



Fundação Brasileira
para o Desenvolvimento
do Ensino de Ciências

guia do professor

de **QUÍMICA**

vol. II

QUÍMICA, UMA CIÊNCIA EXPERIMENTAL



EDART-SÃO PAULO



EDART-SÃO PAULO

Fundação Brasileira
para o Desenvolvimento
do Ensino de Ciências



GUIA



DO PROFESSOR

DE QUÍMICA

**QUÍMICA, UMA CIÊNCIA EXPERIMENTAL
VOL. II**

**direção editorial
de Washington Helou**

**gerência editorial
de Antonio Orzari**

FICHA CATALOGráfICA

[Preparada pelo Centro de Catalogação-na-fonte,
Câmara Brasileira do Livro, SP]

Chemical Education Material Study.

C446g
v.1-2

Guia do professor de química; Química, uma ciência experimental | traduzido e adaptado por Angélica Ambrogi da equipe de Professores da FUNBEC e do Centro de Treinamento de Professores de Ciências | São Paulo, EDART, Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino de Ciências, 1973.

2v. ilustr.

I. Química — Estudo e ensino. I. Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino de Ciências.
II. Título.

73-0595

17. CDD-540.07
18. -540.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Química : Estudo e ensino 540.07 540.7



**EDART-SÃO PAULO
LIVRARIA EDITORA LTDA.**

01224 - R. JAGUARIBE, 47 - CP. 4108 - SÃO PAULO (SP) - TELS. 221-4399 - 220-3962

CHEMICAL EDUCATION MATERIAL STUDY

**GUIA
DO PROFESSOR
DE QUÍMICA**

**QUÍMICA, UMA CIÊNCIA EXPERIMENTAL
VOL. II**

1973



**EDART-SÃO PAULO LIVRARIA EDITORA LTDA. e
FUNDAÇÃO BRASILEIRA PARA O DESENVOLVI-
MENTO DO ENSINO DE CIÊNCIAS.**



Traduzido e adaptado por Angélica Ambrogi, da equipe de professores da Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino de Ciências e do Centro de Treinamento para Professores de Ciências de São Paulo.



Fundação Brasileira
para o Desenvolvimento
do Ensino de Ciências

Presidente do Conselho Superior -- Prof. Marcelo de Moura Campos. *Presidente do Conselho Científico* -- Prof. Oscar Sala. *Diretoria*: Prof. Antonio de Barros Ulhôa Cintra, Prof. Jayme Arcoverde de Albuquerque Cavalcanti, Prof. José Reis, Prof. Heitor de Souza e Prof. Adolfo Ribeiro Netto. *Junta Executiva*: Prof. Antonio de Souza Teixeira Jr., Profa. Maria Julieta S. Ormastroni e Prof. Ernesto Giesbrecht. *Setor Editorial*: Profa. Desna Celoria.

Direitos cedidos à EDART - São Paulo Livraria Editora Ltda. pela FUNBEC
— Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino de Ciências.
Proibida a reprodução total ou parcial do texto e das ilustrações.

ÍNDICE

Capítulo 9.	O Equilíbrio nas Reações Químicas	352
10.	Equilíbrio de Solubilidade	398
11.	Ácidos e Bases em Solução Aquosa	431
12.	Reações de Oxi-Redução	480
13.	Cálculos Químicos	529
14.	Por que Acreditamos em Átomos	570
15.	Elétrons e a Tabela Periódica	615
16.	Moléculas na Fase Gasosa	659
17.	A Ligação nos Sólidos e Líquidos	710

RESUMO DOS ROTEIROS E DADOS RELACIONADOS

CAPÍTULO	DIAS NECESSÁRIOS	TOTAL DE DIAS
9	8	71
10	5	76
11	9	85
12	9	94
13	6	100
14	6	106
15	7	113
16	8	121
17	8	129

CAPÍTULO 9

O EQUILÍBRIO NAS REAÇÕES QUÍMICAS

OBJETIVO

Duas questões importantes relacionadas às reações químicas são: Com que velocidade se realizam? Até que extensão se processam num dado sentido? No Capítulo 8 discutimos a velocidade das reações. Agora, nosso principal objetivo está no conhecimento da extensão de uma dada reação.

