ₄	S ₈	Cl ₂	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br ₂	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I ₂	Xe																														
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At ₂	Rn																														
Fr	Ra	Ac-Lw																																													
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td></td><td>Lw</td> </tr> </tbody> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lw
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lw																																	

Os metais também possuem condutividade térmica extraordinariamente alta, como pode testemunhar qualquer pessoa que tenha bebido café quente numa caneca de lata. É digno de nota que, entre os metais, os melhores condutores elétricos são também os melhores condutores térmicos. Isto é indício de que estas duas propriedades estão de certo modo relacionadas e, outra vez, que a responsável por isto é a configuração eletrônica.

Embora as propriedades mecânicas dos vários metais difiram, todos os metais podem ser transformados em fios e reduzidos a lâminas sem fragmentar-se. Nisto consiste uma quarta propriedade característica dos metais: eles são maleáveis ou manipuláveis.

LOCALIZAÇÃO DOS METAIS NA TABELA PERIÓDICA

A localização dos metais na tabela periódica está exposta na Figura 17-4. Vemos que os metais estão localizados no lado esquerdo da tabela, enquanto que os não metais estão exclusivamente no canto superior direito. Os elementos do lado esquerdo da tabela têm energia de ionização relativamente baixas. Veremos que as baixas energias de ionização dos elementos metálicos ajudam a explicar muitas características do comportamento metálico.

COMPORTAMENTO DOS ELETRONS NOS METAIS

Qual é a natureza da ligação metálica? Esta ligação, como todas as outras, forma-se porque os elétrons podem mover-se de tal maneira que estão simultaneamente perto de dois ou mais núcleos positivos. Nosso problema consiste em obter alguma compreensão da maneira especial pela qual os elétrons assim se comportam nos metais.

Considere um cristal de lítio metálico. Na sua rede cristalina, cada átomo de lítio encontra-se rodeado por oito vizinhos mais próximos. Entretanto, este átomo possui apenas um elétron de valência, por isso não lhe é possível formar ligações por meio de pares eletrônicos normais com todos os oito átomos vizinhos. Contudo, ele tem quatro orbitais de valência disponíveis, de sorte que seu elétron e os elétrons de valência de seus vizinhos podem aproximar-se bem perto de seu núcleo. Assim, cada átomo de lítio tem abundância de orbitais de valência mas carência de elétrons de ligação.

Considere o dilema do elétron de valência de um determinado átomo de lítio. Tem ao seu redor oito núcleos e uma completa liberdade de movimento nos orbitais de valência vazios em torno de seu núcleo de origem. Para qualquer lugar que o elétron se mova, encontra-se sempre entre dois núcleos positivos. Todo o espaço em torno de um átomo central é uma região aproximadamente uniforme de energia potencial baixa. Sob estas circunstâncias, não é surpreendente que um elétron possa mover-se facilmente de um lugar para outro. Cada elétron de valência está virtualmente livre para percorrer o cristal.

Este tipo de argumento leva-nos a representar um metal como uma sucessão de íons positivos localizados nos nós da rede cristalina, imersos num "mar" de elétrons móveis. A idéia de um "mar" eletrônico mais ou menos uniforme ressalta uma diferença importante entre a ligação metálica e a ligação covalente comum. Nas ligações covalentes moleculares os elétrons estão localizados de maneira a fixar rigidamente a posição dos átomos. Dizemos que as ligações possuem caráter direcional — os elétrons tendem a permanecer concentrados em determinadas regiões do espaço. Ao contrário, os elétrons de valência num metal estão dispersos quase uniformemente através do cristal, de modo que a ligação metálica não exerce a influência direcional da ligação covalente comum.

Podemos obter alguma idéia da eficiência deste "mar" eletrônico em ligar os átomos entre si, se compararmos a energia necessária para vaporizar um mol de um metal a átomos livres com a energia requerida para romper um mol de ligações covalentes comuns. Verificamos que a energia necessária para vaporizar um mol de um dos metais alcalinos é apenas um quarto a um terço da energia necessária para romper um mol de ligações covalentes comuns. Isto não é muito surpreendente. A energia de ionização de um átomo livre de metal alcalino é pequena; isto significa que o elétron de valência no átomo livre não sofre atração forte por parte do núcleo. Visto que o elétron não é fortemente atraído por um átomo de metal alcalino, ele também não o é por dois ou três de tais átomos no retículo cristalino. Assim, a energia de ligação entre os elétrons e os núcleos nos cristais dos metais alcalinos é um tanto pequena, e as ligações metálicas resultantes são um tanto fracas. Poderíamos esperar, contudo, que a ligação metálica fôsse mais forte naqueles elementos

que têm número maior de elétrons de valência e maior carga nuclear. Nestes casos há mais elétrons no "mar", e cada elétron está mais fortemente ligado, devido à carga nuclear aumentada. Este argumento está de acordo com os valores experimentais dos calores de vaporização expostos na Tabela 17-I.

Tabela 17-I

	CALORES DE VAPORIZAÇÃO DE METAIS (KCAL/MOL) +		
Segundo Período	Li 32,2	Be 53,5	B 129
Terceiro Período	Na 23,1	Mg 31,5	Al 67,9
Quarto Período	K 18,9	Ca 36,6	Sc 73
Quinto Período	Rb 18,1	Sr 33,6	Y 94
Sexto Período	Cs 16,3	Ba 35,7	La 96

Considerando um caso específico, comparemos os calores de vaporização do magnésio e do alumínio. O valor maior para o alumínio mostra que a ligação metálica é realmente mais forte quando aumenta o número de elétrons de valência e a carga no núcleo. Assim, a força da ligação metálica tende a aumentar à medida que vamos da esquerda para a direita ao longo de um período na tabela periódica. Os elementos dos metais de transição são mais duros, fundem e entram em ebulição a temperaturas mais altas do que os metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

EXPLICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS METAIS

Os elétrons não localizados ou móveis são os responsáveis por muitas características especificamente metálicas. Desde que as ligações metálicas não possuem forte caráter direcional, não é surpreendente que muitos metais possam ser facilmente deformados sem que se destrua sua estrutura cristalina. Sob a influência de uma

tensão, um plano de átomos pode deslizar sobre outro, mas, ao fazerem isso, os elétrons ainda conseguem manter um certo grau de ligação entre os dois planos. Os metais podem ser endurecidos através da obtenção de ligas com elementos que têm a propriedade de formar ligações covalentes dirigidas. Normalmente apenas traços de carbono, fósforo ou enxofre transformarão um metal mole e maleável num sólido muito quebradiço.

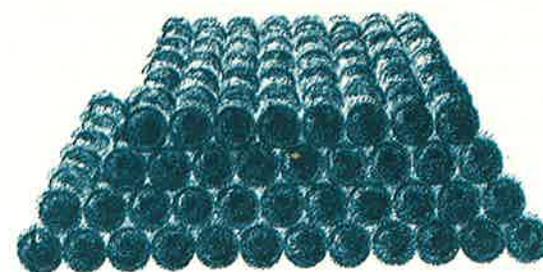
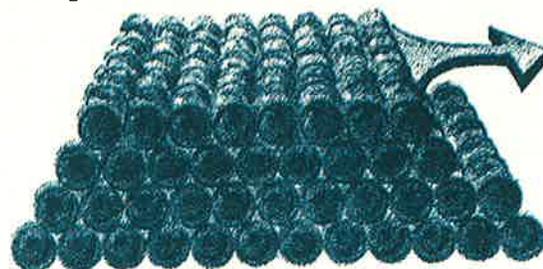


Fig. 17-5 — Deslizamento de planos de átomos metálicos

Os metais conduzem bem a eletricidade porque alguns elétrons de valência estão livres para moverem-se através do sólido. Ao mesmo tempo, estes elétrons móveis são eficientes para manter o cristal unido porque, onde quer que se movimentem, estão simultaneamente perto de dois ou mais núcleos. Em sólidos ligados covalentemente os elétrons estão firmemente localizados no espaço entre um determinado par de átomos. A fim de que estas substâncias conduzam eletricidade, deve-se fornecer grande quantidade de energia a fim de remover os elétrons desta região situada entre os átomos. Esta energia não é disponível em campos elétricos normais, e por isso, as substâncias covalentes, normalmente, não conduzem a eletricidade.

A excelente condutividade de calor por parte dos metais deve-se também aos elétrons móveis. Os elétrons que estão em regiões de alta tem-

peratura podem adquirir grandes quantidades de energia cinética. Estes elétrons movem-se muito rapidamente através do metal e cedem sua energia cinética a fim de aquecer o retículo cristalino nas regiões mais frias. Em substâncias em que os elétrons estão firmemente localizados, o calor é conduzido a medida que pequenas quantidades de energia são transferidas de um átomo para o seu vizinho imediato; este é um processo mais lento do que a condução de energia pelos elétrons.

Para completar a nossa discussão a respeito da ligação metálica devemos explicar por que as propriedades metálicas eventualmente desaparecem à medida que avançamos da esquerda para a direita ao longo de um período da tabela periódica.

Vimos que são duas as razões para a mobilidade dos elétrons nos metais: são facilmente

17-2 COMPOSTOS

Vimos que os elementos puros podem solidificar-se sob a forma de sólidos moleculares, sólidos de ligação covalente ou metais. Os compostos podem também condensar-se sob a forma de sólidos moleculares, sólidos de ligação covalente ou sólidos metálicos. Além disso, há um novo efeito que não ocorre com os elementos puros. Nestes, as energias de ionização de todos os átomos são idênticas e os elétrons são compartilhados igualmente. Nos compostos onde a distribuição eletrônica mais estável não necessita acarretar compartilhamento equitativo, podem resultar dipolos elétricos. Desde que dois átomos ligados podem ter energias de ionização diferentes, os elétrons podem ficar mais tempo próximos de um dos núcleos positivos do que do outro. Esta separação de carga poderá resultar em poderosas forças intermoleculares de um tipo não encontrado nos elementos puros.

17-2.1 Forças de van der Waals e Substâncias Moleculares.

Embora as separações de carga sejam possíveis nos compostos, há muitas moléculas que não possuem dipolos elétricos apreciáveis. Ao resfriarem-se, estas moléculas comportam-se de maneira semelhante às moléculas dos elementos puros. Se a capacidade de ligação de cada átomo é completamente satisfeita, restam estão

removidos do átomo (a energia de ionização é baixa) e podem estar perto de dois ou mais núcleos positivos praticamente em qualquer lugar do cristal (há numerosos orbitais de valência vagos). À medida que a carga nuclear nos átomos aumenta e os orbitais vagos se preenchem, as regiões situadas entre dois núcleos se tornam relativamente mais atrativas ao elétron, comparativamente a todas as outras regiões. Os elétrons tendem a ser cada vez mais localizados nestas regiões, e aparecem ligações covalentes normais com seu caráter direcional.

Em suma, podemos dizer que a ligação metálica é uma espécie de ligação covalente não direcional. Ocorre quando os átomos têm poucos elétrons de valência comparados com os orbitais de valência vagos e quando estes elétrons de valência não estão presos fortemente.

entre as moléculas apenas as fracas forças de van der Waals. Estas interações fracas resultam em sólidos de baixo ponto de fusão e líquidos de baixo ponto de ebulição, que ainda retêm muitas propriedades das moléculas gasosas.

Há três fatores que parecem ser especialmente importantes em determinar a magnitude das forças de van der Waals: o número de elétrons, o tamanho e a forma molecular. Estes fatores são eficazes tanto para os elementos como para os compostos, embora entre os compostos se encontre variedade maior.

FORÇAS DE VAN DER WAALS E NÚMERO DE ELÉTRONS

Já observamos no Capítulo 6 que os pontos de fusão e de ebulição dos gases inertes aumentam com o aumento do número de elétrons (veja Figura 6-3, volume I). Os elementos e compostos com ligação covalente comportam-se da mesma maneira. A Figura 17-6 mostra isto num gráfico. A Figura 17-6A indica as tendências dos pontos de fusão e de ebulição entre os gases inertes e entre os halogênios. No eixo horizontal está o número do período, que indica também o número total de elétrons dos elementos respectivos. A Figura 17-6B refere-se a compostos com fórmulas CX₄. Novamente o eixo horizontal dá o número do período, mas agora dos elementos mais externos na molécula, visto que estes são

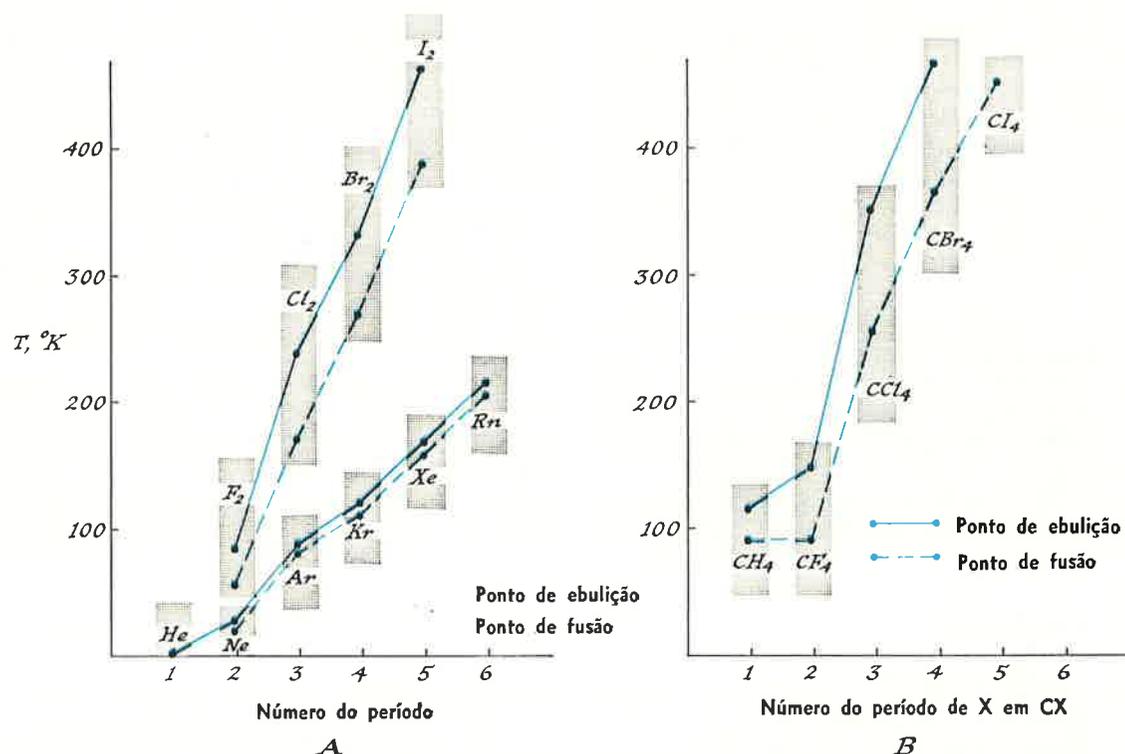


Fig. 17-6 - Pontos de fusão e de ebulição de alguns compostos moleculares e de halogênios. A. Os gases inertes e os halogênios. B. Os compostos de carbono de fórmula CX₄.

os átomos que "se tocam" com as moléculas vizinhas. No que diz respeito às forças de van der Waals, é muito mais importante CBr₄ ter na "superfície" da molécula átomos do quarto período da tabela periódica, e menos importante, o átomo central, o carbono, ser do segundo período. Os átomos mais externos são os que exercem maior influência em fixar forças intermoleculares.

FORÇAS DE VAN DER WAALS E TAMANHO MOLECULAR

Se se fizerem comparações entre moléculas similares, ver-se-á que quanto maior for a molécula mais alto será o seu ponto de fusão. Por exemplo, se comparamos metano, CH₄, e etano, C₂H₆, os átomos exteriores são os mesmos — átomos de hidrogênio. Entretanto, o ponto de ebulição do etano, 185°K, é mais alto do que o do metano, 112°K. Esta diferença é atribuída ao fato de

que deve haver maior superfície de contato entre duas moléculas de etano do que entre duas moléculas de metano. Encontra-se o mesmo efeito em C₂F₆ (ponto de ebulição, 195°K) e CF₄ (ponto de ebulição, 145°K); em C₂Br₆ (esta substância decompõe-se a 483°K antes de atingir seu ponto de ebulição) e CBr₄ (ponto de ebulição, 463°K).

Note-se que os dois fatores agora mencionados, número de elétrons e tamanho molecular, poderiam levar a outra generalização — que o ponto de ebulição aumenta com o aumento da massa molecular. A massa molecular, o tamanho molecular e o número de elétrons todos tendem a aumentar juntos. Esta correlação massa-ponto de ebulição tem alguma utilidade entre as moléculas de composição semelhante e forma geral, mas os químicos não acreditam que haja relação direta entre a massa molecular e o ponto de ebulição.

FORÇAS DE VAN DER WAALS E FORMA MOLECULAR

As substâncias cujas estruturas possuem alto grau de simetria geralmente têm pontos de fusão mais altos do que os compostos estritamente relacionados onde não há tal simetria. Há exemplos surpreendentes entre compostos

Tabela 17-II.

O EFEITO DA FORMA MOLECULAR SOBRE O PONTO DE FUSÃO: ISÔMEROS *cis* E *trans*

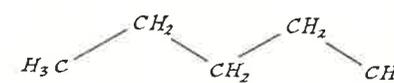
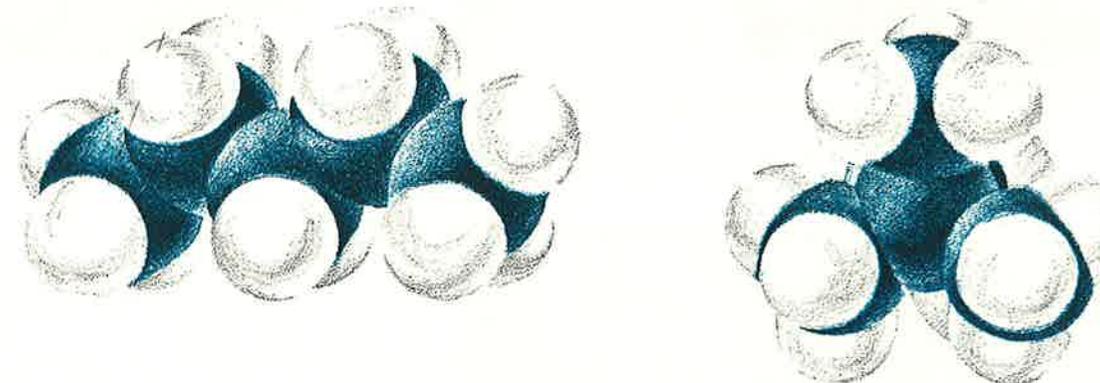
NOME	FÓRMULA	P. F. <i>cis</i>	P. F. <i>trans</i>
1,2-dicloroetileno	ClCH=CHCl	-80°C	-50°C (o P.F. do <i>trans</i> é 30° mais alto)
ácido butenóico	CH ₃ CH=CHCOOH	15°C	72°C (o P.F. do <i>trans</i> é 57° mais alto)
ácidos fumárico e maleico	HOOCCH=CHCOOH	130°C	290°C (o P.F. do <i>trans</i> é 160° mais alto)

com ligação dupla. Os isômeros *cis* e *trans* de muitos de tais compostos têm diferenças de ponto de fusão e ponto de ebulição que podem ser atribuídas às diferenças de forma molecular. Por exemplo, o ponto de fusão do *trans*-1,2 dicloroetileno é mais alto do que o do isômero *cis*-1,2 dicloroetileno. Isto pode ser parcialmente explicado arrazoando que a forma *trans*, longa e simétrica, pode dispor-se num retículo cristalino ordenado de maneira mais perfeita e mais compacta do que as moléculas "unilaterais" da forma *cis*. Este exemplo e dois outros estão expostos na Tabela 17-II. (As estruturas do dicloroetileno estão expostas na Figura 16-18).

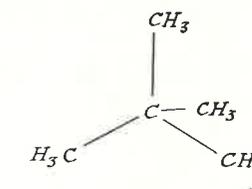
Outro exemplo da influência da simetria molecular sobre as propriedades físicas encontra-se em dois isômeros estruturais de fórmula C₅H₁₂. Estes são chamados pentano normal e neopentano e suas formas moleculares diferem drasticamente conforme se mostra na Figura 17-7.

A molécula menos compacta, *n*-pentano, tem forma de ziguezague. Vemos que as forças de van der Waals agem entre o envoltório externo

Fig. 17-7 - Forma molecular, fator que influi nos pontos de fusão e de ebulição



Pentano normal
p.c. 36°C
p.f. -130°C



Neopentano
p.c. 9°C
p.f. -20°C

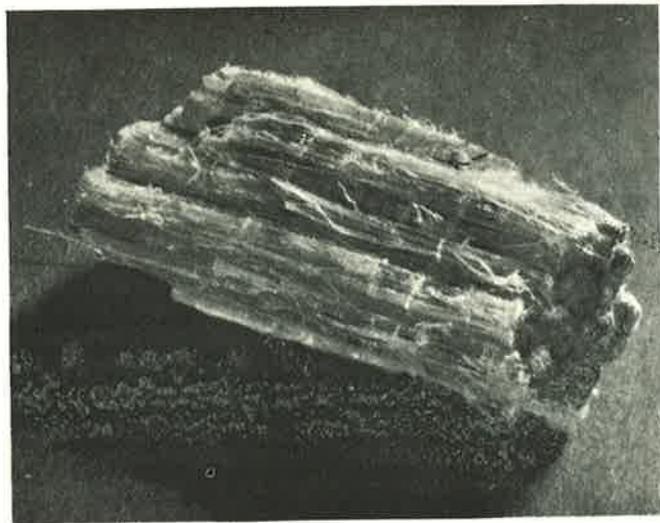


Fig. 17-8 - Silicatos de ligações covalentes unidimensionais: os minerais do asbesto.

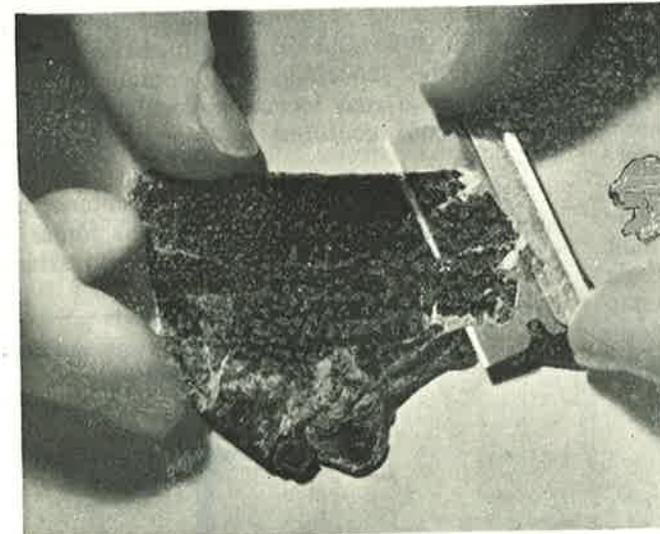


Fig. 17-9 - Silicatos de ligações covalentes bidimensionais: minerais da mica e da argila.

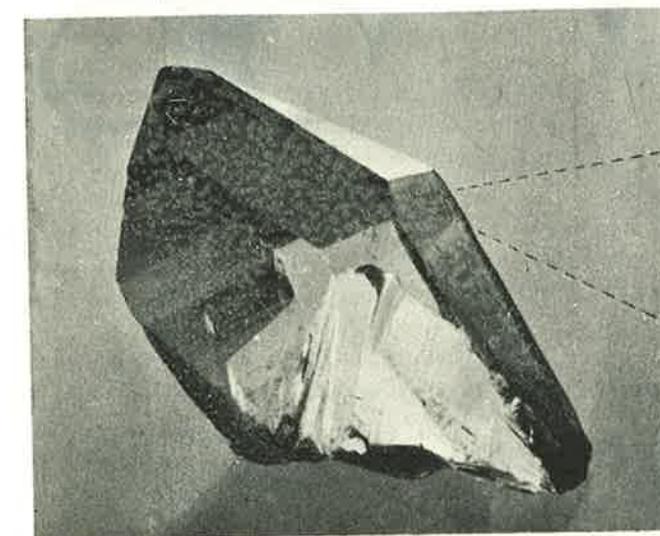
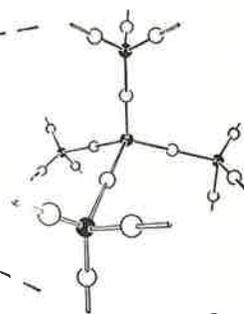
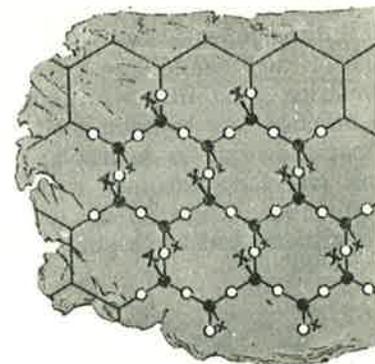
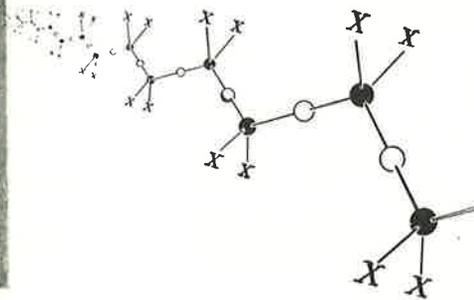


Fig. 17-10 - Silicatos de ligações covalentes tridimensionais: minerais graníticos.



- Silício
- Oxigênio
- X e outros átomos

dos átomos de hidrogênio de uma molécula e os das moléculas adjacentes. Esta grande superfície acarreta um ponto de ebulição relativamente alto. Por outro lado, esta molécula flexível, serpentiforme, não se encaixa facilmente num retículo regular, por isso seu cristal tem baixo ponto de fusão.

Compare agora com o neopentano, muito compacto e simétrico. Esta molécula, de forma semelhante a uma esfera encaixa-se facilmente num retículo cristalino ordenado que, em virtude de sua estabilidade, tem ponto de fusão relativamente alto. Uma vez fundido, contudo, o neopentano forma um líquido que ferve à temperatura inferior ao ponto de ebulição do neopentano. O neopentano tem uma superfície de contato menor com suas moléculas vizinhas, daí decorre ser mais volátil.

Convém acrescentar que os compostos de carbono, na sua maioria, se condensam dando líquidos e sólidos moleculares. Seus pontos de fusão são geralmente baixos (inferiores a 300°C) e muitos compostos de carbono entram em ebulição abaixo de 100°C. As propriedades químicas semelhantes das fases líquida e sólida mostram que, apesar da mudança de estado, se mantém a identidade molecular.

17-2.2 Ligações Covalentes e Compostos Sólidos que as contêm

Os compostos podem formar sólidos de ligação covalente e, como intervêm dois ou mais átomos diferentes, há maior variedade entre esses compostos sólidos do que entre os elementos sólidos que também têm este tipo de ligação. A sílica, com a fórmula empírica SiO_2 , é um sólido desse tipo. A sílica e outros compostos de silício-oxigênio constituem cerca de 87% da crosta terrestre. Quase todos os minerais contêm quantidades apreciáveis de silicatos, termo geral pelo qual são chamados os sólidos constituídos por silício e oxigênio. Estes são sólidos de ligação covalente mas com variações interessantes e importantes. As Figuras 17-8, 17-9 e 17-10 mostram de maneira esquemática os três tipos desses sólidos, formados pelo silício. O silício é sempre tetravalente mas em alguns de seus compostos forma infinitas cadeias silício-oxigênio-silício, em outros forma infinitas camadas entrelaçadas; e, ainda em outros, forma um infinito sólido tridimensional.

Muitas propriedades dos silicatos podem ser compreendidas em termos do tipo de retículo

covalente formado. Nos "unidimensionais", expostos na Figura 17-8, os átomos que constituem uma dada cadeia estão fortemente unidos por ligações covalentes, mas as cadeias interagem entre si através de forças muito mais fracas. Isto está de acordo com as propriedades fibrídes de muitos destes silicatos. Os asbestos são minerais deste tipo.

Analogamente, as lâminas dos silicatos "bidimensionais", expostas na Figura 17-9, estão frouxamente unidas entre si. Por isso, estes mineirais clivam-se facilmente dando lâminas finas porém resistentes. As micas têm este tipo de estrutura. As argilas também têm esta estrutura, e o "tacto" escorregadio quando úmidas pode ser explicado em termos da hidratação dos planos na superfície dos cristais. O retículo tridimensional exposto na Figura 17-10 é da sílica (quartzo). Como o diamante, é duro e tem alto ponto de fusão. Os vários minerais que constituem o granito são deste tipo.

17-2.3 Ligas Metálicas

Já aprendemos que os metais podem ser deformados facilmente e explicamos isto em termos da ausência de caráter direcional na ligação metálica. Em vista deste princípio, não é surpreendente existirem cristais metálicos constituídos de dois ou três elementos. Em alguns destes, encontram-se arranjos regulares de dois ou mais tipos de átomos. A composição então é expressa através de relações simples de números inteiros, e por isso são, chamados compostos metálicos. Em outros casos, só uma fração dos átomos do componente principal foi substituída por átomos de outro ou outros elementos. Tal substância recebe o nome de solução sólida. Estes metais, que contêm dois ou mais tipos de átomos, recebem o nome de ligas.

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica nos metais depende aparentemente do movimento desimpedido e ininterrupto dos elétrons através do retículo. Isto é sugerido pelo fato de pequenas quantidades de impurezas reduzirem muitíssimo a condutividade. Veremos, no Capítulo 22, que o cobre é purificado comercialmente até 99,999% e a razão está diretamente ligada a uma conseqüente melhora da condutividade elétrica.

A Tabela 17-III fornece alguns valores da condutividade do cobre contendo várias impurezas. A Figura 17-11 mostra graficamente os dados referentes a ligas de cobre-manganês. A figura representa a resistividade, recíproca da condutividade, em função da porcentagem

* As condutividades são dadas em unidades $(\text{ohm-cm})^{-1}$. A recíproca deste número é a resistência que se encontraria (em ohms) para um fio de 1 cm de comprimento e secção transversal de 1 cm^2 .

Tabela 17-III

CONDUTIVIDADE DE LIGAS DE COBRE
(TODOS A 20°C A MENOS QUE SE DÊ OUTRA
INDICAÇÃO)

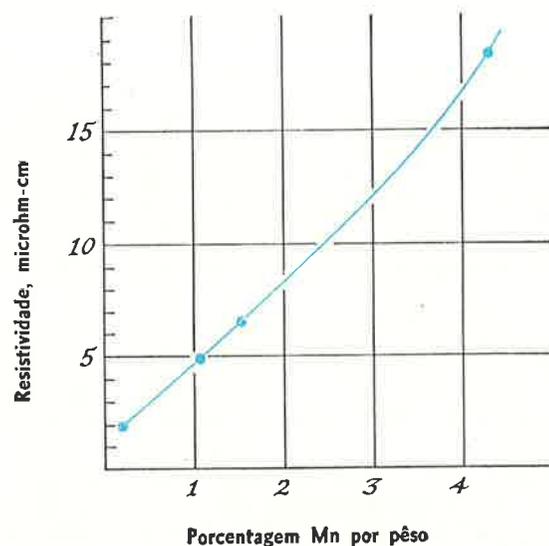
PORCENTA- GEM DE COBRE	OUTRO ELEMENTO DA LIGA	PORCENTA- GEM DO REFERIDO ELEMENTO	CONDUTI- VIDADE (ohm-cm) ⁻¹
100,00	—	—	$5,9 \times 10^5$
99	Mn (0°C)	0,98	$2,1 \times 10^6$
95,8	Mn	4,2	$0,56 \times 10^6$
97	Al (0°C)	3	$1,2 \times 10^6$
90	Al (0°C)	10	$0,79 \times 10^6$
88	Sn	12	$0,56 \times 10^6$

de manganês (em massa) presente na liga. A importância da purificação do cobre para uso em condutores elétricos é evidente nesta figura se lembramos de que a energia perdida num condutor é proporcional à resistência (para uma dada corrente). Num condutor de centenas de quilômetros de comprimento, a redução por um fator de dois na resistividade constitui acréscimo lucrativo para uma companhia que vende energia elétrica.

EXERCÍCIO 17-2

Use a Figura 17-11 para calcular as resistividades de duas amostras metálicas, uma constituída de cobre puro e outra de liga de cobre-manganês contendo um átomo de manganês para cada 100 de átomos de cobre. Calcule a razão entre o custo devido à perda de energia oriunda do fio do material impuro e o custo devido à perda de energia oriunda do fio do material puro.

Fig. 17-11 — Resistividade elétrica do cobre contendo manganês.



DUREZA E TENACIDADE

As ligas são mais duras e mais tenazes do que os metais puros preparados normalmente. O exemplo mais comum é o aço e o ferro puro. A resistência à tração do ferro puro pode ser aumentada dez vezes pela adição de apenas um por cento de carbono e quantidades menores de níquel ou manganês. A resistência à tração do latão (65-70% de Cu, 35-30% de Zn) é mais do que o dobro do do cobre e quatro vezes a do zinco.

A dureza e tenacidade das ligas pode ser explicada em termos de ligação. Os átomos da impureza adicionada podem formar ligações localizadas e rígidas. Estas tendem a impedir o deslizamento dos átomos uns sobre os outros, o que resulta na perda de maleabilidade e aumento de dureza.

17-2.4 Sólidos Iônicos

Ainda não estudamos os efeitos que surgem com as separações de carga. O caso mais extremo é representado pela formação de sólidos iônicos. Geralmente, estes podem ser considerados como coleções de íons positivos e negativos, dispostos de tal modo que cada íon positivo tenha como vizinhos somente íons negativos e cada íon negativo tenha como vizinhos somente íons positivos. A Figura 5-10 (volume I) mostra um arranjo cristalino desta natureza, o do cloreto de sódio. Por que se forma tal sólido e quais são suas propriedades? São estas as perguntas que tentaremos responder aqui.

A ESTABILIDADE DOS CRISTAIS IÔNICOS

Ao discutir a ligação na molécula gasosa de LiF o dipolo elétrico da molécula é explicado em termos das diferentes energias de ionização dos átomos de Li e F. Embora a molécula se mantenha unida porque os elétrons de ligação estão próximos de ambos os núcleos, a energia favorece uma distribuição eletrônica deslocada para o lado do flúor formando u'a molécula estável e polar. Estável, talvez, mas no estado gasoso, reativa! Os orbitais de valência do átomo de lítio estão quase vazios. Segundo a nossa experiência (por exemplo, com CH₂, BH₃, átomos de carbono e átomos metálicos), a presença de orbitais de valência vazios significa que poderá ocorrer um compartilhamento adicional de elétrons. As moléculas de fluoreto de lítio são, pois, mais estáveis quando se condensam de modo a colocar cada átomo de lítio simultaneamente perto de diversos átomos de flúor. Tal como ocorre nos metais, um átomo com orbitais vazios é mais estável quando tem vários vizinhos. Então os elétrons presos pelos átomos vizinhos.

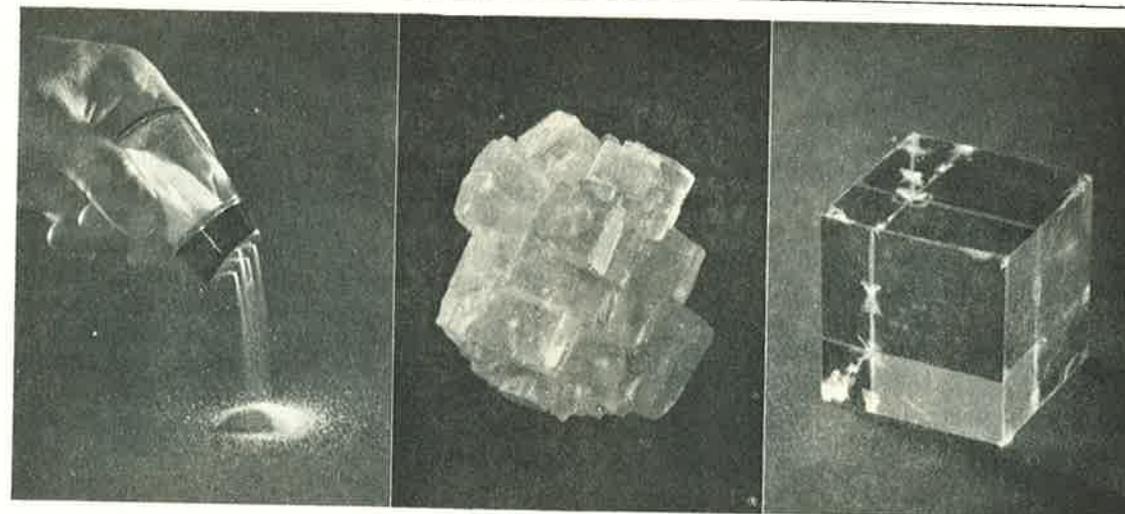


Fig. 17-12 — Cristais de cloreto de sódio.

nhos podem estar ao mesmo tempo próximos de dois ou mais núcleos. Há, contudo, uma diferença importante com relação aos metais — no fluoreto de lítio sólido metade dos átomos tem energia de ionização elevada. Os átomos de flúor prendem firmemente seus elétrons. Portanto, a mobilidade eletrônica característica dos metais não está presente nos sólidos iônicos. A ausência de elétrons móveis subentende que não se espera nenhuma das propriedades metálicas. Vejamos quais são as propriedades de tal sólido.

PROPRIEDADES DOS CRISTAIS IÔNICOS

Os sólidos iônicos, tais como o fluoreto de lítio e o cloreto de sódio, formam cristais regularmente modelados com faces cristalinas bem definidas. Amostras puras destes sólidos são geralmente transparentes e incolores; quando têm cor, esta pode ser causada por pequenas quantidades de impurezas ou defeitos do cristal. Os cristais iônicos, em sua maioria, têm pontos de fusão altos.

O fluoreto de lítio e o cloreto de sódio fundidos apresentam condutividades elétricas facilmente mensuráveis. Não obstante, estas são mais baixas do que as condutividades metálicas por vários fatores de dez. O cloreto de sódio fundido a 750°C tem condutividade cerca de 10⁻⁵ vezes a do cobre metálico à temperatura ambiente. É improvável que a carga elétrica se desloque pelo mesmo mecanismo, tanto no NaCl fundido, como no cobre metálico. As expe-

riências mostram que no NaCl fundido a carga é transportada pelos íons Na⁺ e Cl⁻. Esta condutividade elétrica do líquido é uma das propriedades mais características das substâncias que apresentam ligações iônicas. Ao contrário, os cristais moleculares geralmente se fundem para formar líquidos moleculares que não conduzem apreciavelmente a eletricidade.

17-2.5 Efeitos Devidos à Separação de Carga

Estudamos as fracas forças de van der Waals que produzem a condensação das moléculas covalentes. Por outro lado, vimos que a formação do retículo iônico resulta das interações mais fortes entre as moléculas que possuem ligações altamente iônicas. Mas as moléculas, em sua maioria, estão entre estes dois extremos. A maior parte delas mantêm-se unidas por ligações que são em grande parte covalentes, mas com uma separação de cargas suficiente para afetar suas propriedades. Estas são as moléculas às quais demos o nome de moléculas polares.

O clorofórmio, CHCl₃, é um exemplo de molécula polar. Tem os mesmos ângulos de ligação que o metano, CH₄, e o tetracloreto de carbono, CCl₄. O carbono, com ligação sp³, forma quatro ligações tetraédricamente orientadas (como na Figura 16-11). Contudo, a compensação dos dipolos elétricos das quatro ligações C-Cl no CCl₄ não ocorre quando um dos átomos de cloro é substituído por um átomo de hidrogênio. Há, pois, um dipolo molecular residual. Os efeitos de tais dipolos elétricos são importantes porque afetam as propriedades químicas. Examinaremos uma destas, por exemplo, a ação dissolvente.

PROPRIEDADES DISSOLVENTES E DIPOLOS MOLECULARES

As forças intermoleculares são fortemente afetadas pela presença de dipolos moleculares. Duas moléculas que possuem dipolos moleculares tendem a atrair-se entre si mais fortemente do que as moléculas que não os têm. Um dos efeitos mais importantes disto, encontra-se na capacidade dissolvente.

Tabela 17-IV

SOLUBILIDADES EM TETRACLOROETO DE CARBONO, CCl_4 E EM ACETONA, CH_3COCH_3 (25°C, moles/litro)

SOLUTO	POLARIDADE DO SOLUTO	SOLVENTE	
		CCl_4 (não polar)	CH_3COCH_3 (polar)
CH_4 , metano	não polar	0,029	0,025
C_2H_6 , etano	não polar	0,22	0,13
CH_3Cl , clorometano	polar	1,7	2,8
CH_3OCH_3 , éter metílico	polar	1,9	2,2

A Tabela 17-IV expõe alguns dados de solubilidade de vários solutos em dois solventes, tetracloreto de carbono, CCl_4 , e acetona, CH_3COCH_3 . Estes dois solventes diferem em suas propriedades polares. No CCl_4 o átomo de carbono central está cercado por quatro ligações que formam um tetraedro regular como o representado na Figura 16-11. Com esta estrutura molecular, CCl_4 não tem dipolo molecular. Ao contrário, a acetona tem estrutura angular e o átomo de oxigênio confere-lhe um dipolo elétrico considerável.

Compare as solubilidades na Tabela 17-IV. As primeiras duas substâncias, CH_4 e C_2H_6 , não têm dipolos moleculares. Em ambos os casos, a solubilidade no CCl_4 é superior à solubilidade em CH_3COCH_3 . As duas substâncias seguintes, CH_3Cl e CH_3OCH_3 , possuem dipolos moleculares e, em ambos os casos, a solubilidade na acetona é maior.

Há uma explicação razoável para os dados da Tabela 17-IV. Quando um soluto se dissolve, suas moléculas devem ser separadas umas das outras e, em seguida, cercadas por moléculas do solvente. Além disso, as moléculas do solvente devem ser afastadas umas das outras para dar

lugar às moléculas do soluto. Desde que tais dipolos interagem fortemente entre si, u'a molécula polar, como CH_3Cl , é energeticamente mais estável quando cercada por moléculas de solvente que também sejam polares. Por isso, CH_3Cl tem solubilidade mais alta em acetona, que é solvente polar, do que no tetracloreto de carbono. Por outro lado, u'a molécula não polar, tal como a de CH_4 , encontrará maior dificuldade em introduzir-se entre as moléculas de um solvente polar, cujas moléculas interagem fortemente — maior dificuldade do que encontrará em dissolver-se num solvente não polar. Portanto, o CH_4 tem maior solubilidade em solvente não polar, como o CCl_4 .

SOLUBILIDADE DE ELETRÓLITOS EM ÁGUA

A dissolução de eletrólitos em água é um dos casos de dissolução mais extremo e mais importante que pode ser atribuído a dipolos elétricos. O cloreto de sódio cristalino é muito estável, conforme se observa pelo seu alto ponto de fusão, contudo dissolve-se facilmente em água. Para romper o arranjo cristalino estável, deve haver forte interação entre as moléculas de água e os íons que são formados na dissolução. Esta interação pode ser explicada em termos das propriedades dipolares da água.

Quando um dipolo elétrico se aproxima de um íon, a energia é mais baixa se o dipolo se orienta de tal modo que as cargas contrárias fiquem mais próximas. Por isso as moléculas da água tendem a orientar-se preferencialmente ao redor dos íons, a extremidade positiva do dipolo da água apontando para dentro se o íon transporta carga negativa e a extremidade negativa apontando para dentro se o íon transporta carga positiva. A Figura 17-13 mostra este processo esquematicamente: é chamado **hidratação**.

A orientação dos dipolos da água ao redor dos íons produz dois efeitos. Primeiro, a energia é diminuída porque a orientação serve para aproximar entre si cargas contrárias. Isto favorece os íons abandonar o cristal de cloreto de sódio e entrar na solução. Existe também um efeito sobre a desordem cuja magnitude é difícil prever. A orientação das moléculas da água que cercam o íon, fixando-as com relação à estes, constitui uma disposição ordenada. Visto que todos os sistemas tendem à desordem máxima, o efeito da orientação se opõe a que as moléculas abandonem o cristal a fim de entrarem na

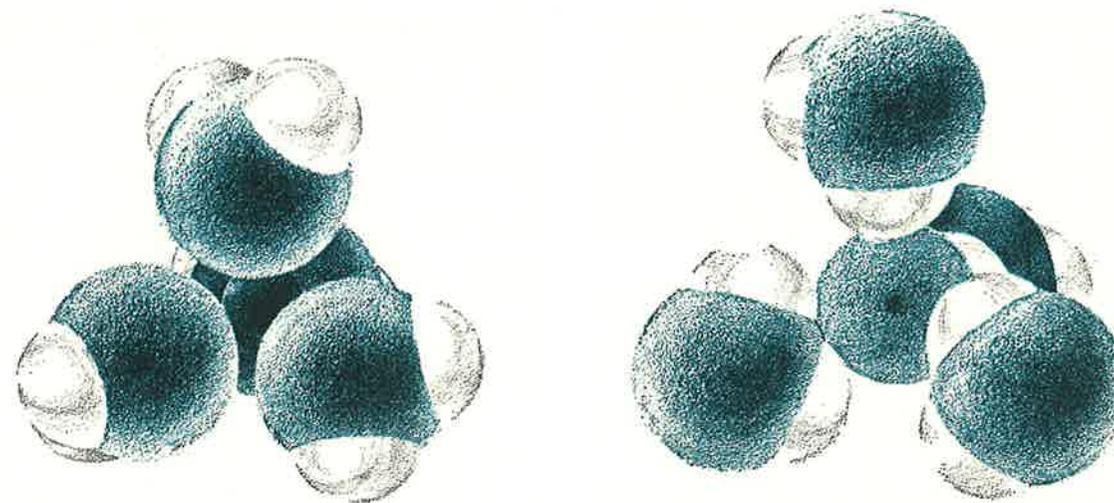


Fig. 17-13 — Hidratação de íons: orientação dos dipolos da água ao redor de íons em soluções aquosas.