Deve ser dada ênfase à natureza dinâmica dos equilíbrios químicos e sua relação com as velocidades de reações opostas. O Princípio de Le Chatelier é utilizado para a previsão dos efeitos de diversos fatores sobre os sistemas em equilíbrio.

Aqui, novamente, é proporcionada uma excelente oportunidade para conduzir o estudante a uma das áreas mais importantes da química. Quais os fatores que determinam o equilíbrio? Por que uma reação favorece a formação dos produtos enquanto outra favorece os reagentes? A última seção deste capítulo propõe um sistema modelo para as reações químicas, o qual indica uma tendência das reações se processarem em direção às substâncias mais estáveis, isto é, aquelas de menor energia. Embora muitos exemplos possam indicar que nem sempre isto acontece, deve haver algum outro fator que determina ou fixa o estado de equilíbrio. Este pode ser qualitativamente descrito como a desordem decorrente da temperatura.

RESUMO

ASPECTOS QUALITATIVOS

1. O equilíbrio é descrito pela constância das propriedades macroscópicas num sistema fechado (9-1.1).
2. A natureza dinâmica do equilíbrio químico é ressaltada. Nas reações em equilíbrio, os processos microscópicos continuam de forma tal a não se verificarem mudanças macroscópicas (9-1.2).
3. O estado de equilíbrio, ou seja, as concentrações relativas de reagentes e produtos, não é discernido pela equação balanceada. Essa informação deve ser obtida através de outros dados experimentais (9-1.3).
4. As condições de equilíbrio para um dado sistema químico podem ser alteradas por mudanças de temperatura ou de concentração, mas nunca por catalisadores (9-1.4).
5. Tanto a equação como a constante, nada informam sobre a velocidade com que a reação se aproxima do equilíbrio (9-1.5).
6. O Princípio de Le Chatelier (9-1.6) ajuda a prever as modificações nas condições do equilíbrio.
7. O processo Haber fornece um exemplo de reação de equilíbrio na qual o Princípio de Le Chatelier auxilia a escolha das melhores condições (9-1.7).

ASPECTOS QUANTITATIVOS

8. Uma constante é obtida dos dados experimentais e depois é generalizada à lei do equilíbrio químico (9-2, 1, 9-2.2).
9. O significado da grandeza de K e o seu uso em cálculos são dados nas Se-

ções 9-2.2 e 9-2.3 (tipo reduzido).

10. São discutidos, na Seção 9-2.4, os fatores que determinam a constante de equilíbrio para uma reação.

CONCEITOS NOVOS

1. O Princípio de Le Chatelier.
2. Lei do equilíbrio químico — expressão da constante de equilíbrio.
3. Fatores que determinam as condições de equilíbrio.
4. O equilíbrio numa reação química como um balanço dinâmico das modificações microscópicas.

DESENVOLVIMENTO

ASPECTOS QUALITATIVOS DO EQUILÍBRIO (9-1)

INTRODUÇÃO

O conceito de equilíbrio químico é introduzido lembrando a discussão das Seções 5-1.1 - 5-1.3 relativas aos equilíbrios entre várias fases. Ele é caracterizado pela ausência de modificações em processos macroscópicos resultantes do balanço entre processos opostos que ainda continuam em nível molecular.

Reconhecimento do Equilíbrio (9-1.1)

A melhor maneira é começar pela projeção do filme EQUILÍBRIO do CHEM Study. Este filme utiliza inicialmente uma analogia (muitas vezes considerada da estado estacionário) e em seguida, como exemplo químico, mostra a solubilidade do I_2 em álcool-água.

Assegure-se de que os estudantes percebam bem a sutil, porém importante, diferença entre equilíbrio e estado estacionário. (O Exercício 9-1 e os Problemas 1 e 2 podem ajudar). Dê também outras analogias a fim de frisar bem esses conhecimentos.