17-2.6 Pontes de Hidrogênio

Na Figura 17-6A vimos que os pontos de ebulição das moléculas simétricas aumentam regularmente ao descermos na tabela periódica. A Figura 17-14 mostra a representação gráfica correspondente de algumas moléculas que possuem dipolos elétricos.

Consideremos primeiro os pontos de ebulição de HI , HBr , HCl e HF . O último, fluoreto de hidrogênio, está muito fora do alinhamento, pois o seu ponto de ebulição é $19,9^\circ\text{C}$ em vez de abaixo de -95°C , conforme seria previsto pela extrapolação a partir dos outros três compostos. Há discordância ainda maior entre o ponto de ebulição de H_2O e o valor que previríamos a partir da tendência sugerida por H_2Te , H_2Se e H_2S .

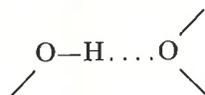
Seriam os pontos de ebulição extremamente altos de HF e H_2O devidos ao fato de serem

solução. Estes dois efeitos na hidratação dos íons — abaixamento da energia do soluto eletrolítico e decréscimo da desordem, quando este se dissolve — conferem à água propriedades particulares como solvente eletrolítico. Isto ajuda explicar por que alguns sais absorvem calor à medida que se dissolvem na água (por exemplo, NH_4Cl) enquanto outros liberam calor ao se dissolverem (por exemplo, NaOH). Para a maioria dos solventes, o cristal tem energia mais baixa do que a solução, absorvendo-se calor à medida que o sólido se dissolve. Na água, contudo, os efeitos de hidratação poderão fazer com que a solução tenha energia mais baixa, de modo que poderá liberar calor durante o processo de dissolução.

estas as *menores* moléculas de suas respectivas séries?

Não parece ser esta a explicação, pois nos dados representados na Figura 17-6A não aparecem tais discrepâncias. Deve haver outra explicação para estes pontos de ebulição inesperados. Deve haver algum novo tipo de forças entre as moléculas de H₂O e de HF que tendem a conservá-las na fase líquida.

Distinguem-se estas mesmas forças também em compostos sólidos. O exemplo mais comum é a H₂O sólida, ou gelo. O gelo tem estrutura cristalina onde os átomos de oxigênio e de hidrogênio estão distribuídos num retículo cristalino hexagonal regular que, de certo modo, se assemelha ao do diamante (veja Figura 17-2). Cada átomo de oxigênio está cercado por quatro outros átomos de oxigênio num arranjo tetraédrico. Os átomos de hidrogênio encontram-se sobre as linhas que se estendem entre os átomos de oxigênio.

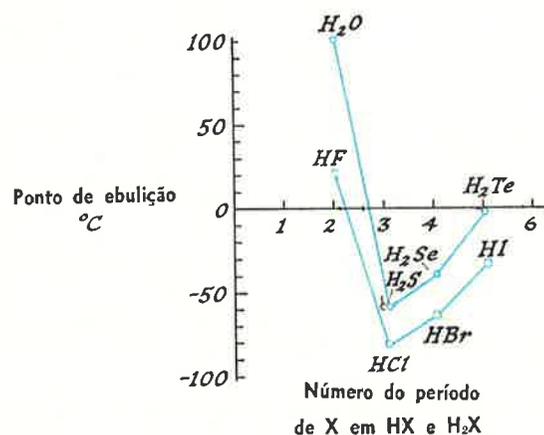


A força atrativa entre —OH e O deve ser a ligação que une as moléculas de água entre si no retículo cristalino do gelo. Esta ligação é uma ponte de hidrogênio.

ENERGIA DAS PONTES DE HIDROGÊNIO

A ponte de hidrogênio é geralmente representada por O—H...O, em que a linha cheia representa a ligação O—H existente no composto

Fig. 17-14 — Os pontos de ebulição de alguns hidreto



de origem (como na água, HOH, ou no álcool metílico, CH₃OH). A linha pontilhada representa a segunda ligação formada pelo hidrogênio e é chamada ponte de hidrogênio. É geralmente pontilhada para indicar que é muito mais fraca do que uma ligação covalente normal. O exame dos pontos de ebulição da Figura 17-14, por outro lado, mostra que as interações devem ser muito mais fortes do que as forças de van der Waals. As experiências mostram que as pontes de hidrogênio, em sua maioria, libertam entre 3 kcal/mol e 10 kcal/mol ao se formarem:

$$\Delta H = -3 \text{ a } -7 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

A energia desta ligação situa-a entre as ligações de van der Waals e as covalentes. Aproximadamente, as energias estão nas seguintes razões:

atrações de van der Waals	pontes de hidrogênio	ligações covalentes
1	10	100

ONDE SÃO ENCONTRADAS PONTES DE HIDROGÊNIO

As pontes de hidrogênio são encontradas apenas entre alguns átomos da tabela periódica. As mais comuns são aquelas nas quais o H liga dois átomos do grupo F, O e N, e menos comumente Cl.

A ponte de hidrogênio com flúor evidencia-se claramente na maioria das propriedades do fluoreto de hidrogênio. O alto ponto de ebulição do HF, comparado com os de outros haletos de hidrogênio, constitui um dos dados que mostram que o HF não existe no composto líquido, como moléculas HF separadas. Em vez disto, há agregados de moléculas, que descrevemos em termos gerais como (HF)_x. O fluoreto de hidrogênio gasoso contém as espécies moleculares H₂F₂, H₃F₃ e assim por diante até H₆F₆, bem como algumas moléculas HF simples.

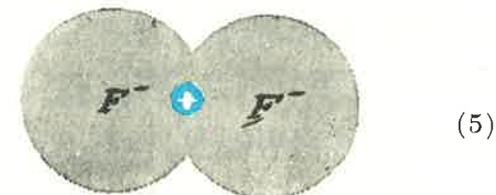
Estas espécies podem ser representadas numa fórmula descritiva tal como a seguinte:



Um exemplo extremo da ligação flúor hidrogênio encontra-se no íon difluoreto de hidrogênio, HF₂⁻. Este íon existe em soluções ácidas de fluoretos,



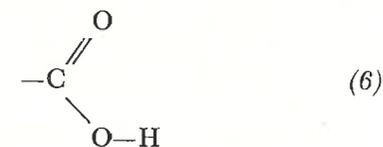
e no retículo cristalino iônico de sais tais como KHF₂. O íon HF₂⁻ pode ser considerado como sendo constituído de dois íons fluoreto carregados negativamente unidos por um próton:



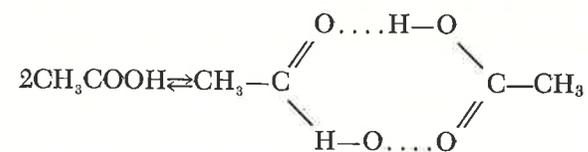
Não é um exemplo típico, pois são poucas as pontes de hidrogênio que se formam com o próton equidistante dos dois átomos aos quais está ligado.

PONTES DE HIDROGÊNIO INTER E INTRAMOLECULARES

Um dos fatores relacionados com a formação de fortes pontes de hidrogênio é o caráter ácido do átomo de hidrogênio. Assim, a ponte de hidrogênio formada pelo fluoreto de hidrogênio é uma das mais fortes que se conhece. O ácido acético, CH₃COOH, é representante de uma importante classe de compostos de caráter ácido que possuem pontes de hidrogênio. Todos os membros desta classe possuem a unidade estrutural chamada grupo ácido carboxílico:



Neste tipo de composto, a formação de pontes de hidrogênio pode levar a um acoplamento das moléculas aos pares, a fim de formar estrutura cíclica:

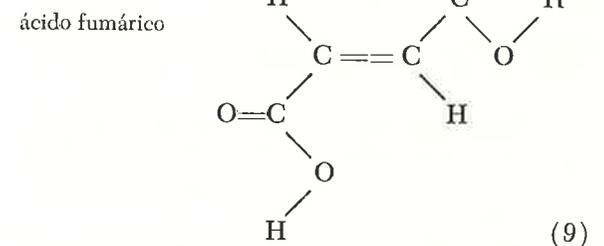
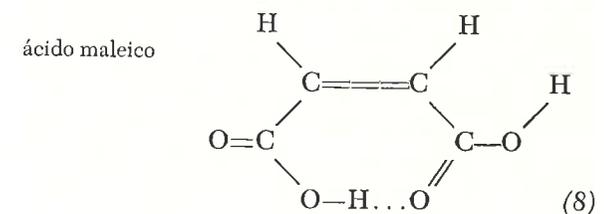


$$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-C} \dots \text{H-O} \dots \text{C-CH}_3 \quad (7)$$

Aqui o arranjo geométrico favorável, com duas pontes de hidrogênio, contribui com 14 kcal para a estabilidade do produto, (7). Estas recebem o nome de pontes de hidrogênio inter-moleculares (inter significa entre).

Pontes de hidrogênio podem formar-se também quando o grupo O—H e o outro átomo ligado estão próximos entre si *na mesma molécula*, em tal posição que possa formar um anel sem perturbar os ângulos de ligações normais. Estas são as pontes de hidrogênio intramoleculares.

Um exemplo de ponte de hidrogênio intramolecular é encontrado nas formas *cis* e *trans* do ácido HOOC—CH=CH—COOH. A forma *trans*, ácido fumárico, tem ponto de fusão mais alto do que a forma *cis*, ácido maleico. Além do efeito geral da forma molecular (mencionado anteriormente neste capítulo), a outra razão para esta diferença é que podem existir pontes de hidrogênio intramoleculares entre dois grupos —COOH do ácido maleico mas não do ácido fumárico:



Esta ponte de hidrogênio intramolecular no ácido maleico, (8), reduz à metade sua capacidade de formar ligações intermoleculares. No ácido fumárico, por outro lado, todas as pontes de hidrogênio formam-se *entre* moléculas (ligações intermoleculares) a fim de dar uma estrutura cristalina entrelaçada, mais forte.

A NATUREZA DA PONTE DE HIDROGÊNIO

Na ponte de hidrogênio encontramos o átomo de hidrogênio unido a dois outros átomos. Entretanto, nossas regras de ligação informam-nos que o átomo de hidrogênio, tendo apenas o orbital 1s para a formação da ligação, não pode formar duas ligações covalentes. Devemos procurar uma explicação para esta segunda ligação.

A explicação mais simples para a ponte de hidrogênio baseia-se na natureza polar das ligações de F—H, O—H e N—H. Em uma molécula tal como H₂O, o par eletrônico na ligação O—H está deslocado para o núcleo do oxigênio e afastado do núcleo de hidrogênio. Este caráter iônico parcial da ligação O—H confere ao átomo de hidrogênio certo caráter positivo, permitindo que elétrons de outro átomo se aproximem bastante do próton ainda que este já esteja ligado.

- (d) um sólido não condutor que se torna bom condutor ao fundir;
- (e) uma substância com pronunciadas pontes de hidrogênio?
13. Estabeleça a ordem crescente de ponto de fusão nas seguintes substâncias cloradas: HCl, Cl₂, NaCl, CCl₄. Explique o por que de suas previsões.
14. Identifique todos os tipos de ligações que esperaria encontrar em cada um dos seguintes cristais:
- (a) argônio,
(b) água,
(c) metano,
(d) monóxido de carbono,
(e) Si,
(f) Al,
(g) CaCl₂,
(h) KClO₃,
(i) NaCl,
(j) HCN.

15. Três garrafas de uma prateleira de produtos químicos contêm líquidos incolores. Os rótulos despregaram-se das garrafas e continham os seguintes dizeres:

Rótulo n.º 1	Rótulo n.º 2	Rótulo n.º 3
<i>n</i> -butanol	<i>n</i> -pentano	éter dietílico
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
massa molec. = 74,12	massa molec. = 72,15	massa molec. = 74,12

As três garrafas estão marcadas A, B e C, e fizeram-se várias medidas nos três líquidos a fim de permitir a identificação, como segue:

	P. F.	P. E.	Densidade	ΔH vaporiz.	solubilidade em água
Líquido A	-131,5°C	36,2°C	0,63 g/cc	85 cal/g	0,036 g/100 ml
Líquido B	-116	34,6	0,71	89,3	7,5
Líquido C	- 89,2	117,7	0,81	141	7,9

Que líquidos receberiam, respectivamente, o Rótulo n.º 1, o Rótulo n.º 2 e o Rótulo n.º 3? Explique de que maneira cada tipo de medida influiu em sua escolha.

16. Os ácidos maleico e fumárico são isômeros *cis* e *trans* que têm dois grupos carboxílicos,



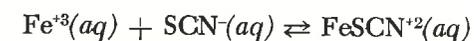
O ácido maleico cede seu primeiro próton mais facilmente do que o ácido fumárico. Contudo, ocorre o oposto no caso do segundo próton. Justifique isto em termos de estrutura.

GUIA DE LABORATÓRIO

EXPERIÊNCIA 15

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Nesta experiência, você efetuará um exame quantitativo da reação:



que foi apresentada qualitativamente em classe pelo professor, como experiência demonstrativa. Desta vez você irá determinar a concentração de cada um dos íons depois que se estabelece o equilíbrio e, em seguida, procurar uma expressão que relacione matematicamente essas quantidades, de maneira simples e conveniente.

A determinação das concentrações será feita colorimetricamente. Se já lhe aconteceu olhar atentamente para um copo cheio de líquido colorido, como mate gelado, por exemplo, você sabe que a intensidade da cor, quando se olha pelo lado do copo, é muito menor do que quando se olha de cima para baixo. Isto se dá porque a intensidade da cor depende da concentração da substância colorida e também da espessura da camada da solução. Assim, uma camada de 1 cm de altura de uma solução 1 M parecerá ter a mesma intensidade de cor que uma camada de 2 cm de altura de uma solução 0,5 M da mesma substância. As concentrações de duas soluções podem ser comparadas entre si alterando-se as alturas até que a intensidade da cor seja a mesma para ambas. A razão das concentrações é o inverso das razões das alturas. Note que esse processo dá apenas os valores relativos das concentrações. Para obter os valores absolutos, é preciso usar uma solução padrão de concentração conhecida.

PROCEDIMENTO

Ao preparar a solução padrão, na etapa (a) desta experiência, você usará uma concentração baixa, conhecida, do íon tiocianato, $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$ e adicionará um grande excesso do íon férrico,

$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$. Pode-se admitir que praticamente todos os íons tiocianato serão usados para formar o íon complexo tiocianoferro (III), $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$, e que a concentração de equilíbrio do íon $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})$ será essencialmente a mesma que a do íon $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$, que foi o seu ponto de partida.

Prepare uma tabela de dados de maneira a poder anotar a altura da solução (em cada tubo de ensaio) e a altura da solução padrão comparada com cada uma das alturas dos outros tubos de ensaio.

- (a) Coloque na estante para tubos de ensaio 5 tubos do mesmo diâmetro numerados 1, 2, 3, 4, 5. Adicione a cada um deles 5,0 ml de tiocianato de potássio 0,002 M, KSCN. Ao tubo 1 acrescente 5,0 ml de nitrato férrico 0,2 M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Este tubo será usado como padrão.
- (b) Meça 10,0 ml de solução 0,2 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em uma proveta e complete com água destilada até a marca de 25,0 ml. Derrame a solução num béquer limpo e seco para misturá-la. Meça 5,0 ml dessa solução e coloque no tubo de ensaio 2. [Guarde o resto da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para a Parte (c)]. Calcule a concentração dessa solução antes de ir para o laboratório.
- (c) Coloque 10,0 ml da solução do béquer na proveta e jogue fora o resto. Complete com água destilada até a marca de 25,0 ml. Derrame a solução num béquer limpo e seco para misturá-la. Coloque 5,0 ml dessa solução no tubo de ensaio 3. Continue a diluição, dessa maneira, até ter, em cada tubo de ensaio, 5,0 ml de soluções sucessivamente mais diluídas. Calcule a concentração de cada uma das soluções antes de ir para o laboratório.

O problema consiste em comparar as soluções dos diferentes tubos de ensaio com a solução do tubo padrão (n.º 1) a fim de determinar a concentração do íon tiocianoferro (III), $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}(\text{aq})$.

Envolva os tubos 1 e 2 com tiras de papel para que não entre luz pelos lados. Olhe verticalmente de cima para baixo através da solução em direção a uma fonte de luz difusa, como indica a Fig. 15-1. Se as cores tiverem a mesma intensidade, meça a altura de cada solução com aproximação de um milímetro e anote-as. Se as intensidades das cores não forem as mesmas, vá

retirando aos poucos a solução padrão, com um conta-gotas, até que as intensidades sejam iguais. Coloque em um béquer limpo e seco a porção de solução que você retirou pois, talvez, precise usá-la mais tarde. De fato, o processo de igualar as intensidades pode ser realizado retirando-se mais solução do que o necessário e depois recolocando-a gota a gota novamente. Depois que a intensidade da cor se tornou a mesma nos dois tubos de ensaio, meça a altura das duas soluções com aproximação de um milímetro. Repita o mesmo processo com os tubos de ensaio 1 e 3, 1 e 4 e finalmente 1 e 5.

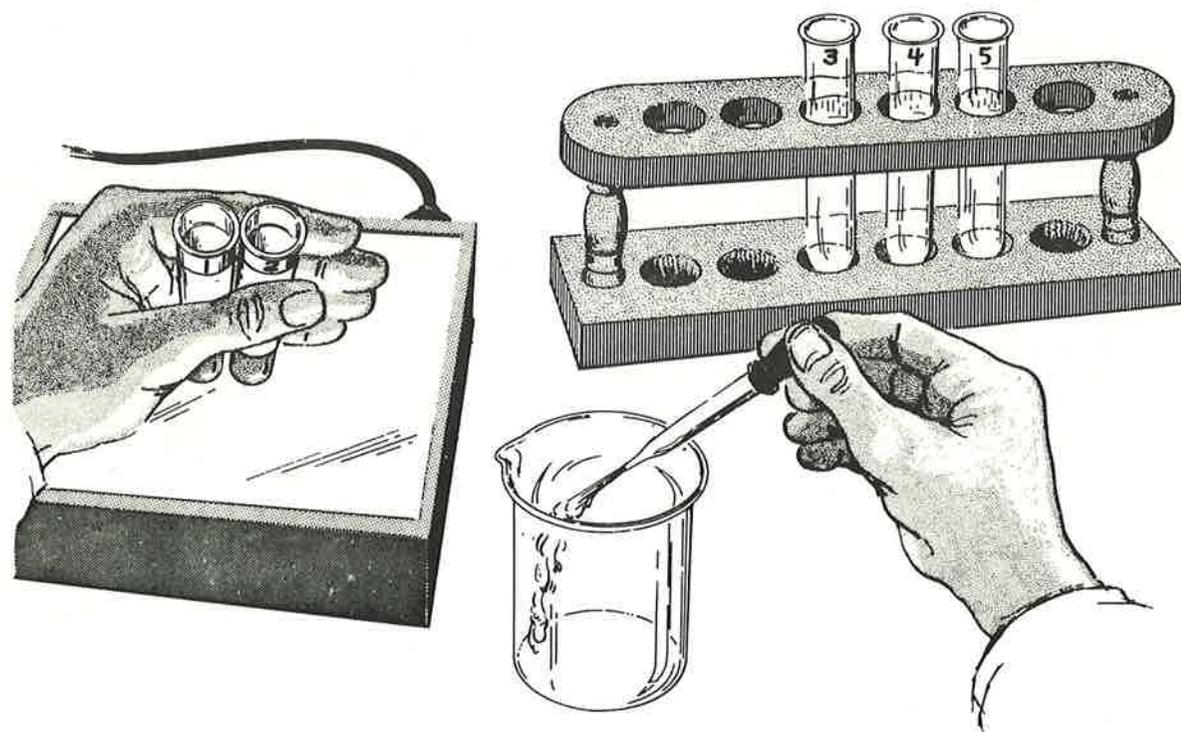


Fig. 15-1 — Comparação de cor entre duas amostras colocadas sobre uma fonte de luz difusa.

CÁLCULOS

Em seus cálculos admita que:

- (1) O nitrato férrico e o tiocianato de potássio estão inteiramente ionizados em suas respectivas soluções.
- (2) No tubo padrão (n.º 1), praticamente todos os íons tiocianato reagiram formando íons

complexos tiocianoferro (III). Lembre-se, também, de que *ambas* as soluções se diluem ao serem misturadas.

O símbolo [] será usado para representar a concentração de equilíbrio em moles/litro. A fórmula dentro dos colchetes representa a espécie química. Assim, a notação $[\text{Fe}^{+3}]$ significa: concentração de equilíbrio do íon férrico, $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$, em moles por litro.

Faça todos os cálculos para cada tubo de ensaio, do 2 ao 5, da seguinte maneira:

1. (a) Calcule a razão das alturas quando as intensidades das cores coincidem. Exemplo:

Razão =

$$\frac{\text{Altura do tubo padrão que se igualou ao tubo 2}}{\text{Altura do líquido no tubo 2}}$$

- (b) A partir dessas razões, calcule a concentração de equilíbrio do íon tiocianoferro (III):

$$[\text{FeSCN}^{+2}] = \text{Razão das alturas} \times \text{concentração do tubo padrão.}$$

2. A partir dos dados de diluição, calcule a concentração inicial do íon $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$.
3. Calcule a concentração de equilíbrio do íon $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$, $[\text{Fe}^{+3}]$, subtraindo a concentração de equilíbrio do íon $\text{FeSCN}^{+2}(\text{aq})$ da concentração inicial do íon $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$.
4. Calcule a concentração de equilíbrio do íon $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$, $[\text{SCN}^{-}]$, da mesma maneira que para o íon $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$. Subtraia a concentração de equilíbrio do íon $\text{FeSCN}^{+2}(\text{aq})$ da concentração inicial do íon $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$.

5. Agora tente achar alguma relação numérica constante entre as concentrações de equilíbrio dos íons em cada tubo de ensaio, multiplicando e dividindo, em várias combinações, os valores obtidos em cada tubo de ensaio. Por exemplo, calcule para cada tubo de ensaio, de 2 a 5, os seguintes produtos e quocientes:

$$(a) [\text{Fe}^{+3}] \times [\text{FeSCN}^{+2}] \times [\text{SCN}^{-}]$$

$$(b) \frac{[\text{Fe}^{+3}] \times [\text{FeSCN}^{+2}]}{[\text{SCN}^{-}]}$$

$$(c) \frac{[\text{FeSCN}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}] \text{SCN}^{-}}$$

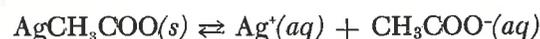
PERGUNTAS

1. Qual das combinações de concentrações (a), (b) ou (c) dá o valor numérico mais constante? Essa forma é conhecida como "expressão da constante de equilíbrio".
Enuncie com palavras essa expressão, usando os termos "reagentes" e "produtos".
3. Dê um explicação possível sobre a razão de ser dessa relação.

EXPERIÊNCIA 16

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO ACETATO DE PRATA, AgCH_3COO

Em uma solução saturada de um sal pouco solúvel, em equilíbrio com um pouco de sólido, a velocidade com que os íons estão se desprendendo do cristal é igual à velocidade com a qual eles estão voltando ao cristal:



As concentrações das espécies iônicas, íon prata, $\text{Ag}^+(aq)$, e íon acetato, $\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$, determinam o equilíbrio de solubilidade. A constante de equilíbrio, chamada constante do produto de solubilidade, é determinada experimentalmente através do produto das concentrações iônicas em equilíbrio:

$$\text{Constante do produto de solubilidade } (K_{ps}) = [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Note que a "concentração" do acetato de prata sólido, $\text{AgCH}_3\text{COO}(s)$ não aparece na expressão de equilíbrio porque não varia.

Como a solubilidade de um sal varia com a temperatura, a constante do produto de solubilidade também depende da temperatura.

Nesta experiência, você determinará a concentração de equilíbrio dos íons prata numa solução saturada de acetato de prata à temperatura ambiente. A reação utilizada é a mesma da Experiência 7. Como a concentração do íon acetato é igual à do íon prata, você terá os dados necessários para calcular K_{ps} .

PROCEDIMENTO

- (a) Usando uma proveta graduada de 100 ml, meça 100 ml de uma das soluções saturadas de acetato de prata disponíveis. Anote o seu número e a maneira como foi preparada. Coloque a solução em um béquer limpo e seco, de 250 ml.

- (b) Obtenha 30 cm de fio de cobre n.º 16. Limpe sua superfície com uma lixa fina, enrole o fio em volta de um tubo de ensaio, sem apertar, e retire a bobina assim formada. Veja a Fig. 7-1, volume I.
- (c) Determine a massa dessa bobina com aproximação de 0,01 g e coloque-a dentro do béquer que contém a solução saturada de acetato de prata. Deixe o sistema de um dia para o outro de maneira que todos os íons prata tenham oportunidade de reagir.
- (d) Agite o fio de cobre para que os cristais de prata se desprendam. Lave-o em água corrente e, depois, em acetona. Quando estiver seco, determine novamente sua massa.
- (e) Decante a solução, deixando no fundo do recipiente os cristais de prata. Lave estes últimos com água destilada e coloque-os em um recipiente indicado pelo professor, para que possam ser usados novamente.

CALCULOS

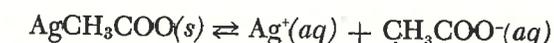
1. Calcule o número de moles de $\text{Cu}(s)$ que reagiram com os íons prata.
2. Relembrando a relação entre $\text{Ag}^+(aq)$ e $\text{Cu}(s)$ obtida na Experiência 7, quantos moles de íons prata, $\text{Ag}^+(aq)$, existiam na amostra de 100 ml? Qual é a concentração dos íons prata, em moles por litro?
3. Qual é a concentração dos íons acetato, também presentes, em moles por litro?
4. Calcule o valor de K_{ps} para o acetato de prata à temperatura ambiente.
5. Compare seus resultados com os de seus colegas que usaram outras soluções saturadas de acetato de prata (que continham quanti-

dades diferentes de sólido, $\text{AgCH}_3\text{COO}(s)$. Que conclui você da comparação dos resultados?

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

1. Proponha outro método para determinar a concentração de $\text{Ag}^+(aq)$ na solução saturada, usando o mesmo método experimental ou algum outro.
2. Formar-se-ia um precipitado se misturássemos 100 ml de AgNO_3 0,02 M e 100 ml de NaCH_3COO 0,02 M? Use em seus cálculos a média dos valores de K_{ps} do acetato de prata, obtidos por seus colegas.

3. Suponha que se tenha acrescentado um pouco de acetato de sódio sólido, NaCH_3COO , a uma solução saturada de acetato de prata em equilíbrio com certa quantidade de $\text{AgCH}_3\text{COO}(s)$. Depois que o acetato de sódio estiver dissolvido, que efeito terá sobre o equilíbrio o aumento da concentração do íon acetato? O equilíbrio em questão é expresso pela equação:



4. Calcule a concentração do íon $\text{Ag}^+(aq)$ admitindo que a concentração do íon acetato na Pergunta 3 seja 1,0 M. Concorda este resultado com a previsão que você fez na Pergunta 3?

EXPERIÊNCIA 17

O CALOR DE REAÇÃO DE ALGUMAS REAÇÕES ÁCIDO-BÁSICAS

Na Experiência 13, você estudou o calor da reação de uma base, hidróxido de sódio, NaOH, com o ácido clorídrico, HCl. Na presente experiência, você vai comparar o calor liberado quando outros ácidos e bases reagem.

São exotérmicas tôdas as reações ácido-básicas? Liberam algumas delas mais calor, por mol de água produzido do que outras? São tôdas as soluções de ácidos e bases boas condutoras da eletricidade, isto é, são eletrólitos fortes? Enquanto você estiver realizando esta experiência, estará procurando respostas a essas perguntas.

PROCEDIMENTO

Seu professor lhe indicará algumas combinações específicas de ácidos e bases para serem usadas. Primeiramente, anote seus dados no caderno de laboratório e, depois, seguindo as instruções de seu professor, comunique-as ao resto da classe.

Use, como calorímetro, um béquer de 250 ml, limpo e seco. Em outros frascos, coloque 100 ml de cada solução e anote a temperatura inicial de cada uma delas, com aproximação de 0,2°C. A temperatura de cada solução, antes da mistura, deve ser a ambiente ou ligeiramente mais baixa. Lave cuidadosamente e seque o termômetro antes de transferi-lo de uma solução para a outra. Transfira rapidamente e ao mesmo tempo duas soluções para o béquer que serve de calorímetro. Anote a temperatura mais elevada que fôr atingida.

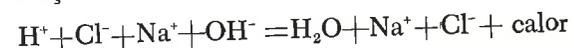
Devem ser observadas as seguintes reações:

- (1) 100 ml de solução 1,0 M de HCl e 100 ml de solução 1,0 M de KOH.
- (2) 100 ml de solução 1,0 M de CH₃COOH e 100 ml de solução 1,0 M de NaOH.
- (3) 100 ml de solução 1,0 M de HNO₃ e 100 ml de solução 1,0 M de NaOH.

- (4) 100 ml de solução 1,0 M de HNO₃ e 100 ml de solução 1,0 M de KOH.
- (5) 100 ml de solução 1,0 M de CH₃COOH e 100 ml de solução 1,0 M de KOH.
- (6) 100 ml de solução 0,5 M de H₂SO₄ e 100 ml de solução 1,0 M de NaOH.

CALCULOS

Relembre os cálculos realizados na Experiência 13, reação (3), para determinar o calor desprendido na produção de 1 mol de água na reação:



Faça cálculos semelhantes para o calor liberado, *por mol de água* produzido, em cada uma das reações desta experiência. Anote seus resultados e relate-os seguindo as instruções de seu professor. Inclua nessas anotações para efeito de comparação, os dados obtidos na Experiência 13 para HCl e NaOH. Despreze, em todos os casos, o calor usado para aquecer o béquer.

DEMONSTRAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE AGUNS ÁCIDOS E BASES

Antes de tentar uma explicação para as semelhanças e diferenças entre os valores de ΔH , seu professor vai demonstrar a condutividade elétrica de cada ácido e base. Anote os resultados no caderno, classificando cada solução como "bom condutor" (eletrólito forte) ou "mau condutor" (eletrólito fraco).

Anote os resultados da seguinte maneira:

- (1) Escreva a equação de cada reação realizada por você e seus colegas. Escreva as fórmu-

las dos eletrólitos fortes em forma iônica e as fórmulas dos eletrólitos fracos em forma molecular, para indicar as espécies reagentes. Inclua o calor molar para cada reação.

- (2) Que regularidades observa você a respeito dos valores obtidos para ΔH ? O que têm tôdas as equações em comum?
- (3) Os valores de ΔH para as diferentes reações serão reunidos pelo professor ou por um aluno. Estude a tabela desses resultados e anote o valor médio para cada combinação ácido base.

Faça tôdas as generalizações possíveis sobre os valores de ΔH obtidos pela classe, comparando os valores para eletrólitos fortes com os valores para eletrólitos fracos.

- (4) Tente uma explicação teórica para as diferenças e semelhanças entre os valores de ΔH , baseada na energia necessária para formar e destruir ligações químicas.
- (5) Com base no que você sabe agora sobre ácidos fortes e fracos, responda à última pergunta da Experiência 12 (Perguntando Por que?).

EXPERIÊNCIA 18

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON HIDROGÊNIO POR MEIO DE INDICADORES

Os indicadores ácido-básicos são corantes cujas cores dependem da concentração do íon hidrogênio, $[H^+]$, na solução. Há muitos corantes que servem para essa finalidade; cada um deles muda de cor dentro de determinado intervalo de variação da concentração do íon hidrogênio. Você já está familiarizado com um pigmento, tornassol, que é vermelho quando $[H^+] = 10^{-6}$ M ou maior, e azul quando $[H^+] = 10^{-8}$ M ou menor.

Para esta experiência, você vai usar dois indicadores que apresentam variação de cor na região ácida: alaranjado de metila e alaranjado IV — e dois indicadores para a região básica: o índigo carmim e o amarelo de alizarina R.

Para começar, você vai preparar uma série de soluções do íon $H^+(aq)$ de concentrações conhecidas na região ácida, diluindo uma solução de um ácido forte, HCl 0,1 M. De maneira semelhante, você vai preparar uma série de soluções de tipo básico, diluindo uma solução de NaOH 0,1 M. Essas soluções preparadas servirão como padrões. Usando indicadores apropriados, você poderá determinar o valor de $[H^+]$ de uma solução “desconhecida” comparando a cor dessa solução com a cor das soluções tomadas como padrão. Você determinará também a concentração do íon hidrogênio de uma solução de um ácido fraco e calculará sua constante de equilíbrio. Finalmente usará um indicador para comparar o volume de solução de NaOH 0,1 M necessário para reagir com volumes iguais de soluções 0,1 M de HCl e CH_3COOH (ácido acético).

PROCEDIMENTO

Os alunos deverão trabalhar aos pares nesta experiência. O estudante A deverá preparar as soluções ácidas e o estudante B, as soluções

básicas. Coloque etiquetas nos tubos de ensaio de maneira que ambos possam usar os padrões para determinar o valor de $[H^+]$ de uma solução “desconhecida”, na Parte III. Os dois estudantes poderão continuar trabalhando juntos nas Partes IV e V, mas cada qual deve ter suas folhas para anotar os dados.

PARTE I — PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES PADRÕES DO TIPO ÁCIDO: $[H^+] = 10^{-1}$ M até 10^{-4} M

ESTUDANTE A

- Coloque cerca de 5 ml de solução 0,1 M de HCl em um tubo de ensaio limpo e seco, de 13×100 mm. Coloque uma etiqueta nesse tubo, com a indicação $[H^+] = 0,1$ M. Como o ácido clorídrico é um ácido forte, pode-se admitir que ele se ioniza completamente nessa solução diluída.
- Prepare certa quantidade de solução 0,01 M de HCl, diluindo 1 volume de solução 0,1 M com 9 volumes de água destilada. Use uma pipeta graduada ou um conta-gotas, como na Experiência 10 (Veja Fig. 10-2). Um volume conveniente seria 0,5 ml de solução 0,1 M de HCl e 4,5 ml de água destilada. Misture muito bem essa solução e marque-a com uma etiqueta contendo a indicação $[H^+] = 0,01$ M ou 10^{-2} M.
- Analogamente prepare 5 ml de HCl 0,001 M diluindo a solução padrão preparada na etapa (b). Misture muito bem e marque: $[H^+] = 0,001$ M ou 10^{-3} M.
- Finalmente prepare 5 ml de HCl 0,0001 M diluindo um pouco da solução padrão preparada na etapa (c). Misture muito bem e marque: $[H^+] = 0,0001$ M ou 10^{-4} M.

- Passa metade de cada solução padrão para tubos de ensaio limpos, de maneira a ter dois conjuntos de soluções. Coloque etiquetas nos novos tubos de ensaio e marque em cada um a concentração correspondente. A cada um dos tubos de um dos conjuntos adicione 1 gota de solução de alaranjado IV. Aos tubos do outro conjunto, 1 gota de solução de alaranjado de metila.
- Prepare uma tabela para anotar as cores observadas nas soluções de diferentes $[H^+]$. Reserve esses padrões para as Partes III e IV.

PARTE II — PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES PADRÕES DE TIPO BÁSICO:

$$[OH^-] = 10^{-1}$$
 M até 10^{-4} M

ESTUDANTE B

Siga as instruções da Parte I, etapas (a), (b), (c) e (d), mas usando NaOH 0,1 M em vez de HCl 0,1 M.

Como o hidróxido de sódio é um eletrólito forte, pode-se admitir uma solução diluída de NaOH como completamente ionizada, de maneira que a concentração do íon hidróxido obtido a partir de NaOH 0,1 M é 0,1 M ou 10^{-1} M.

Marque as soluções preparadas nas etapas (b), (c) e (d) da Parte II da seguinte maneira: $[OH^-] = 10^{-2}$ M, $[OH^-] = 10^{-3}$ M e $[OH^-] = 10^{-4}$ M, respectivamente.

- Divida as soluções de maneira a obter dois conjuntos de padrões, como na etapa (e) da Parte I. A cada um dos tubos de um dos conjuntos adicione 1 gota de solução de índigo carmim e ao outro conjunto, 1 gota de solução de amarelo de alizarina R.
- Prepare uma tabela para anotar as cores observadas nas soluções de diferentes $[OH^-]$. Reserve esses padrões para a Parte III.

PARTE III — DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍON HIDROGÊNIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA “DESCONHECIDA” (DEVE SER REALIZADA INDIVIDUALMENTE).

- Obtenha de seu professor cerca de 5 ml de uma solução “desconhecida” e coloque-a em um tubo de ensaio seco. Teste-a com papel

de tornassol para saber se $[H^+]$ é maior ou menor do que 10^{-7} M.

- Coloque cerca de 2 ml da solução “desconhecida” em dois tubos de ensaio pequenos. Se a solução for do tipo ácido, acrescente 1 gota da solução de alaranjado IV a um dos tubos e 1 gota de alaranjado de metila ao outro tubo. Se a solução for do tipo básico, use os indicadores índigo carmim e amarelo de alizarina R, respectivamente.
- Compare as cores com as dos padrões preparados por você e seu companheiro. Anote a concentração do íon hidrogênio da solução “desconhecida”.

PARTE IV — DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON HIDROGÊNIO DE UMA SOLUÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO: ÁCIDO ACÉTICO, CH_3COOH .

- Coloque cerca de 5 ml de uma solução de ácido acético em um tubo de ensaio pequeno, limpo e seco. Verifique e anote a concentração. Alguns estudantes deverão usar uma solução 0,1 M e outros, uma solução 1,0 M.
- Coloque 2 ml da solução de ácido acético que lhe coube em dois pequenos tubos de ensaio limpos. Acrescente 1 gota da solução de alaranjado IV a um dos tubos de ensaio e 1 gota da solução de alaranjado de metila ao outro.
- Compare as cores com as dos padrões que contêm os mesmos indicadores e avalie $[H^+]$ da solução de ácido acético com a maior precisão possível. Anote a concentração de $H^+(aq)$ e use esse valor para calcular a constante de equilíbrio do ácido acético.

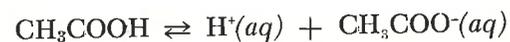
PARTE V — DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE NaOH 0,1 M NECESSÁRIO PARA REAGIR COM VOLUMES IGUAIS DE HCl 0,1 M e CH_3COOH 0,1 M

- Use o seu conta-gotas calibrado e limpo (Fig. 10-2) para medir 1,0 ml de HCl 0,1 M e colocá-lo em um tubo de ensaio pequeno.
- Lave perfeitamente o conta-gotas e use-o para medir e colocar, em outro tubo de ensaio, 1,0 ml de CH_3COOH 0,1 M.

- (c) Acrescente 1 gota da solução de fenolftaleína a cada tubo de ensaio. A fenolftaleína é um corante incolor para $[H^+] = 10^{-1} M$ até $10^{-9} M$, mas torna-se cor-de-rosa quando $[H^+]$ é menor do que $10^{-9} M$ (também para $[OH^-] = 10^{-5} M$).
- (d) Lave perfeitamente o conta-gotas e encha-o com NaOH 0,1 M. Adicione esta solução básica, gota a gota, a cada uma das soluções ácidas até que o indicador se torne cor-de-rosa e não descore quando se mistura a solução no tubo de ensaio. Anote o número de gotas de NaOH 0,1 M necessário em cada caso.

CALCULOS

Calcule a constante de equilíbrio para a solução aquosa do ácido fraco, ácido acético, CH_3COOH :



Use para $[H^+]$ o valor determinado na Parte IV (c). Você pode admitir que a concentração do íon acetato, $[CH_3COO^-]$ é igual à $[H^+]$ e que a concentração do ácido acético, CH_3COOH , é essencialmente a concentração da solução usada, 0,1 M ou 1 M.

PERGUNTAS

- (1) Prediga qualitativamente o efeito de cada uma das seguintes experiências sobre o equilíbrio mencionado acima.
- (a) Dissolve-se certa quantidade do sal acetato de sódio, que produz os íons $Na^+(aq)$ e $CH_3COO^-(aq)$, na solução

0,1 M de ácido acético. Isto fará $[H^+]$ aumentar ou diminuir?

- (b) Acrescenta-se, gota a gota, certa quantidade de solução de hidróxido de sódio ao CH_3COOH 0,1 M.
- (2) De que maneira você explica os resultados obtidos na Parte V, onde comparou os volumes de NaOH 0,1 M necessários para reagir com volumes iguais de HCl 0,1 M e CH_3COOH 0,1 M?
- (3) A concentração de $H^+(aq)$ de uma solução 1 M de ácido benzóico é $8 \times 10^{-3} M$.
- (a) Que porcentagem do ácido benzóico, C_6H_5COOH , está ionizada nessa solução aquosa?
- (b) Prediga que volume de NaOH 1 M seria necessário para reagir com 10 ml de C_6H_5COOH 1 M. Admita que a reação será levada até o ponto em que a fenolftaleína se torna cor-de-rosa, como na Parte V.

PERGUNTAS OPTATIVAS

1. Calcule a concentração de $H^+(aq)$ de cada uma das soluções preparadas na Parte II, etapas (a), (b), (c) e (d). Use a relação $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$.
2. O pH de uma solução é uma maneira abreviada de designar a concentração do íon hidrogênio, $[H^+]$. Por exemplo, quando $[H^+] = 0,1 M$ ou $10^{-1} M$ o pH é 1. Note que o pH é simplesmente o expoente ao qual se eleva 10 (o logaritmo), com o sinal trocado. Qual é o pH de cada uma das soluções padrões preparadas nas Partes I e II, etapas (a), (b), (c) e (d)?
3. Qual é o pH da sua solução "desconhecida"?

EXPERIÊNCIA 19

APLICAÇÃO DO PRINCÍPIO DE LE CHATELIER A ALGUMAS REAÇÕES QUÍMICAS REVERSÍVEIS

A maior parte das reações químicas que você observou no laboratório parecem ter-se completado — isto é, todos reagentes parecem ter sido consumidos para formar os produtos. Na realidade, *todas* as reações químicas são reversíveis, embora a extensão da reversibilidade seja às vezes muito pequena. Em muitas reações que encontrará de agora em diante no laboratório, você terá que se preocupar com a reversibilidade e com a possibilidade de controlá-la.

Nesta experiência, você estudará algumas reações em que a reversibilidade é acentuada e nas quais a presença dos reagentes e produtos pode ser facilmente observada notando modificações de cor ou a formação de precipitado. Em uma solução aquosa o íon cromato, $CrO_4^{2-}(aq)$, pode ser transformado no íon dicromato, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$, e inversamente o íon $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ pode ser convertido no íon $CrO_4^{2-}(aq)$. Até que ponto essas reações se processam depende da concentração do íon hidrogênio, $H^+(aq)$, na solução. A concentração de $H^+(aq)$ pode ser aumentada acrescentando-se uma fonte de $H^+(aq)$, como o ácido clorídrico, HCl. A concentração de $H^+(aq)$ pode ser diminuída acrescentando-se uma solução de hidróxido de sódio, NaOH, que contém o íon hidróxido, $OH^-(aq)$. Este íon reage com $H^+(aq)$ para formar H_2O .

PROCEDIMENTO

PARTE I — EQUILÍBRIO DOS ÍONS CROMATO,



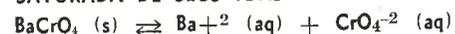
- (a) Coloque cerca de 5 ml de cromato de potássio, K_2CrO_4 0,1 M e 5 ml de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M em dois tubos de ensaio. Essas soluções servirão como fontes de íons $CrO_4^{2-}(aq)$ e $Cr_2O_7^{2-}(aq)$. Anote a cor de cada solução.