Dois pontos pedagógicos devem ser mencionados aqui. Primeiro, ao descrever o andamento da reação até chegar ao ponto em que "não há mudanças macroscópicas", acentue que isso significa não haver mudança observável. Assim evitar-se-á confusão sobre o fato de não ocorrerem mudanças, embora a reação continue em ambas as direções. Elucide melhor a questão através da distinção entre fatos experimentais (ausência de modificações observáveis) e interpretação (as reações continuam ocorrendo). Não temos provas diretas dessa segunda afirmativa, pois qualquer experiência planejada para determinar as modificações funcionará somente nos sistemas que ainda não atingiram o equilíbrio! Acreditamos que as reações continuem (não observado) no equilíbrio porque essa idéia é consistente com muitos dados, como por exemplo as mudanças que ocorrem no valor de K e nossa experiência com a teoria cinética. O segundo ponto a ser mencionado é que no Livro-Texto e no filme foram considerados somente um pequeno número de propriedades para cada sistema — a cor do $NO_2-N_2O_4$ gasoso, a cor da solução de I_2 , além da pressão e cor do bromo gasoso. Mas, no equilíbrio, todas as propriedades se tornam constantes. Usamos a mudança de cor para demonstração, mas a reação $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (Livro-Texto, Figura 9-2) mostra um outro tipo. Em todas as reações, pelos menos em princípio, qualquer propriedade pode ser usada.

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Aula	Trabalho de classe	Ex.	Fáceis	Médios	Difíceis	Tópicos
Rever Seqs. 5-1.1 a 5-1.3 S 9-1/9-1.2 (págs. 229-234)	1	Discussão Demonstração NO ₂ -N ₂ O ₄	1	1*, 3-6	2		Reconhecimento e Aspectos Dinâmicos do Equilíbrio
S 9-1.3/9-1.6 (págs. 234-237)	2	Discussão Filme EQUILÍBRIO	2	8, 10	7, 9, 11, 12	13-16	O Princípio de Le Chatelier
Exp. 15	3	Demonstração do sistema FeSCN ⁺ 2 Início da Exp. 15					
Exp. 15	4	Término da Exp.					
S 9-1.7/9-2.1 (págs. 237-239)	5	Discussão da Exp. 15 e S 9-1.7/9-2.1	3	19	17		Aplicação das Considerações de Equilíbrio
S 9-2.2 (págs. 239-242) S 9-2.3 (optativa)	6	Discussão geral de problemas	4, 5		20-22	18-23-24	Lei do Equilíbrio Químico
S 9-2.4 (págs. 242-246)	7	Discussão		25	26		Fatores que Determinam o Equilíbrio
Revisão	8	Problemas					

* Os problemas assinalados com um traço abaixo do número têm a resposta dada no Livro-Texto.

Nota: As soluções para a Exp. 16 devem ser preparadas com alguns dias de antecedência.

Escolhemos a mais conveniente para a experimentação.

As medidas de radioatividade do filme EQUILÍBRIO constituem um exemplo. Quando foi adicionado o iôdo radioativo, os cristais I₂ e a solução estavam em equilíbrio (indicado pela cor). É claro que, naquele instante, o balanço foi destruído. O I₂ radioativo não estava distribuído em suas proporções de equilíbrio. Em seguida, por meio de um contador Geiger, "observamos" a mudança na distribuição. Contudo, o fato é que observamos modificações num sistema ainda não equilíbrio e, a partir desse comportamento, tiramos conclusões lógicas sobre o equilíbrio de solubilidade do iôdo normal (não-radioativo).

Como segundo exemplo, considere o caso freqüentemente citado (e demonstrado) de um cristal suspenso numa solução saturada do mesmo material. Observa-se que sua forma se modifica, principalmente se tiver arestas irregulares. Isto ocorre porque não existia equilíbrio. Os cristais pequenos se dissolvem e os grandes crescem devido ao fato de os cristais pequenos se dissolverem mais depressa. O mesmo é verdadeiro para aqueles de faces irregulares — eles se dissolvem mais depressa do que os de faces perfeitas. No equilíbrio NÃO ocorrem modificações macroscópicas.