- (b) Coloque 10 gotas (cerca de 0,5 ml) de cada solução em tubos de ensaio de 13×100 mm. Acrescente, gota a gota, um pouco de hidróxido de sódio diluído, NaOH 0,1 M, alternadamente a cada solução, até que uma mudança de cor seja notada em um dos tubos. Anote as cores nesse momento. Guarde esses tubos para a etapa (e).
- (c) Repita as operações da etapa (b) com novas porções de solução em tubos de ensaio limpos, mas acrescente, gota a gota, ácido clorídrico diluído, HCl 0,1 M, alternadamente a cada tubo. Anote a mudança de cor observada. Guarde esse tubo de ensaio para a etapa (d).
- (d) Acrescente, gota a gota, NaOH 1 M a um dos tubos da etapa (c) até notar uma modificação de cor.
- (e) Acrescente, gota a gota HCl 1 M a um dos tubos da etapa (b) até notar uma modificação de cor.

PERGUNTAS PARA A PARTE I

1. O que pode você concluir a respeito da reação $2 CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq)$ e da influência que sobre ela exercem os íons hidrogênio, $H^+(aq)$, segundo as observações realizadas nas etapas (c) e (e)? Balanceie essa equação acrescentando-lhe, no lado adequado, o número correto de íons $H^+(aq)$ e de moléculas H_2O .
2. O que pode você concluir a respeito da reação inversa $Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2 CrO_4^{2-}(aq)$ e da influência que sobre ela exercem os íons hidróxido, $OH^-(aq)$, de acordo com as observações realizadas nas etapas (b) e (d)? Balanceie essa equação acrescentando-lhe, no lado adequado, o número correto de íons $OH^-(aq)$ e de moléculas H_2O .

PARTE II — O EQUILÍBRIO DE CROMATO DE BÁRIO SÓLIDO, $BaCrO_4(s)$, COM UMA SOLUÇÃO SATURADA DE SEUS ÍONS



- (a) Coloque 10 gotas (cêrca de 0,5 ml) de K_2CrO_4 0,1 M em um tubo de ensaio limpo. Acrescente 2 gotas de NaOH 1 M. Acrescente gota a gota, nitrato de bário 0,1 M, $Ba(NO_3)_2$, até perceber alguma alteração. Anote o resultado. Guarde êste tubo de ensaio para a etapa (c).
- (b) Coloque 10 gotas (cêrca de 0,5 ml) de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M em um tubo de ensaio limpo. Acrescente 2 gotas de HCl 1 M e, depois, 10 gotas de $Ba(NO_3)_2$ 0,1 M. Anote o resultado. Guarde êste tubo de ensaio para a etapa (d). Anote suas conclusões a respeito das solubilidades relativas do $BaCrO_4(s)$ e $BaCr_2O_7(s)$ de acôrdo com suas observações nas etapas (a) e (b).
- (c) Ao tubo de ensaio da etapa (a), acrescente, gota a gota, HCl 1 M até notar alguma alteração. Anote suas observações.
- (d) Acrescente, gota a gota, ao tubo de ensaio da etapa (b), NaOH 1 M até notar alguma modificação. Anote suas observações.
- (e) Sugira uma maneira de inverter as alterações e reações observadas nas etapas (c) e (d). Tentê essas experiências.
- (f) Coloque 10 gotas (cêrca de 0,5 ml) de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M em um tubo de ensaio e a mesma quantidade de K_2CrO_4 0,1 M em outro. Acrescente algumas gotas de $Ba(NO_3)_2$ 0,1 M a cada um dos tubos de ensaio. Observe o resultado e anote-o.

PERGUNTAS PARA A PARTE II

- A partir do que observou na etapa (f), o que pode você concluir a respeito das concentrações relativas de equilíbrio do íon $CrO_4^{-2}(aq)$ nas soluções 0,1 M de $K_2Cr_2O_7$ e K_2CrO_4 ?
- Use as equações balanceadas obtidas nas perguntas 1 e 2 da Parte I para explicar os

resultados obtidos nas etapas (c), (d) e (e) da Parte II.

- Recorrendo ao Princípio de Le Chatelier, resume os resultados obtidos a respeito do equilíbrio dos íons cromato e dicromato.

PARTE III

Repita as Partes I (a), (b) e (c) usando as soluções de $K_2Cr_2O_7$ e de K_2CrO_4 , mas testando-as com várias gotas de soluções diluídas de cada uma das seguintes substâncias:

CH_3COOH	H_2SO_4	NH_3
HNO_3	KOH	
$Ca(OH)_2$	C_2H_5OH	

Anote qualquer modificação de côr observada.

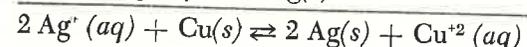
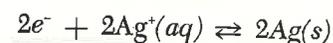
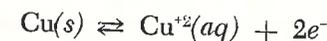
PERGUNTAS PARA A PARTE III

- (a) Que substâncias em solução causaram a mudança de côr do íon $Cr_2O_7^{-2}(aq)$ para a do íon $CrO_4^{-2}(aq)$?
(b) Que substâncias em solução produziram a modificação inversa de côr?
- Que espécies iônicas em comum têm as soluções que você reagiu em 1(a)? Responda à mesma pergunta para as soluções relacionadas em 1(b).
- Dê uma explicação para os resultados observados:
(a) Quando se acrescentou álcool etílico, C_2H_5OH
(b) Quando se acrescentou a solução aquosa de amônia, $NH_3(aq)$.
- Baseado na conclusão a que você chegou na pergunta 2, dê algumas outras substâncias que, em solução, teriam sôbre o equilíbrio $CrO_4^{-2} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{-2}$ o mesmo efeito que tiveram as mencionadas nas suas respostas às perguntas 1(a) e (b).

EXPERIÊNCIA 20

INTRODUÇÃO À ÓXI-REDUÇÃO

Na Experiência 7, você observou a reação na qual o cobre metálico foi oxidado a íons cúpricos por íons prata que, por sua vez, foram reduzidos a prata metálica. Neste caso houve uma transferência de elétrons de $Cu(s)$ para $Ag^+(aq)$. O $Cu(s)$ é o agente redutor, ou a substância que reduziu o íon $Ag^+(aq)$. O íon $Ag^+(aq)$ é o agente oxidante, ou a substância que oxidou o $Cu(s)$.



Na Parte I desta experiência, você observará algumas reações possíveis de oxi-redução que envolvem vários metais e íons metálicos. Analisando os resultados, você pode determinar as forças relativas dos metais como agentes redutores (tendência de perder elétrons) e dos íons metálicos como agentes oxidantes (tendência de ganhar elétrons).

Na Parte II, você fará uma comparação semelhante do poder oxidante relativo de três elementos não metálicos da coluna 7: cloro, bromo e iodo. Nesse caso, você determinará que halogênio Cl_2 , Br_2 ou I_2 é capaz de remover elétrons dos íons haleto, Cl^- , Br^- e I^- , e assim dispor em ordem decrescente da facilidade de oxidação, as semi-reações entre íon haleto e elemento halogênio, $2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$.

PROCEDIMENTO

PARTE I

- Obtenha pedaços ou fitas pequenas e limpas dos metais zinco, Zn, cobre, Cu, e chumbo, Pb. Tenha à mão, também, as seguintes soluções: $Zn(NO_3)_2$ 0,1 M; $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M; $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M.

- Observe possíveis reações de cada um dos metais em cada uma das soluções. Para cada combinação, use 3 ml da solução em um tubo de ensaio de 13×100 mm e um pequeno pedaço de metal recentemente limpo.
- Anote os casos em que ocorreu reação.

PARTE II

OBSERVAÇÕES PRELIMINARES

- Coloque em três tubos de ensaio distintos, cêrca de 3 ml dos três halogênios em solução: no primeiro, cloro em água, $Cl_2(aq)$; no segundo, bromo em água, $Br_2(aq)$; no terceiro iodo em água contendo um pouco de etanol (I_2 é muito pouco solúvel em água).
- Acrescente cêrca de 1 ml de tetracloreto de carbono, CCl_4 , a cada tubo de ensaio. Tampe-os e agite-os durante 15 segundos aproximadamente. Observe a côr da fase tetracloreto de carbono que contém o halogênio dissolvido.

TESTES PARA REAÇÕES ESPONTÂNEAS OXI-REDUÇÃO

- Coloque em um tubo de ensaio cêrca de 3 ml de NaBr 0,1 M e, em outro, cêrca de 3 ml de NaI 0,1 M. Acrescente a cada um deles 1 ml de tetracloreto de carbono e, depois, 1 ml de uma solução recentemente preparada de cloro em água. Arrolhe os tubos de ensaio e agite-os durante 15 segundos. Observe a côr da fase tetracloreto de carbono e compare com os testes anteriores, das etapas (a) e (b) da Parte II.
- Repita o teste descrito na etapa (b), mas use NaCl 0,1 M e NaI 0,1 M. Acrescente a cada tubo de ensaio 1 ml de CCl_4 e cêrca

de 5 gotas de solução aquosa de bromo. Agite os tubos. Anote os resultados.

- e. Repita o teste da etapa (c), mas use NaCl 0,1 M e NaBr 0,1 M. Acrescente a cada tubo de ensaio 1 ml de CCl_4 e 5 gotas de solução de iôdo. Agite os tubos. Anote os resultados.

CONCLUSÕES E PERGUNTAS

- Qual dos metais testados foi oxidado por ambas as soluções dos outros íons metálicos? Qual foi oxidado apenas por um dos íons metálicos? Qual não foi por nenhum dos outros íons metálicos?
- Disponha numa coluna, por ordem decrescente de facilidade de oxidação as semi-reações metal-íon metálico $\text{M}(s) \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(aq) + ne^-$. Como você sabe, pela Experiência 7, que $\text{Cu}(s)$ foi oxidado por $\text{Ag}^+(aq)$, acrescente a semi-reação $\text{Ag}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + e^-$ à sua lista, no lugar apropriado.
- Escreva equações completas balanceadas para os casos em que foram observadas reações de oxi-redução entre metais e íons metálicos [veja o exemplo para $\text{Cu}(s)$ e $\text{Ag}^+(aq)$ na seção introdutória desta experiência].
- Qual dos íons haletos testados foi oxidado pelos dois outros halogênios? Que íon haleto foi oxidado por apenas um halogênio? Que íon haleto não foi oxidado por nenhum dos halogênios usados?
- Disponha numa coluna por ordem decrescente de facilidade de oxidação as semi-reações entre íon haleto e halogênio elementar.
- Escreva as reações totais completas para os casos em que se verificam reações de oxi-redução entre íons haletos e halogênios elementares.
- Use as informações adicionais dadas abaixo para construir a série das sete semi-reações discutidas nesta experiência, por ordem decrescente de facilidade de oxidação.
 - $\text{Ag}^+(aq)$ é um agente oxidante mais forte do que $\text{I}_2(s)$, mas é mais fraco do que $\text{Br}_2(l)$.
 - $\text{I}^-(aq)$ é um agente redutor mais fraco do que $\text{Cu}(s)$, mas é mais forte do que $\text{Ag}(s)$.
- Seria possível guardar uma solução de sulfato de cobre em um recipiente feito de zinco metálico ou de prata metálica? Justifique sua resposta.
- Espera você que uma joia feita de liga de prata e cobre perca o brilho (se oxide) em um laboratório onde existem vapores de bromo? Explique.

EXPERIÊNCIA 21

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

O estudo de células simples será feito por pequenos grupos de estudantes trabalhando em equipe. Caso se disponha de poucos voltímetros de alta resistência, apenas o professor realizará a experiência para que todos os alunos a observem. Num caso ou no outro, você deverá anotar os dados e ser tão crítico em suas considerações como se você mesmo estivesse realizando a experiência.

Na Experiência 20 você estudou a facilidade com que vários metais são oxidados pelos íons de outros metais. Esse estudo qualitativo forne-



Fig. 21-1 – Montagem de uma célula eletroquímica utilizando um copo poroso.

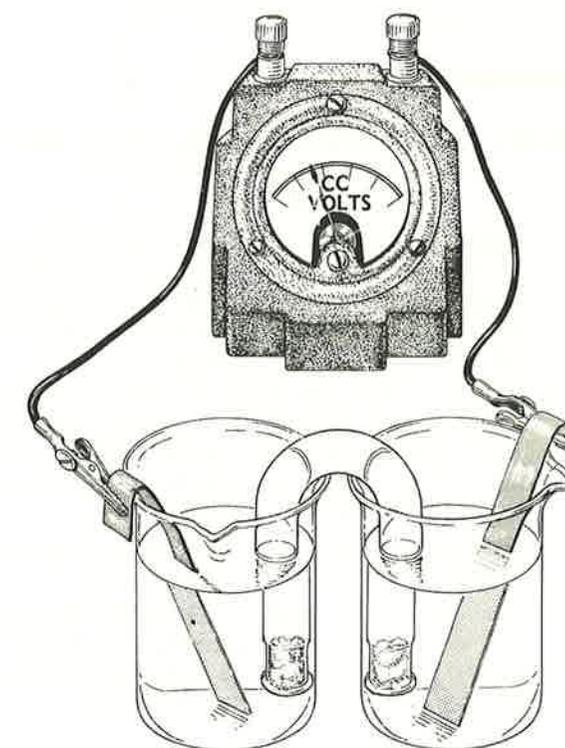


Fig. 21-2 – Uma célula montada com um tubo em U servindo como ponte salina.

ceu-lhe um meio de prever quais dessas combinações de metal com íon metálico fornecerão uma reação espontânea. Nesta experiência, você construirá várias células que utilizarão reações espontâneas de oxi-redução, de tal maneira que os elétrons serão transportados através de um fio, em vez de o serem pelo contacto direto do agente oxidante com o agente redutor. Veja a Fig. 21-1. A semi-reação de oxidação se dá no eletrodo (anodo) de uma semi-célula e a semi-reação de redução se dá no eletrodo (catodo) da outra semi-célula. Quando as duas semi-células (copo poroso e béquer, na Fig. 21-1)

são colocadas juntas de tal maneira que suas soluções ficam em contacto, forma-se uma célula cuja voltagem é uma medida quantitativa da tendência com que a reação química se processa. As duas semi-células podem também ser dois béquers cujas soluções são interligadas por uma ponte salina — um grande tubo em U que contém uma solução de um eletrólito, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$

— Estude cuidadosamente o procedimento e prepare uma conveniente tabela de dados antes de ir para o laboratório.

PROCEDIMENTO

PARTE I — UMA CÉLULA FORMADA PELAS SEMI-CÉLULAS $\text{Zn}(s) - \text{Zn}^{+2}(0,5\text{M})$ e $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$

- Coloque nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M, no copo poroso, até a metade e mergulhe nessa solução um pedaço de fita de cobre limpa. Ligue o eletrodo de cobre ao terminal positivo de um voltímetro.
- Coloque nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M, no béquer de 250 ml, até a metade e mergulhe nessa solução um pedaço de fita de zinco limpa. Ligue o eletrodo de zinco ao terminal negativo do voltímetro.
- Observe a indicação do voltímetro com as células na posição indicada na Fig. 21-1.
- Coloque o copo poroso dentro do béquer e observe a indicação do voltímetro. Retire o copo poroso e guarde as duas semi-células para usá-las em outras combinações.

PARTE II — UMA CÉLULA FORMADA PELAS SEMI-CÉLULAS $\text{Ag}(s) - \text{Ag}^+(0,5\text{M})$ e $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$

Prepare, em um béquer limpo, uma semi-célula com prata e nitrato de prata 0,5 M. Coloque o copo poroso que contém $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$ dentro do béquer e observe a voltagem. Que eletrodo deve ser ligado ao terminal negativo do voltímetro?

PARTE III — UMA CÉLULA FORMADA PELAS SEMI-CÉLULAS $\text{Pb}(s) - \text{Pb}^{+2} 0,5\text{M}$ e $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2} 0,5\text{M}$

Coloque uma tira de chumbo e a solução de nitrato de chumbo 0,5 M em um béquer limpo.

Coloque o copo poroso que contém $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$ dentro do béquer e observe a voltagem.

PARTE IV

Use outras combinações de semi-células sob a orientação de seu professor, se houver tempo. Não contamine as soluções das semi-células pois poderão ser usadas por outros alunos de outras classes no mesmo dia.

PARTE V — O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE OXIDANTE (DEMONSTRAÇÃO PELO PROFESSOR)

- Reconstrua a célula da Parte I, mas coloque $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$ no béquer, e $\text{Zn}(s) - \text{Zn}^{+2}(0,5\text{M})$ no copo poroso. Observe a voltagem.
- Acrescente ao béquer, misturando, certa quantidade de solução de sulfeto de sódio 2 M, Na_2S (cerca de metade da quantidade da solução de nitrato de cobre). Observe a indicação do voltímetro e a aparência da solução no béquer.

CONCLUSÕES E PERGUNTAS

- A célula funcionará quando disposta de acordo com a Fig. 21-1? Por que?
 - Qual a finalidade do copo poroso (ou da ponte salina)?
- Qual é a semi-reação espontânea que se dá na semi-célula que contém
 - $\text{Zn}(s) - \text{Zn}^{+2}(0,5\text{M})$?
 - $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$?
 - Escreva a reação total.
- Em que direção os elétrons fluem no fio que liga os eletrodos de zinco e cobre?
 - Em que direção os íons negativos atravessam o copo poroso (ou a ponte salina)?
- Prediga o E° para a célula formada pelas semi-células $\text{Zn}(s) - \text{Zn}^{+2}(0,5\text{M})$ e $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$. Use os potenciais de oxidação

dação dados no Apêndice 9. Compare o resultado que você obteve experimentalmente com o valor calculado.

- Que explicação dá você para o resultado obtido quando a solução de sulfeto de sódio foi acrescentada à semi-célula que contém $\text{Cu}(s) - \text{Cu}^{+2}(0,5\text{M})$?
- Faça um esquema da célula que usa a semi-reação $\text{Zn}(s) - \text{Zn}^{+2}(0,5\text{M})$ como um eletrodo e a semi-reação $\text{Br}^-(0,5\text{M})$

— $\text{Br}_2(l)$ na qual se coloca um eletrodo inerte. Prediga o sentido do fluxo de elétrons no fio que liga o eletrodo de zinco com o eletrodo de metal inerte. Prediga o potencial da célula. Escreva a equação da reação de cada eletrodo e da reação total da célula.

- Há desprendimento de calor quando zinco reage com bromo. O potencial dessa célula seria maior ou menor se ela fosse aquecida? Explique.

EXPERIÊNCIA 22

REAÇÕES ENTRE ÍONS EM SOLUÇÃO

A tabela de solubilidades no Apêndice 7 permite prever que íons em soluções aquosas se combinam produzindo um precipitado de um composto pouco solúvel. A tabela de oxidação-redução no Apêndice 9 compara as forças relativas dos agentes oxidantes e redutores e permite prever quando certas espécies iônicas em solução vão sofrer uma reação de oxidação-redução. Lembre-se que as previsões baseadas nos valores de E° mostram apenas quais são os favorecidos, se os reagentes ou os produtos, depois que o equilíbrio é atingido. Eles não predizem a velocidade da reação. (Veja o Capítulo 12, Seção 12-2.3). Quando a reação prevista por você não se dá imediatamente, faça novas observações mais tarde ou no dia seguinte, antes de avaliar suas previsões.

Na Parte I desta experiência, você deverá prever, antes de ir para o laboratório, se ocorrerá alguma reação apreciável quando cada uma das dez combinações de soluções de íons forem misturadas. Caso você ache que ela vá ocorrer, escreva em seu caderno a equação balanceada que a representa. Use íons quando achar apropriado e acrescente aos precipitados o símbolo (*s*) e aos gases o símbolo (*g*).

Verifique a exatidão de suas previsões realizando as experiências no laboratório, inclusive aquelas para as quais você previu que a reação não se daria. Não se deixe condicionar por suas previsões: anote o que você realmente observar.

Na Parte II, você não precisa fazer previsões preliminares. As reações são um pouco mais complexas. Anote suas observações à medida que for realizando as experiências e, depois, tente explicar os resultados. Escreva equações iônicas balanceadas para as reações que você conseguir interpretar corretamente.

PROCEDIMENTO

PARTE I — PREDIGA OS RESULTADOS, DEPOIS TENHA AS REAÇÕES

Para cada tentativa, use cerca de 3 ml de cada solução e as misture bem em um tubo de ensaio de 13 × 100 mm, a menos que receba instruções em contrário.

- (a) Nitrato de magnésio, $Mg(NO_3)_2$ 0,1 M, e hidróxido de sódio, NaOH 0,1 M.
- (b) Nitrato de magnésio, $Mg(NO_3)_2$ 0,1 M, e sulfato de sódio, Na_2SO_4 0,1 M.
- (c) Hidróxido de bário saturado, $Ba(OH)_2$ (aproximadamente 0,1 M) e ácido sulfúrico, H_2SO_4 0,1 M.
- (d) Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M, e sulfato de sódio, Na_2SO_4 0,1 M, acidificado com 1 gota de H_2SO_4 6 M.
- (e) Permanganato de potássio, $KMnO_4$ 0,05 M, e ácido clorídrico, HCl 1,0 M.
- (f) Iodeto de potássio, KI 0,1 M, e cloreto férrico, $FeCl_3$ 0,1 M.

Acrescente à mistura cerca de 1 ml (20 gotas) de CCl_4 e agite o tubo de ensaio. Isto torna mais fácil detectar a presença de qualquer halogênio, em virtude de sua maior solubilidade na fase constituída por CCl_4 . Lembre-se da solubilidade do iodo em CCl_4 , na Parte II da Experiência 20.

- (g) Brometo de potássio, KBr 0,1 M, e cloreto férrico, $FeCl_3$, 0,1 M.
Acrescente 1 ml de CCl_4 e agite.
- (h) Sulfato ferroso, $FeSO_4$ 0,1 M, acidificado com 3 gotas de H_2SO_4 6 M e permanganato de potássio, $KMnO_4$.
- (i) Sulfato de zinco, $ZnSO_4$ 0,1 M, e carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$ 0,1 M.

- (j) Hidróxido de bário saturado, $Ba(OH)_2$ (cerca de 0,1 M), e sulfato de zinco, $ZnSO_4$ 0,1 M.

PARTE II (OPTATIVA)

As reações indicadas a seguir são mais complexas do que as da Parte I. Não se espera que você faça previsões. Faça a experiência, observe cuidadosamente e, depois, tente interpretar os resultados. Escreva equações iônicas para as reações que você conseguir interpretar.

As experiências de (k) a (n) envolvem reações de peróxido de hidrogênio e alguns íons de cromo em solução ácida ou básica.

- Use 3 ml de cada solução e as misture bem.
- (k) Sulfato de cromo, $Cr_2(SO_4)_3$ 0,1 M, acidificado com 3 gotas de H_2SO_4 6 M, e peróxido de hidrogênio a 3%.
- (l) Sulfato de cromo, $Cr_2(SO_4)_3$ 0,1 M, ao qual se adiciona, gota a gota, NaOH 6 M, até que o primeiro precipitado que se forma, $Cr(OH)_3$, acabe de se redissolver e que o íon $Cr(OH)_4^-$ seja produzido, e peróxido de hidrogênio a 3%.
- (m) Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M, acidificado com 3 gotas de H_2SO_4 6 M, e peróxido de hidrogênio a 3%.

- (n) Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M, ao qual se acrescenta, gota a gota, NaOH 6 M até que a solução se torne amarela, e peróxido de hidrogênio a 3%.

As experiências de (o) a (q) envolvem reações do íon chumbo com vários ânions.

- (o) 3 ml de nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M e 3 ml de cloreto de sódio, NaCl 1,0 M.
Deixe que o precipitado assente durante alguns minutos e decante cerca de 3 ml do líquido sobrenadante, para uso na experiência (p). Não tem importância se houver um pouco do precipitado no líquido decantado.
- (p) 3 ml do líquido decantado na experiência anterior e 3 ml de iodeto de potássio, KI 0,1 M.
Deixe o precipitado assentar e decante o líquido sobrenadante, para usar na experiência (q). Não tem importância se houver algum precipitado no líquido decantado.
- (q) 3 ml do líquido decantado na experiência anterior e 3 ml de sulfeto de sódio, Na_2S 0,1 M.

EXPERIÊNCIA 23

TITULAÇÃO QUANTITATIVA

As quantidades relativas de reagentes e produtos de uma reação são, em geral, investigadas de duas maneiras diferentes no laboratório: gravimetricamente (por massa), como nas experiências de 6 a 9, e volumetricamente (por volume e concentração), como nesta experiência. **Titulação** é o nome dado ao processo de determinação do volume de uma solução necessário para reagir com determinada massa, ou volume de u'a amostra. Usaremos este processo para estudar quantitativamente a reação entre um ácido e uma base. Uma reação comum em uma solução aquosa é a do íon hidrogênio de um ácido com o íon hidróxido de uma base para formar água. Relembre o uso de indicadores para a determinação da concentração do íon hidrogênio (Experiência 18). Nesta experiência, a fenolftaleína será usada como indicador porque sua cor muda quando se acrescenta o mesmo número de moles de ácido e de base. Esse ponto na reação é chamado **ponto final** ou "**viragem**".

PROCEDIMENTO

Usando ácido clorídrico de concentração conhecida, você vai, antes de mais nada, padronizar uma solução de hidróxido de sódio, isto é determinar sua concentração, que será expressa em moles por litro. Usando essa base padronizada, você vai então titular uma massa conhecida de um ácido sólido desconhecido e, depois, calculará o número de gramas desse ácido que reagirá com um mol da base. Depois de haver determinado experimentalmente esse valor, seu professor lhe dará a fórmula do ácido. Você, então, escreverá a equação da reação e calculará o número de gramas do ácido que reage com um mol da base. Finalmente, vai comparar esse valor calculado com o valor experimental.

PARTE I — PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE UMA BASE

- Tome duas buretas. Veja, no fim desta experiência, as instruções sobre os cuidados a serem tomados com as buretas. Limpe-as e lave uma delas com 10 ml do ácido clorídrico padrão. Lave a outra com 10 ml da solução de hidróxido de sódio *indicada para o seu grupo*. Se não houver buretas em número suficiente para todos os alunos, o professor mostrará como se deve usar uma pipeta para medir o volume de ácido. Depois de lavar as buretas, encha a primeira com o ácido padrão e a segunda com a base. Veja a Fig. 23-2.
- Anote o volume de solução existente em cada bureta lendo a parte inferior dos meniscos com aproximação de 0,1 ml. Deixe aproximadamente 10 ml de ácido clorídrico se escoarem para um erlenmeyer de 250 ml. Acrescente cerca de 15 ml de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína.
- Segure o gargalo do erlenmeyer com uma das mãos e manipule a bureta com a outra. À medida que você for acrescentando o hidróxido de sódio, vá movimentando em círculos suavemente o frasco para misturar as soluções. Continue acrescentando hidróxido de sódio até que a cor rosa pálida comece a aparecer. Se, continuando a misturar, a cor desaparecer, acrescente mais hidróxido de sódio, gota a gota, até obter uma cor rosa persistente. Se você ultrapassar esse ponto final, acrescente algumas gotas de ácido e depois complete a titulação com mais algumas gotas de hidróxido de sódio. Tome cuidado para não ultrapassar as últimas marcas de calibração da bureta. Leia o volume pela parte inferior do menisco em cada bureta. Lave perfeitamente o erlenmeyer antes de repetir a titulação.

- Torne a encher as buretas com as mesmas soluções e faça pelo menos mais uma titulação. Se o professor achar conveniente, repita o processo até achar quocientes entre o volume de ácido e o volume de base que concordem dentro de 1 ou 2%.

PARTE II — TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO DESCONHECIDO

- Seu professor lhe dará um ácido sólido desconhecido. Determine a massa do frasco ou tubo de ensaio que contém a amostra com aproximação de $\pm 0,01$ g. Retire uma quantidade conveniente do ácido sólido (cerca de um grama ou a quantidade indicada pelo professor) e coloque num erlenmeyer limpo como indica a Fig. 23-1. Determine novamente a massa do frasco com seu conteúdo. Dissolva a amostra em 50 ml de água destilada e acrescente 3 gotas de fenolftaleína. Mesmo que todo o ácido não se dissolva nesse momento, ele se dissolverá mais tarde durante a titulação, quando será transformado em um sal de sódio mais solúvel.
- Torne a encher a bureta apropriada com um pouco da solução de base usada anteriormente e anote a leitura inicial. Acrescente a base à solução ácida até que apareça a primeira cor rosa fraca, mas persistente. Tome cuidado para não ultrapassar o ponto final. Se acontecer de ultrapassá-lo, acrescente um pouco mais de ácido sólido e torne a determinar a massa do frasco. Não se esqueça de computar juntamente com a massa de sua amostra a massa de qualquer porção de ácido sólido acrescentada. Torne a titular até o ponto final e anote a leitura final na bureta.
- Repita a titulação com uma amostra semelhante. Use o conhecimento que você adquiriu na primeira titulação. Isto é, admitindo que você usou 40 ml de base para titular certa massa de ácido, e que tem praticamente a mesma massa de ácido para a segunda tentativa, você pode deixar que 35 ml de base escoem rapidamente para dentro do erlenmeyer e, então, realizar cautelosamente a última parte da titulação.

PARTE III — TITULAÇÃO OPTATIVA

Se houver tempo, você pode trazer de casa qualquer substância ácida ou básica existente no comércio para titular com seu ácido ou sua base padrão. Exemplos de substâncias fáceis de

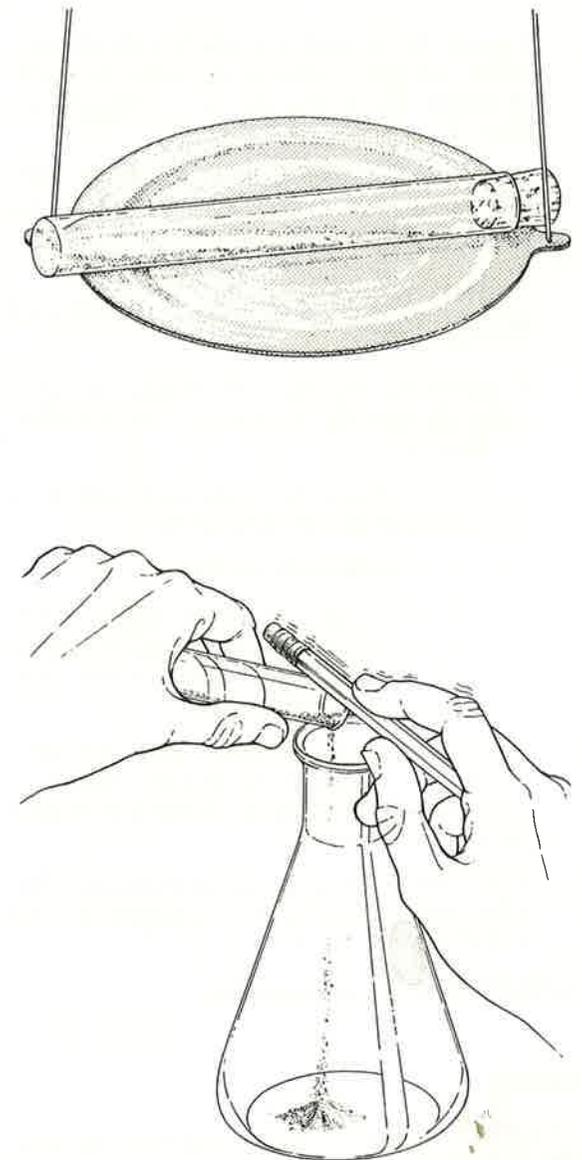


Fig. 23-1 — Pesagem de uma amostra e sua transferência para um frasco.

arranjar são: suco de limão, vinagre, amônia, sabão em pó. Pode-se fazer a determinação da porcentagem de: ácido acético, CH_3COOH , no vinagre; ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, no suco de limão; amônia, NH_3 , no amoníaco comercial. O professor dirá que quantidade deve ser usada e qual o indicador conveniente.

CÁLCULOS

1. A partir da concentração dada e do volume usado, calcule o número de moles de ácido clorídrico envolvido em cada titulação da Parte I.

Exemplo: Se forem usados 10 ml de HCl 0,05 M, o número de moles envolvido na reação é obtido da seguinte maneira:

$$\frac{10 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/litro}} \times \frac{0,05 \text{ mol}}{\text{litro}} = 0,0005 \text{ mol}$$

2. A partir da equação da reação, quantos moles de base são usados por mol do ácido na Parte I?
3. Usando a relação da pergunta 2, calcule o número de moles de base usado.
4. Calcule a molaridade da base.
5. A partir da massa do ácido sólido e dos volumes usados em sua titulação, calcule a massa do ácido sólido desconhecido que reagirá com um mol da base.
6. Usando a fórmula do ácido dada pelo professor, e a equação da reação, calcule o valor teórico da massa de ácido que reagirá com um mol da base.
7. Determine o erro porcentual, tomando como valor aceito o calculado na pergunta 6 (veja o Apêndice 4, no Vol. I).

CUIDADOS COM AS BURETAS

LIMPEZA

Coloque na bureta alguns mililitros de solução detergente e use uma escova apropriada para limpá-la por dentro. Enxague bem, primeiro com água da torneira e, depois, com água destilada. Depois de esvaziar a bureta, observe

se há alguma gota aderindo às paredes internas. Se houver, o vidro não está ainda completamente limpo e deve ser lavado de novo. Quando o vidro está limpo, a água o molha uniformemente.

PREPARO PARA O USO

Depois de limpar a bureta, coloque 5 ou 10 ml da solução que será usada nessa bureta. Deixe vários mililitros escorrerem pela ponta. Coloque-a em posição horizontal e, com um movimento rotatório, derrame o resto pela parte superior. Certifique-se de que a solução molhou completamente o interior. Para uma limpeza mais completa, repita o procedimento anterior.

Encha a bureta com a solução a ser usada. Deixe escapar bolhas de ar pela ponta, virando-a para cima, como indica a Fig. 23-2. Deixe a solução escoar até que o menisco esteja no zero ou abaixo.

Se, antes de começar uma titulação, houver uma gota aderente ao bico, retire-a encostando-a a um béquer (veja Fig. 23-2). Entretanto, se uma gota se formar durante a titulação, ela deverá ser aproveitada encostando-a à parede lateral do recipiente que está sendo usado e fazendo-a descer com a ajuda de um pouco de água destilada.

LEITURA DO VOLUME

Ao ler o volume em uma bureta, coloque os olhos no mesmo nível da parte inferior do menisco e faça a leitura por esse nível (veja Fig. 9-3, volume I). Em cada titulação use um mínimo absoluto de 10 ml de cada solução para obter a precisão de 1%.

DEPOIS DO USO

Lave várias vezes a bureta com água da torneira e, finalmente, com água destilada. O vidro reage com as soluções básicas, por isso, tome especial cuidado ao lavar uma bureta que tenha sido usada com solução desse tipo. Lavando-se uma vez com solução ácida, depois de ter lavado uma vez com água, pode-se ter certeza de que a base foi removida. Depois disso, lave com água, como foi descrito acima.

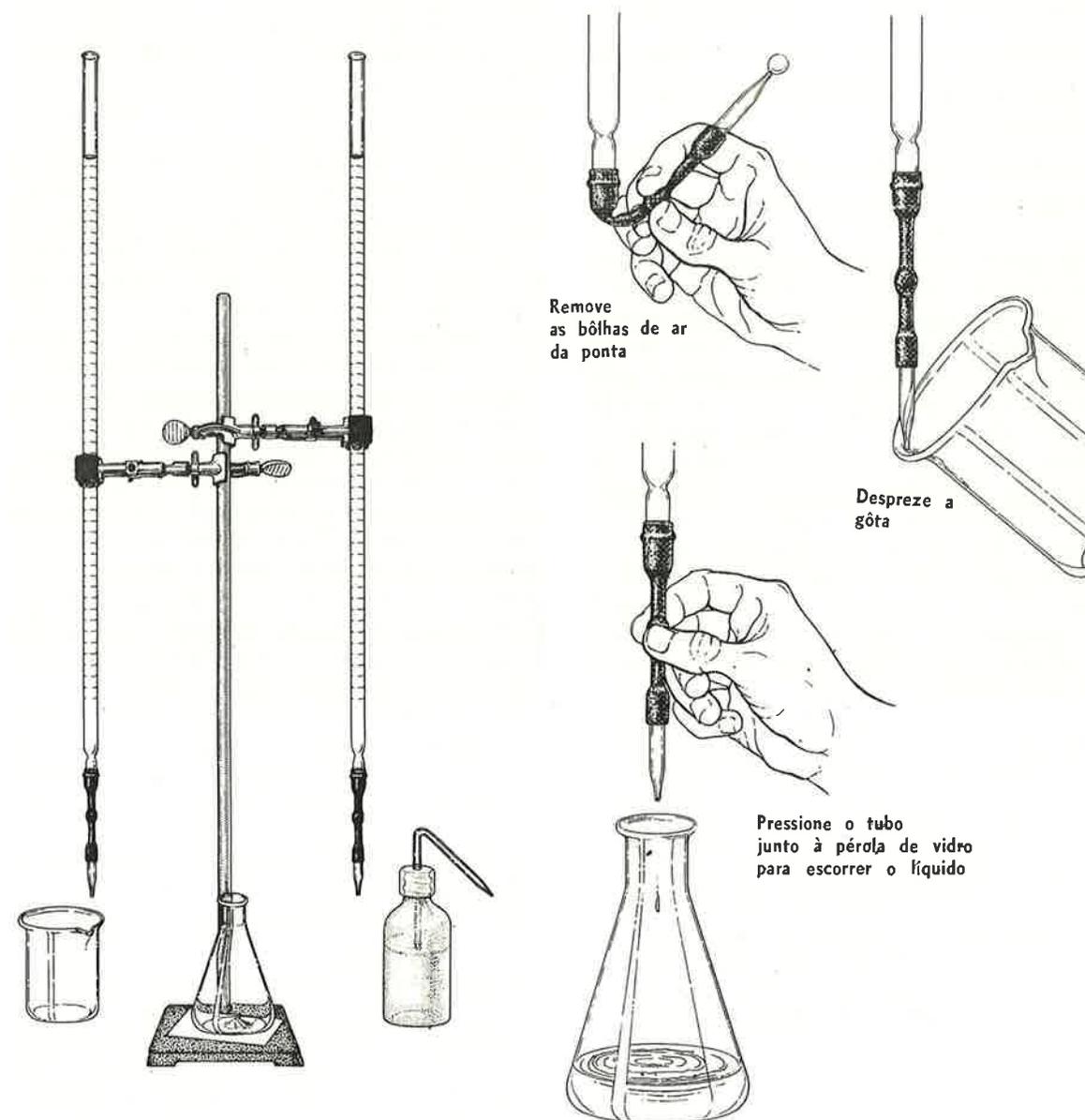


Fig. 23-2 — Técnicas de titulação.

EXPERIÊNCIA 24

CONSTRUÇÃO DE UM MODELO LÓGICO

No Capítulo I do Vol. I, chamou-se sua atenção para as atividades básicas da ciência;

- acumular informação através da observação,
- organizar essa informação para procurar regularidades,
- perguntar-se por que as regularidades existem,
- comunicar a outrem as descobertas.

Até agora, neste curso, você não se ocupou muito a fundo com o terceiro ítem: perguntar-se por que as regularidades existem. Entretanto, nos Capítulos de 14 a 17, será dada grande ênfase a essa atividade. Nesses capítulos serão apresentadas explicações teóricas e modelos aceitos habitualmente para que você possa compreender de que maneira os cientistas explicam as regularidades observadas e os princípios que você estudou. As explicações envolvem átomos, elétrons e as moléculas formadas pelas ligações químicas entre os átomos. Nada disso pode ser observado diretamente e qualquer propriedade que lhes seja atribuída deve ser inferida pela interpretação de experiências que dão resultados visíveis.

Teríamos uma situação análoga se fizéssemos uma tentativa para determinar a natureza de um objeto contido em um recipiente fechado, simplesmente por meio de observações externas. Nesta experiência, você receberá uma caixa fechada com um objeto dentro. Sem abri-la, faça todas as observações possíveis sacudindo-a, inclinando-a e manipulando-a de todas as maneiras. Obtenha dados que lhe permitirão fazer aproximações cada vez mais perfeitas do tamanho, forma e outras propriedades físicas do objeto. A finalidade não é adivinhar que objeto está dentro da caixa, mas descrevê-lo com detalhes suficientes para poder fazer um desenho ou modelo de sua aparência geral.

Anote as observações realizadas depois de cada manipulação. Tire conclusões baseadas nessas observações. Teste suas conclusões planejando outras experiências. Use essas observações para reforçar ou modificar suas conclusões anteriores. Repita esse processo até obter uma descrição tão detalhada quanto possível.

Faça uma lista de outras experiências que você gostaria de realizar mas para as quais não dispõe de equipamento. Que informações esperaria você obter dessas experiências?

EXPERIÊNCIA 25

RELAÇÃO ENTRE OS MOLES DE COBRE, DE PRATA E DE ELÉTRONS ENVOLVIDOS NA ELETRÓLISE

Michael Faraday foi a primeira pessoa a determinar a relação entre o número de elétrons que percorrem o circuito durante a eletrólise e a massa dos produtos nos eletrodos. Nesta experiência repetiremos algumas de suas medidas.

A Fig. 25-1 mostra os detalhes do circuito elétrico e das células que usaremos. A fonte de elétrons, que poderíamos chamar “bomba de elétrons”, pode ser uma bateria ou qualquer outra fonte conveniente de corrente contínua, construída de maneira que os elétrons sejam bombeados sempre no mesmo sentido. O amperímetro mede o fluxo de elétrons que percorre o circuito em determinada unidade de tempo. Usaremos uma unidade baseada em moles de elétrons: 1 ampère é a quantidade de corrente que percorre o circuito quando $1,04 \times 10^{-5}$ moles de elétrons atravessam qualquer seção transversal do condutor durante 1 segundo. Como a carga elétrica não se acumula em parte alguma do circuito, a corrente é a mesma em todas as seções do mesmo.

A fonte de corrente contínua, a “bomba de elétrons”, faz com que estes se acumulem em um dos terminais ou eletrodos e sejam retirados do outro. O circuito está completo ou “fechado” quando, em um dos eletrodos, um íon ou molécula da solução eletrolítica aceita elétrons e é reduzida enquanto, no outro eletrodo, um íon ou molécula perde elétrons e é oxidada. O eletrodo no qual ocorre a redução é o catodo e aquele no qual se dá a oxidação é o anodo.

Usando o material indicado na Fig. 25-1, determine a relação entre o número de moles de elétrons que percorrem o circuito durante a experiência, o número de moles de átomos de cobre reduzidos e oxidados, e o número de moles átomos de prata reduzidos.

PROCEDIMENTO

- (a) Como catodo, use um cilindro de tela de cobre e, como anodo, uma lâmina de cobre retorcida em hélice ou um fio grosso de cobre enrolado em bobina. Nunca pegue diretamente nos eletrodos; movimente-os sempre segurando pelos fios de ligação. Se não, seu dedos poderão deixar marcas de gordura sobre as quais o depósito de cobre não vai aderir bem.
- (b) Arranje um cilindro de tela de cobre recoberta por uma fina película de prata, para servir de catodo, e uma tira de chumbo que servirá como anodo na célula em que a prata se depositará. Não toque nos eletrodos limpos.
- (c) Determine a massa dos catodos limpos e secos (cilindros de tela) com aproximação de 0,01 g.
- (d) Suspenda os eletrodos em dois béquers de 250 ml, prendendo-os a um suporte de madeira ou com pinças, de acordo com a indicação de seu professor. Certifique-se de que os anodos estão bem centrados em relação aos catodos cilíndricos e que os eletrodos não se tocam.
- (e) Faça todas as ligações do circuito como indica a Fig. 25-1, mas deixe desligado um dos fios que levam ao resistor variável (reostato). Ajuste este último de maneira a utilizar toda a sua resistência. Peça ao professor para verificar as ligações.
- (f) Coloque a solução eletrolítica que contém os íons cobre no béquer em que o anodo é de cobre. Use uma quantidade suficiente para cobrir exatamente o catodo.
- (g) Análogamente, coloque a solução que contém íons de prata no outro béquer.

- (h) Faça a última ligação e, *rapidamente*, ajuste a corrente para 1 A, diminuindo a resistência usada no reostato. Anote o tempo com uma precisão de um segundo.
- (i) Deixe a corrente passar durante 30 minutos. Observe constantemente o amperímetro e, ajustando a resistência variável, mantenha a corrente tão próxima de 1 A quanto possível.
- (j) Anote o tempo com a precisão de um segundo no momento em que desligar um dos fios para interromper o circuito. Lave os dois catodos mergulhando-os delicadamente em um béquer com água fria. Procure agitá-los o mínimo possível para que os depósitos metálicos não sejam removidos.
- (k) Lave os catodos com acetona para remover as gotas de água. Deixe-os secar por evaporação (2 ou 3 minutos).
- (l) Depois de completamente secos, determine a massa de cada catodo com aproximação de 0,01 g, na mesma balança usada anteriormente.

CÁLCULOS E PERGUNTAS

1. Calcule o número de moles de elétrons usados. Lembre-se de que a corrente de 1 A transporta $1,04 \times 10^5$ moles de elétrons em 1 segundo.
2. Calcule o número de moles de cobre depositados no catodo provenientes do eletrólito que contém íons cobre.

3. Calcule o número de moles de prata depositados no catodo provenientes do eletrólito que contém íons prata.
4. Calcule a relação entre os moles de elétrons e os moles de cobre reduzidos.
5. Calcule a relação entre os moles de elétrons os moles de prata reduzidos.
6. Escreva equações para as reações dos catodos. Admita que as espécies reagentes são íons simples de cobre e de prata.
7. Calcule a relação entre os moles de prata e de cobre reduzidos.
8. Compare esta relação com a que você obteve na Experiência 7.
9. Escreva a equação balanceada para a reação de oxidação que ocorre no anodo de cobre. O que esperaria você a respeito da comparação entre a perda de massa do anodo de cobre e o ganho de massa do catodo?
10. Mencione algumas fontes de erro em suas medidas e processos. Com quantos algarismo significativos seus dados permitem escrever a relação entre os moles?
11. Quantos moles de elétrons são necessários para depositar 52,0 g de cromo sobre um catodo, a partir de uma solução eletrolítica que contenha cromo em estado de oxidação (VI)?

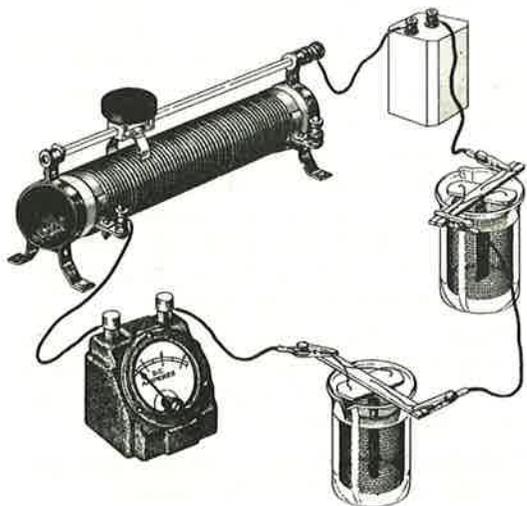


Fig. 25-1 - Duas células eletrolíticas num circuito em série.

CÁLCULOS E PERGUNTAS

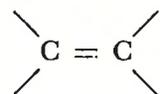
1. Calcule o número de moles de elétrons usados. Lembre-se de que a corrente de 1 A transporta $1,04 \times 10^5$ moles de elétrons em 1 segundo.
2. Calcule o número de moles de cobre depositados no catodo provenientes do eletrólito que contém íons cobre.
3. Calcule o número de moles de prata depositados no catodo provenientes do eletrólito que contém íons prata.
4. Calcule a relação entre os moles de elétrons e os moles de cobre reduzidos.
5. Calcule a relação entre os moles de elétrons os moles de prata reduzidos.
6. Escreva equações para as reações dos catodos. Admita que as espécies reagentes são íons simples de cobre e de prata.

7. Calcule a relação entre os moles de prata e de cobre reduzidos.
8. Compare esta relação com a que você obteve na Experiência 7.
9. Escreva a equação balanceada para a reação de oxidação que ocorre no anodo de cobre. O que esperaria você a respeito da comparação entre a perda de massa do anodo de cobre e o ganho de massa do catodo?
10. Mencione algumas fontes de erro em suas medidas e processos. Com quantos algarismo significativos seus dados permitem escrever a relação entre os moles?
11. Quantos moles de elétrons são necessários para depositar 52,0 g de cromo sobre um catodo, a partir de uma solução eletrolítica que contenha cromo em estado de oxidação (VI)?

EXPERIÊNCIA 26

INVESTIGAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES DE UM PAR DE ISÔMEROS CIS-TRANS

Os ácidos maleico e fumárico têm a mesma fórmula molecular: $C_4H_4O_4$. Ambos contêm dois grupos carboxila, $-COOH$, e têm as propriedades dos compostos orgânicos insaturados, o que indica a presença de uma dupla ligação:



Entretanto cada um deles tem suas propriedades características tais como ponto de fusão,

solubilidade, densidade e estabilidade. Os químicos atribuem essas diferenças à geometria ou disposição no espaço, dos átomos na molécula. Observe os tipos de modelos espaciais dos dois ácidos, ilustrados na Fig. 26-1, e note que, na forma *trans*, os grupos carboxila estão em lados opostos da molécula e, na forma *cis*, estão do mesmo lado. O fato de que as duas formas podem ser isoladas indica que a rotação da molécula ao redor da dupla ligação não se verifica facilmente.

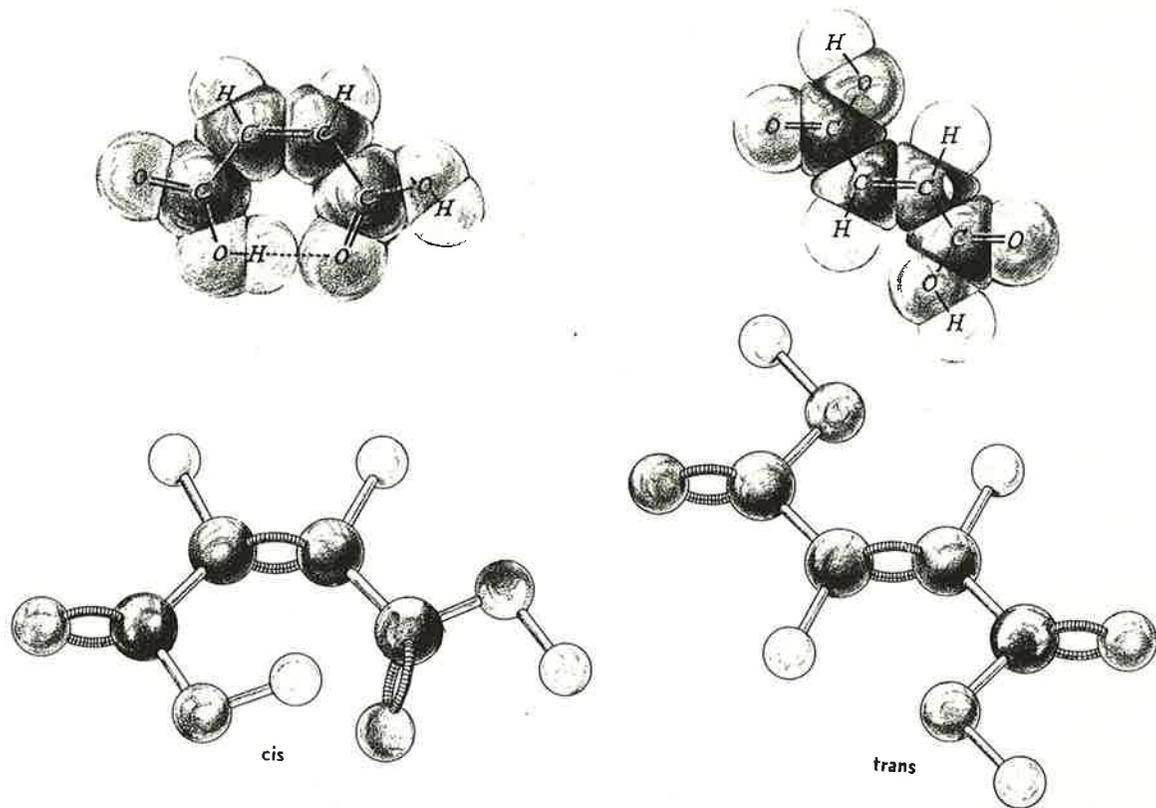


Fig. 26-1 — Modelos moleculares de dois ácidos orgânicos isômeros.

Nesta experiência você vai transformar ácido maleico em fumárico por aquecimento, em uma solução aquosa que contém um pouco de ácido clorídrico. Este não é usado na reação; serve apenas como fonte de íons H^+ que constituem o catalisador. Você poderá verificar se a transformação foi completa comparando a massa do ácido fumárico obtido com a massa de ácido maleico usado inicialmente. Você vai também comparar algumas propriedades dos dois ácidos e tentar explicar as diferenças em termos da estrutura. Isto lhe fornecerá argumentos para saber qual dos dois ácidos é *trans* e qual é *cis*.

PROCEDIMENTO

PARTE I — TRANSFORMAÇÃO DE ÁCIDO MALEICO EM FUMÁRICO

- Coloque 6,0 g de ácido maleico em um béquer de 100 ml limpo e seco. Acrescente 10 ml de água destilada e aqueça ligeiramente para dissolver o ácido.
- Acrescente 15 ml de HCl 12 M e cubra o béquer com um vidro de relógio. Coloque esse béquer dentro de outro (de 250 ml) cheio até um terço da altura com água. Aqueça esse banho até a ebulição e deixe ferver durante 5 minutos ou até que apareça um material sólido no béquer menor.
- Resfrie a solução até a temperatura ambiente colocando o béquer menor em um banho de água fria.
- Derrame a mistura sobre um filtro. Lave o béquer com pequenas porções de água fria a fim de remover qualquer sólido remanescente, vertendo a água usada sobre o filtro. Deixe os cristais secarem. Se dispuser de uma trompa de água, adapte-a à haste do funil para retirar toda a água usada na lavagem. Abra com cuidado a torneira ligada à trompa para evitar que o papel de filtro rasgue.
- Transfira os cristais para um vidro de relógio de massa já determinada.
- Seque os cristais colocando o vidro de relógio sobre um béquer de tamanho apropriado cheio até um terço com água em ebulição.
- Quando a amostra estiver seca, determine sua massa juntamente com o vidro de relógio. Coloque uma etiqueta indicando "Ácido Fumárico".

PARTE II — COMPARAÇÃO DOS DOIS ISÔMEROS

- Compare a solubilidade dos dois ácidos colocando $1,0 \pm 0,1$ g de cada um deles em tubos de ensaio distintos, de 18×150 mm, devidamente rotulados. Acrescente 10 ml de água destilada a cada tubo e compare qualitativamente as solubilidades.
- Compare os pontos de fusão dos ácidos usando a montagem indicada na Fig. 26-2.

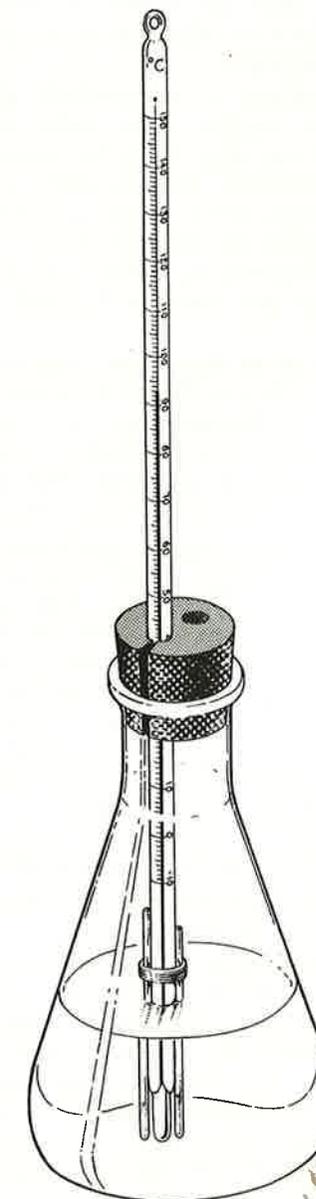


Fig. 26-2 — Aparelho para ponto de fusão.

Veja a Fig. A 3-4 do Apêndice 3, no Vol. I, sobre a maneira de inserir um termômetro em uma rôlha de borracha.

- (1) Tome dois tubos capilares para determinação de pontos de fusão, com 6 a 12 cm de comprimento e 1,0 a 1,5 mm de diâmetro. Faça um dos tubos mais curto do que o outro cortando-lhe cerca de 1 cm. Feche uma das extremidades de cada tubo na chama de um bico de bunsen. Coloque ácido maleico no tubo mais curto, para poder identificá-lo.
 - (2) Introduza a extremidade aberta do tubo capilar mais curto em ácido maleico *sêco*. Bata levemente com a extremidade fechada sobre a mesa de maneira que o sólido vá caindo dentro do tubo até uma altura de 1 ou 2 cm. Análogamente, coloque no tubo mais longo uma amostra de ácido fumárico *sêco*.
 - (3) Prenda os dois tubos a um termômetro de -10 a $+150^{\circ}\text{C}$. Para isso, use um anel de borracha que você pode obter cortando a extremidade de um tubo de borracha. Veja a Fig. 26-2. O líquido dentro do frasco é óleo vegetal.
 - (4) Aqueça o frasco gradualmente, com chama baixa. Movimente de vez em quando a chama para obter um aquecimento mais uniforme do banho de óleo. Aqueça vagarosamente e observe com cuidado os tubos capilares quando a temperatura estiver se aproximando de 120°C . Ao primeiro sinal de fusão de um dos sólidos, anote a temperatura. **Cuidado:** Não ultrapasse o limite de 150°C do termômetro. O ponto de fusão da outra amostra é 287°C .
- (c) Compare as propriedades químicas dos dois isômeros da seguinte maneira:
- (1) Prepare uma solução de ácido maleico com aproximadamente 0,1 g do ácido e 20 ml de água destilada. Divida a solução entre três pequenos tubos de ensaio. Faça uma estimativa da concentração do íon hidrogênio testando uma pequena porção com algumas gotas de Alaranjado IV. A uma outra porção, acrescente 3 cm de fita de magnésio. Anote os resultados. A outra porção acrescente uma pequena quantidade de carbo-

nato de sódio (do tamanho de um grão de feijão). Anote os resultados.

- (2) Repita os testes acima usando ácido fumárico. Anote os resultados e compare-os com os obtidos para o ácido maleico.
- (3) (Para alguns estudantes selecionados ou demonstrado pelo professor). Titule uma amostra de $1,00 \pm 0,01$ g de cada ácido com uma solução básica padrão, usando fenolftaleína como indicador. Consulte a Experiência 23 para realizar as titulações.

RESULTADOS

Anote todos os resultados de maneira sistemática para mostrar claramente as diferenças e semelhanças nas propriedades dos dois ácidos.

PERGUNTAS

1. Admitindo que, na Parte I, foram atingidas as concentrações de equilíbrio, qual dos dois ácidos você classificaria como o mais estável em relação à transformação de um no outro?
2. De que maneira cada uma das seguintes experiências contribui para o seu conhecimento da estrutura de cada isômero?
 - (a) As reações com magnésio e com carbonato de sódio.
 - (b) Os dados da titulação, isto é, o número de moles de base necessários para titular cada ácido.
 - (c) As reações das soluções de cada ácido com um indicador.
 - (d) A determinação do ponto de fusão.
3. O ácido maleico pode perder uma molécula de água de cada molécula de ácido quando seus dois grupos carboxila reagem para formar um anidrido. Com qual dos dois isômeros estruturais, o *cis*- ou o *trans*-, você acha que isso pode acontecer? Com o ácido fumárico isso não se dá. Explique.

UMA PERGUNTA PARA PENSAR

Compare os modelos moleculares dos isômeros *cis*- e *trans*-. Considerando sua estrutura, tente explicar as diferenças observadas na solubilidade e no ponto de fusão.

EXPERIÊNCIA 27

A DISPOSIÇÃO DE ÁTOMOS E IONS NOS CRISTAIS

O estado sólido da matéria quase sempre consiste de um arranjo regular de átomos, moléculas ou íons. Se representarmos cada peça constitutiva por um ponto, a estrutura do cristal poderá ser representada por uma configuração que se repete regularmente, chamada rede espacial. Nesta experiência, usaremos bolas de isopor como unidades de construção e estudaremos algumas das maneiras como podem ser reunidas para formar alguns cristais metálicos típicos. Investigaremos três tipos de empacotamento: o hexagonal compacto, o cúbico de face centrada e o cúbico de corpo centrado. Observaremos o número de vizinhos mais próximos (o número de coordenação) das partículas em cada uma dessas estruturas.

Além disso, investigaremos algumas possibilidades de reunir esferas de raios diferentes em redes que representem cristais iônicos. Ao construir a rede do sal de cozinha, $\text{Na}^+\text{Cl}^-(s)$, e a rede da Wurtzita, $\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}(s)$, observaremos que a razão entre o raio dos cátions e o raio dos ânions é importante para a determinação do número de coordenação.

PROCEDIMENTO

Arranje bolas de isopor dos seguintes diâmetros e nas seguintes quantidades: 36 de 6 cm, 13 de 3 cm e 13 de 2,2 cm. Para ligar as esferas use palitos.*

* Nota — Não é necessário usar esferas com os diâmetros acima especificados e sim quaisquer que satisfaçam a proporção: 36 esferas de diâmetro $2x$, 13 esferas de diâmetro x e 13 esferas de diâmetro $\frac{3}{4}x$.

PARTE I — ALGUMAS CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MANEIRA DE REUNIR ESFERAS.

- (a) Verifique quantas esferas de 6 cm de diâmetro podem ser arrumadas em torno de uma outra de mesmo tamanho (que chamaremos "esfera marcada"). Você acha que esse número depende do tamanho da esfera? Verifique sua previsão.
- (b) Coloque outras esferas acima e abaixo da esfera marcada, de maneira que todas toquem esta última. Quantas vizinhas mais próximas tem esta? Em outras palavras qual é o número de coordenação para este tipo de arranjo compacto?
- (c) Observe que as três esferas da camada superior podem ocupar posições exatamente acima das esferas correspondentes da camada de baixo, ou podem estar desviadas de um ângulo de 60° e, ainda assim, ter o mesmo número de coordenação.

PARTE II — MODELO A — EMPACOTAMENTO HEXAGONAL COMPACTO

- (a) Ligue os grupos de esferas usadas na Parte I por meio de palitos, para obter as camadas indicadas na Fig. 27-1.



Fig. 27-1 — Camadas para o empacotamento hexagonal denso.

- (b) Coloque sobre a mesa a camada de 3 esferas com um dos vértices do triângulo voltado para você.
- (c) Agora coloque a camada de 7 esferas sobre a de 3, de tal maneira que a esfera central se encaixe na depressão da primeira camada.
- (d) Coloque a outra camada de 3 esferas sobre a esfera central da segunda camada, de maneira que cada uma das esferas dessa terceira camada fique situada exatamente acima da correspondente da primeira camada. Se tal configuração fosse expandida no espaço até perfazer um total de bilhões de átomos, ter-se-ia um modelo de um cristal muito pequeno de magnésio metálico, de zinco metálico e de muitos outros metais. Observe o número de coordenação. Guarde esse modelo para usar na Parte IV.

PARTE III — MODELO B — EMPACOTAMENTO CÚBICO COMPACTO, OU CÚBICO DE FACE CENTRADA

- (a) Construa as camadas indicadas na Fig. 27-2, usando esferas do mesmo tamanho das anteriores e palitos.
- (b) Coloque sobre a mesa a primeira camada e, sobre ela, a segunda, de tal maneira que as esferas desta fiquem colocadas nos espaços existentes entre as esferas que formam os cantos da primeira camada. Agora acrescenta a terceira camada de tal maneira que suas esferas fiquem diretamente acima das da primeira. Estude este modelo cuidadosamente. Por que é ele chamado "cúbico de face centrada"? Este é o empacotamento encontrado no cobre, na prata, no alumínio e em muitos outros metais.

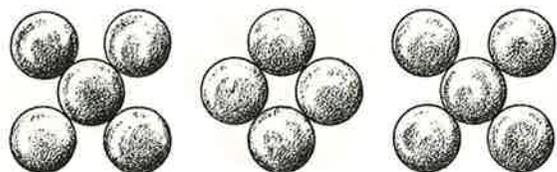


Fig. 27-2 — Camadas para o empacotamento cúbico de faces centradas.

PARTE IV — COMPARAÇÃO DOS EMPACOTAMENTOS HEXAGONAL COMPACTO E CÚBICO COMPACTO.

- (a) Volte ao empacotamento hexagonal compacto do Modelo A. Coloque-o de maneira que a camada superior não fique diretamente acima da camada inferior, mas sofra uma rotação de 60° em relação a ela.
- (b) Gire um pouco esse modelo e procure 4 esferas voltadas para você e que formem um quadrado. Agora retire a camada superior do Modelo B e coloque-a sobre as 4 esferas que você localizou no modelo A. Repare que este novo modelo contém um cubo de face centrada exatamente como o Modelo B, mas inclinado em relação a você.
- (c) À luz da comparação que você acabou de fazer, diga se existe alguma diferença no número de coordenação dos dois tipos de empacotamento compacto. Há uma diferença de densidade quando esferas de tamanho e massa comparáveis estão envolvidas em cada um desses tipos de empacotamento? A maioria dos metais cristaliza-se em apenas uma dessas formas, não nas duas. Que indicações podemos tirar desse fato a respeito da natureza direcional das ligações entre os átomos desses metais?

PARTE V — MODELO C — EMPACOTAMENTO CÚBICO DE CORPO CENTRADO

- (a) Construa as camadas indicadas na Fig. 27-3, usando esferas de 6 cm de diâmetro. Deixe entre elas espaços de cerca de 7 mm, como indica a figura.



Fig. 27-3 — Camadas para o empacotamento cúbico de corpo centrado.

- (b) Coloque uma esfera no centro da primeira camada e, depois, coloque a terceira de tal maneira que suas esferas fiquem diretamente acima das da primeira. Estude a simetria deste modelo e justifique seu

nome. Este tipo de empacotamento é típico dos metais alcalinos como o sódio e o potássio. Levando em consideração o número de elétrons de valência, pode você sugerir alguma razão pela qual o Na e o K cristalizam nessa forma enquanto que a maior parte dos metais cristaliza numa forma compacta?

- (c) O ferro metálico cristaliza em forma cúbica de corpo centrado, a α -ferrita, abaixo de 906°C . Acima dessa temperatura, a forma estável é a γ -ferrita que é do tipo cúbico de face centrada. A 1401°C , o cristal volta a uma forma sólida cúbica de corpo centrado, chamada δ -ferrita. Qual é o número de coordenação do ferro em cada uma dessas formas? Pode você sugerir alguma razão para essas transições em termos do número de elétrons de ligação?

PARTE VI — O RETÍCULO CRISTALINO DO CLORETO DE SÓDIO

- (a) Os cristais iônicos são formados pelo arranjo alternado de íons positivos e negativos no retículo. Os íons sódio têm diâmetro de 1,9 Å enquanto que íons cloro têm diâmetro de 3,62 Å. Usaremos em nosso modelo esferas de 3 cm para o Na^+ e de 6 cm para o Cl^- , o que representa aproximadamente seus tamanhos relativos.
- (b) Use o Modelo B para representar o arranjo cúbico de face centrada dos íons cloro. Intercale as 13 esferas de 3 cm nos espaços entre os íons cloro, em cada camada, para representar os íons sódio. Note que o retículo de Na^+Cl^- é uma interpenetração de cubos de faces centradas — um deles envolvendo Na^+ e outro Cl^- .
- (c) Que tipo de íon circunda cada Na^+ ? E cada Cl^- ? Qual é o número de coordenação das esferas que representam Na^+ ? E das que representam Cl^- ?
- (d) Note que, para construir esse tipo de retículo, deve haver uma relação favorável entre os raios das duas esferas para permitir que uma dada esfera se encaixe em dada cavidade do retículo. Qual é a relação entre os raios dos íons Na^+ e Cl^- ? Pode você explicar a estabilidade desse tipo de empacotamento em termos das forças inter-iônicas?

PARTE VII — O RETÍCULO CRISTALINO DO SULFETO DE ZINCO (WURTZITA)

- (a) Como o íon zinco tem diâmetro de 1,5 Å e o íon sulfeto, de 3,7 Å, usaremos esferas de 2,2 cm de diâmetro para representar o íon Zn^{+2} e esferas de 6 cm para o íon S^{-2} , para termos, aproximadamente, os tamanhos relativos.
- (b) Use o Modelo A com seu empacotamento hexagonal compacto para representar o retículo dos íons sulfeto, S^{-2} (que são maiores). Prenda uma das esferas menores, que representam os íons Zn^{+2} , diretamente acima de cada uma das esferas maiores em cada uma das três camadas do Modelo A. (use palitos).

Coloque sobre a mesa a camada maior com as esferas pequenas voltadas para baixo. Coloque agora, uma das camadas pequenas sobre a maior de tal modo que as esferas menores se encaixem em depressões alternadas. Inverta as duas camadas e ponha a outra camada pequena (com as esferas menores apontadas para cima) sobre a camada maior de tal maneira que cada esfera da última camada fique exatamente acima de uma esfera da primeira camada.

- (c) Qual é o número de coordenação das esferas que representam os íons Zn^{+2} ?
- (d) Qual é a razão entre os raios dos íons zinco e sulfeto?

PERGUNTAS

1. Faça uma breve descrição de cada tipo de empacotamento de cristais metálicos estudados.
2. Responda a todas as perguntas da seção de Procedimento, indicando, para cada uma, o número da Parte e da Seção. Por exemplo: P.I.-(a).
3. Em um dos tipos de empacotamento cúbico, as esferas ocupam cerca de dois terços do espaço e, no outro, cerca de três quartos do espaço disponível. Identifique qual o tipo que está num desses casos e qual o que está no outro. Qual deles é mais denso? Qual deles tem maior número de ligações?
4. Considerando os modelos construídos nas Partes VI e VII, que conclusão pode você

tirar a respeito da razão entre os raios dos íons e o número de coordenação nos cristais? Em que caso é maior o número de atrações inter-iônicas em torno de um dado íon?

5. Suponha que você tem um cristal XY com o empacotamento do cloreto de sódio, no qual cada íon é do mesmo tamanho que Na^+ e Cl^- respectivamente, mas com o dobro de carga: X^{+2} e Y^{-2} . Teria XY ponto de fusão maior ou menor do que NaCl ? Sugira dois cristais reais que satisfaçam a essas

condições e verifique se seus pontos de fusão estão de acordo com sua previsão.

6. Suponha que você tem um cristal AB com o empacotamento do cloreto de sódio, com íons de mesma carga que Na^+ e Cl^- , isto é, A^+ e B^- , mas com os raios proporcionalmente maiores. Teria AB ponto de fusão superior ou inferior ao de NaCl ? Sugira dois cristais reais que satisfaçam a essas condições e verifique se seus pontos de fusão concordam com sua previsão.

APÊNDICES

APÊNDICE 6

NOMES, FÔRMULAS E CARGAS DE ALGUNS DOS ÍONS MAIS COMUNS

ÍONS POSITIVOS (CÁTIONS)		ÍONS NEGATIVOS (ÂNIONS)	
alumínio	Al ⁺³	acetato	CH ₃ COO ⁻
amônio	NH ₄ ⁺	brometo	Br ⁻
bário	Ba ⁺²	Carbonato	CO ₃ ⁻²
cálcio	Ca ⁺²	hidrogenocarbonato	
chromo (II), cromoso	Cr ⁺²	ou bicarbonato	HCO ₃ ⁻
chromo (III), crômico	Cr ⁺³	clorato	ClO ₃ ⁻
cobalto (II), cobaltoso	Co ⁺²	cloreto	Cl ⁻
cobre (I),* cuproso	Cu ⁺	clorito	ClO ₂ ⁻
cobre (II), cúprico	Cu ⁺²	cromato	CrO ₄ ⁻²
hidrogênio, hidroxônio	H ⁺ , H ₃ O ⁺	dicromato	Cr ₂ O ₇ ⁻²
ferro (II),* ferroso	Fe ⁺²	fluoreto	F ⁻
ferro (III), férrico	Fe ⁺³	hidróxido	OH ⁻
chumbo	Pb ⁺²	hipoclorito	ClO ⁻
lítio	Li ⁺	iodeto	I ⁻
magnésio	Mg ⁺²	nitrato	NO ₃ ⁻
manganês (II), manganoso	Mn ⁺²	nitrito	
mercúrio (I),* mercurioso	Hg ₂ ⁺²	oxalato	C ₂ O ₄ ⁻²
mercúrio (II), mercúrico	Hg ⁺²	hidrogenooxalato ou bioxalato	HC ₂ O ₄ ⁻
potássio	K ⁺	perclorato	ClO ₄ ⁻
prata	Ag ⁺	permanganato	MnO ₄ ⁻
sódio	Na ⁺	fosfato	PO ₄ ⁻³
estrôncio	Sr ⁺²	monohidrogenofosfato	HPO ₄ ⁻²
estanho (II),* estanoso	Sn ⁺²	dihidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻
estanho (IV), estânico	Sn ⁺⁴	sulfato	SO ₄ ⁻²
zinco	Zn ⁺²	hidrogenossulfato	
		ou bissulfato	HSO ₄ ⁻
		sulfeto	S ⁻²
		hidrogenossulfeto	
		ou bissulfeto	HS ⁻
		Sulfito	SO ₃ ⁻²
		hidrogenossulfito	
		ou bissulfito	HSO ₃ ⁻

* As soluções aquosas são facilmente oxidadas pelo ar.

Nota: Nos compostos iônicos o número relativo de íons positivos e negativos é tal que a soma de suas cargas elétricas é zero.

APÊNDICE 7

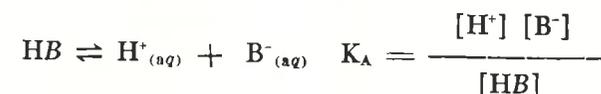
SOLUBILIDADE EM ÁGUA DE ALGUNS COMPOSTOS INORGÂNICOS MAIS COMUNS

ESTE ÂNIONS	FORMAM COMPOSTOS SOLÚVEIS (solubilidade maior do que 0,1 M)	FORMAM COMPOSTOS (solubilidade menor do que 0,1 M)
ÂNIONS	COM ÊSTES CÁTIONS	COM ÊSTES ÂNIONS
NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ⁻² , CrO ₄ ⁻² , S ⁻² ,	nitrato acetato cloreto brometo iodeto sulfato cromato sulfeto	a maioria dos cátions a maioria dos cátions NH ₄ ⁺ , cátions das Colunas I e II
OH ⁻ , CO ₃ ⁻² , PO ₄ ⁻³ ,	hidróxido carbonato fosfato	NH ₄ ⁺ , cátions da coluna I, Ba ⁺² e Sr ⁺² da Coluna II NH ₄ ⁺ e os cátions da Coluna I, exceto Li ⁺
	FORMAM COMPOSTOS SOLÚVEIS (Solubilidade maior do que 0,1 M)	FORMAM COMPOSTOS POUCO SOLÚVEIS (Solubilidade menor do que 0,1 M)
CÁTIONS	COM ÊSTES ÂNIONS	COM ÊSTES ÂNIONS
Na ⁺ , K ⁺ , outros cátions da Coluna I, NH ₄ ⁺ H ^{+(aq)}	a maioria dos ânions a maioria dos ânions	ânions não muito comuns ânions não muito comuns

APÊNDICE 8

FORÇA RELATIVA DOS ÁCIDOS. EM SOLUÇÕES AQUOSAS À TEMPERATURA AMBIENTE.

Todos os íons estão hidratados.



ÁCIDO	FORÇA	REAÇÃO	
ácido perclórico	Muito forte	HClO → H ⁺ + ClO ₄ ⁻	
ácido iodídrico	↓	HBr → H ⁺ + Br ⁻	muito grande
ácido bromídrico	↓	HI → H ⁺ + I ⁻	muito grande
ácido clorídrico	↓	HCl → H ⁺ + Cl ⁻	muito grande
ácido nítrico	↓	HNO ₃ → H ⁺ + NO ₃ ⁻	muito grande
ácido sulfúrico	Muito forte	H ₂ SO ₄ → H ⁺ + HSO ₄ ⁻	grande
ácido oxálico	↓	HOOC-COOH → H ⁺ + HOOC-COO ⁻	5,4 × 10 ⁻²
ácido sulfuroso (SO ₂ + H ₂ O)	↓	H ₂ SO ₃ → H ⁺ + HSO ₃ ⁻	1,7 × 10 ⁻²
ion hidrogenossulfato	forte	HSO ₄ ⁻ → H ⁺ + SO ₄ ⁻²	1,3 × 10 ⁻³
ácido fosfórico	↓	H ₃ PO ₄ → H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	7,1 × 10 ⁻³
ion férrico	↓	Fe(H ₂ O) ₆ ⁺³ → H ⁺ + Fe(H ₂ O) ₅ (OH) ⁺²	6,0 × 10 ⁻³
telureto de hidrogênio	↓	H ₂ Te → H ⁺ + HTe ⁻	2,3 × 10 ⁻³
ácido fluorídrico	fraco	HF → H ⁺ + F ⁻	6,7 × 10 ⁻⁴
ácido nitroso	↓	HNO ₂ → H ⁺ + NO ₂ ⁻	5,1 × 10 ⁻⁴
seleneto de hidrogênio	↓	H ₂ Se → H ⁺ + HSe ⁻	1,7 × 10 ⁻⁴
ion crômico	↓	Cr(H ₂ O) ₆ ⁺³ → H ⁺ + Cr(H ₂ O) ₅ (OH) ⁺²	1,5 × 10 ⁻⁴
ácido benzóico	↓	C ₆ H ₅ COOH → H ⁺ + C ₆ H ₅ COO ⁻	6,6 × 10 ⁻⁵
ion hidrogenoxalato	↓	HOOC-COO ⁻ → H ⁺ + OOC-COO ⁻²	5,4 × 10 ⁻⁵
ácido acético	fraco	CH ₃ COOH → H ⁺ + CH ₃ COO ⁻	1,8 × 10 ⁻⁵
ion alumínio	↓	Al(H ₂ O) ₆ ⁺³ → H ⁺ + Al(H ₂ O) ₅ (OH) ⁺²	1,4 × 10 ⁻⁵
ácido carbônico (CO ₂ + H ₂ O)	↓	H ₂ CO ₃ → H ⁺ + HCO ₃ ⁻	4,4 × 10 ⁻⁷
sulfeto de hidrogênio	↓	H ₂ S → H ⁺ + HS ⁻	1,0 × 10 ⁻⁷
ion dihidrogenofosfato	↓	H ₂ PO ₄ ⁻ → H ⁺ + HPO ₄ ⁻²	6,3 × 10 ⁻⁸
ion hidrogenossulfito	↓	HSO ₃ ⁻ → H ⁺ + SO ₃ ⁻²	6,2 × 10 ⁻⁸
ion amônio	↓	NH ₄ ⁺ → H ⁺ + NH ₃	5,7 × 10 ⁻¹⁰
ion hidrogenocarbonato	↓	HCO ₃ ⁻ → H ⁺ + CO ₃ ⁻²	4,7 × 10 ⁻¹¹
ion hidrogenotelureto	↓	HTe ⁻ → H ⁺ + Te ⁻²	1,0 × 10 ⁻⁵
peróxido de hidrogênio	muito fraco	H ₂ O ₂ → H ⁺ + HO ₂ ⁻	2,4 × 10 ⁻¹²
ion monohidrogeno fosfato	↓	HPO ₄ ⁻² → H ⁺ + PO ₄ ⁻³	4,4 × 10 ⁻¹³
ion hidrogenossulfeto	↓	HS ⁻ → H ⁺ + S ⁻²	1,3 × 10 ⁻¹³
gua	↓	H ₂ O → H ⁺ + OH ⁻ [H ⁺][OH ⁻] =	1,0 × 10 ⁻¹⁴
ion hidróxido	↓	OH ⁻ → H ⁺ + O ⁻²	< 10 ⁻³⁶
amônia	muito fraco	NH ₃ → H ⁺ + NH ₂ ⁻	muito pequena

APÊNDICE 9

POTENCIAIS NORMAIS DE OXIDAÇÃO PARA ALGUMAS SEMI-REAÇÕES.

Concentrações iônicas 1 M EM Água a 25°C.

Todos íons estão hidratados.

Semi-Reação		E° (volts)	Semi-Reação	
Agentes redutores muito fortes	$\text{Li} \rightarrow e^- + \text{Li}^+$	3.00	Agentes oxidantes muito fracos	
	$\text{Rb} \rightarrow e^- + \text{Rb}^+$	-2.92		
	$\text{K} \rightarrow e^- + \text{K}^+$	2.92		
	$\text{Cs} \rightarrow e^- + \text{Cs}^+$	2.92		
	$\text{Ba} \rightarrow 2e^- + \text{Ba}^{+2}$	2.90		
	$\text{Sr} \rightarrow 2e^- + \text{Sr}^{+2}$	2.89		
	$\text{Ca} \rightarrow 2e^- + \text{Ca}^{+2}$	2.87		
	$\text{Na} \rightarrow e^- + \text{Na}^+$	2.71		
	$\text{Mg} \rightarrow 2e^- + \text{Mg}^{+2}$	2.37		
	$\text{Al} \rightarrow 3e^- + \text{Al}^{+3}$	1.66		
	$\text{Mn} \rightarrow 2e^- + \text{Mn}^{+2}$	1.18		
	$\text{H}_2(g) + 2\text{OH}^- \rightarrow 2e^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.83		
	$\text{Zn} \rightarrow 2e^- + \text{Zn}^{+2}$	0.76		
	$\text{Cr} \rightarrow 3e^- + \text{Cr}^{+3}$	0.74		
	$\text{H}_2\text{Te} \rightarrow 2e^- + \text{Te} + 2\text{H}^+$	0.72		
	$2\text{Ag} + \text{S}^{2-} \rightarrow 2e^- + \text{Ag}_2\text{S}$	0.69		
	$\text{Fe} \rightarrow 2e^- + \text{Fe}^{+2}$	0.44		
	$\text{H}_2(g) \rightarrow 2e^- + 2\text{H}^+ (10^{-7} M)$	0.414		
	$\text{Cr}^{+2} \rightarrow e^- + \text{Cr}^{+3}$	0.41		
	$\text{H}_2\text{Se} \rightarrow 2e^- + \text{Se} + 2\text{H}^+$	0.40		
	$\text{Co} \rightarrow 2e^- + \text{Co}^{+2}$	0.28		
	$\text{Ni} \rightarrow 2e^- + \text{Ni}^{+2}$	0.25		
	$\text{Sn} \rightarrow 2e^- + \text{Sn}^{+2}$	0.14		
	$\text{Pb} \rightarrow 2e^- + \text{Pb}^{+2}$	0.13		
	$\text{H}_2(g) \rightarrow 2e^- + 2\text{H}^+$	0.00		
	$\text{H}_2\text{S}(g) \rightarrow 2e^- + \text{S} + 2\text{H}^+$	-0.14		
	$\text{Sn}^{+2} \rightarrow 2e^- + \text{Sn}^{+4}$	-0.15		
	$\text{Cu}^+ \rightarrow e^- + \text{Cu}^{+2}$	-0.15		
	$\text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-0.17		
	$\text{Cu} \rightarrow 2e^- + \text{Cu}^{+2}$	-0.34		
	$\text{Cu} \rightarrow e^- + \text{Cu}^+$	-0.52		
	$2\text{I}^- \rightarrow 2e^- + \text{I}_2$	-0.53		
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2e^- + \text{O}_2(g) + 2\text{H}^+$	-0.68		
	$\text{Fe}^{+2} \rightarrow e^- + \text{Fe}^{+3}$	-0.77		
	$\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow e^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	-0.78		
	$\text{Hg}(l) \rightarrow 2e^- + \text{Hg}^{+2}$	-0.78		
	$\text{Hg}(l) \rightarrow e^- + \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{+2}$	-0.79		
	$\text{Ag} \rightarrow e^- + \text{Ag}^+$	-0.80		
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ (10^{-7} M)$	-0.815		
	$\text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3e^- + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	-0.96		
	$\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightarrow 3e^- + \text{AuCl}_4^-$	-1.00		
	$2\text{Br}^- \rightarrow 2e^- + \text{Br}_2(l)$	-1.06		
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+$	-1.23		
	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e^- + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	-1.28		
	$2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6e^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	-1.33		
	$2\text{Cl}^- \rightarrow 2e^- + \text{Cl}_2(g)$	-1.36		
	$\text{Au} \rightarrow 3e^- + \text{Au}^{+3}$	-1.50		
	$\text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5e^- + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	-1.52		
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2e^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	-1.77		
	$2\text{F}^- \rightarrow 2e^- + \text{F}_2(g)$	-2.87		
Agentes redutores muito fracos			Agentes oxidantes muito fortes	

Massas atômicas internacionais

Os mais recentes valores recomendados pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, 1961.

Os nomes entre parênteses referem-se a elementos radioativos; é geralmente dado o número de massa (não a massa atômica) do isótopo com meia vida mais longa.

NOME	SÍMBOLO	NÚMERO ATÔMICO	PÊSO ATÔMICO	NOME	SÍMBOLO	NÚMERO ATÔMICO	PÊSO ATÔMICO
ACTÍNIO	Ac	89	(227)	LANTÂNIO	La	57	138,9
ALUMÍNIO	Al	13	27,0	LÍTIO	Li	3	6,94
AMERÍCIO	Am	95	(243)	LUTÉCIO	Lu	71	175,0
ANTIMÔNIO	Sb	51	121,8	MAGNÉSIO	Mg	12	24,3
ARGÔNIO	Ar	18	39,9	MANGANÊS	Mn	25	54,9
ARSÊNIO	As	33	74,9	MENDELEVIO	Md	101	(256)
ASTATÍNIO	At	85	(210)	MERCÚRIO	Hg	80	200,6
BÁRIO	Ba	56	137,3	MOLIBDÊNIO	Mo	42	95,9
BERÍLIO	Be	4	9,01	NEODÍMIO	Nd	60	144,2
BERQUÉLIO	Bk	97	245	NEÔNIO	Ne	10	20,2
BISMUTO	Bi	83	209,0	NETÚNIO	Np	93	(237)
BORO	B	5	10,8	NIÓBIO	Nb	41	92,9
BROMO	Br	35	79,9	NIQUEL	Ni	28	58,7
CÁDMIO	Cd	48	112,4	NITROGÊNIO	N	7	14,01
CÁLCIO	Ca	20	40,1	ÓSMIO	Os	76	190,2
CALIFÓRNIO	Cf	98	(251)	OURO	Au	79	197,0
CARBONO	C	6	12,01	OXIGÊNIO	O	8	16,00
CÉRIO	Ce	58	140,1	PALÁDIO	Pd	46	106,4
CÉSIO	Cs	55	132,9	PLATINA	Pt	78	195,1
CHUMBO	Pb	82	207,2	PLUTÔNIO	Pu	94	(242)
CLORO	Cl	17	35,5	POLÔNIO	Po	84	210
COBALTO	Co	27	58,9	POTÁSSIO	K	19	39,1
COBRE	Cu	29	63,5	PRASEODÍMIO	Pr	59	140,9
CRÍPTÔNIO	Kr	36	83,8	PRATA	Ag	47	107,9
CROMO	Cr	24	52,0	PROMÉCIO	Pm	61	(147)
CURIO	Cm	96	(247)	PROTACTÍNIO	Pa	91	(231)
DISPRÓSIO	Dy	66	162,5	RÁDIO	Ra	88	(226)
EINSTÊNIO	Es	99	(254)	RADÔNIO	Rn	86	(222)
ENXÓFRE	S	16	32,1	RÊNIO	Re	75	186,2
ÉRBIO	Er	68	167,3	RHÓDIO	Rh	45	102,9
ESCÂNDIO	Sc	21	45,0	RUBÍDIO	Rb	37	85,5
ESTANHO	Sn	50	118,7	RUTÊNIO	Ru	44	101,1
ESTRÔNCIO	Sr	38	87,6	SAMÁRIO	Sm	62	150,4
EURÓPIO	Eu	63	152,0	SELÊNIO	Se	34	79,0
FÉRMIO	Fm	100	(253)	SILÍCIO	Si	14	28,1
FERRO	Fe	26	55,8	SÓDIO	Na	11	23,0
FLÚOR	F	9	19,0	TÁLIO	Tl	81	204,4
FÓSFORO	P	15	31,0	TANTALO	Ta	73	180,9
FRÂNCIO	Fr	87	(223)	TECNÉCIO	Tc	43	(99)
GADOLÍNIO	Gd	64	157,3	TELÚRIO	Te	52	127,6
GÁLIO	Ga	31	69,7	TÉRBIO	Tb	65	158,9
GERMÂNIO	Ge	32	72,6	TITÂNIO	Ti	22	47,9
HÁFNIO	Hf	72	178,5	TÓRIO	Th	90	232,0
HÉLIO	He	2	4,00	TÚLIO	Tm	69	168,9
HIDROGÊNIO	H	1	1,008	TUNGSTÊNIO	W	74	183,9
HÓLMIO	Ho	67	164,9	URÂNIO	U	92	238,0
ÍNDIO	In	49	114,8	VANÁDIO	V	23	50,9
IÓDO	I	53	126,9	XENÔNIO	Xe	54	131,3
IRÍDIO	Ir	77	192,2	ZINCO	Zn	30	65,4
ITÉRBIO	Yb	70	173,0	ZIRCÔNIO	Zr	40	91,2
ÍTRIO	Y	39	88,9				