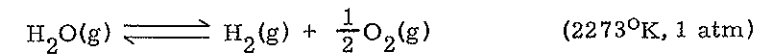
A Natureza Dinâmica do Equilíbrio (9-1.2)

A natureza dinâmica dos processos de equilíbrio é verificada pela demonstração com os bulbos contendo NO₂-N₂O₄. Com esta experiência, através de uma simples observação de mudança de cor, demonstra-se que as reações químicas de equilíbrio envolvem processos microscópicos continuamente ocorrendo, mas em um balanço tal que não resultem modificações macroscópicas. Apesar de existir uma boa descrição no Livro-Texto, a experiência visual grava muito mais.

O Estado de Equilíbrio (9-1.3)

Faça os estudantes se compenetrarem de que a equação de uma reação química não dá informação alguma sobre a concentração dos produtos e reagentes no equilíbrio. Esses valores devem ser determinados experimentalmente. O "estado de equilíbrio" para um dado sistema consiste nas concentrações proporcionais dos produtos e reagentes presentes no equilíbrio.

Para demonstrar que o estado final de equilíbrio independe da direção escolhida para atingí-lo, use os valores dados para a seguinte reação



A obtenção do mesmo "estado de equilíbrio" a partir de qualquer direção é um importante teste experimental para o reconhecimento dos equilíbrios.

Alteração do Estado de Equilíbrio (9-1.4)

As mudanças de temperatura, concentração e pressão alteram as condições de equilíbrio. Qualquer fator que afete a velocidade de uma das reações envolvidas deve afetar as condições que prevalecem no equilíbrio.

Os catalisadores afetam igualmente as velocidades de ambas as reações (isto é, da esquerda para a direita e vice versa) e, conseqüentemente, não alteram o estado de equilíbrio. O porque desse fato é dado em uma das seções da Discussão dos Princípios Fundamentais.

A reação



utilizada na Experiência 15, possibilita a determinação de uma constante de equilíbrio. Introduza-a agora para demonstrar o efeito da concentração. Mostre que novas adições de Fe^{+3} ou SCN^{-} causam o escurecimento da solução, indicando maior concentração de FeSCN^{+2} .

Demonstração 4, EQUILÍBRIO QUÍMICO,

entra aqui. Veja pág. 360 deste guia.

Exp. 15, EQUILÍBRIO QUÍMICO,

entra aqui. Veja pág. 364 deste guia.

A experiência dos bulbos com $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ pode ser lembrada neste ponto a fim de demonstrar o efeito da temperatura. É facilmente comprovado que diferentes temperaturas dão origem a diferentes estados de equilíbrio (mudanças de cor).

Estabelecimento do Equilíbrio (9-1.5)

Existem muitas combinações de substâncias que parecem não reagir, embora o estado de equilíbrio favoreça grandemente os produtos. Os exemplos mais comuns estão nos materiais combustíveis (gasolina, madeira, papel) que podem permanecer inalterados durante anos em contacto com o oxigênio mas, uma vez iniciada a reação, são facilmente transformados nos produtos. Até então o equilíbrio não havia sido atingido, visto a velocidade da reação ser extremamente lenta e depender de alguém fornecer a energia de ativação através de um fósforo, por exemplo. Muitas reações entre sólidos atingem o equilíbrio com velocidades extremamente lentas.

Filme, EQUILÍBRIO,

entra aqui. Veja sumário na pág. 370.

Como Prever Novas Concentrações de Equilíbrio:

O Princípio de Le Chatelier (9-1.6)

Antes de iniciar a explicação sobre o Princípio de Le Chatelier, lembre aos estudantes o modelo dinâmico do equilíbrio. Acentue que, devido à diferença entre as energias de ativação para as duas reações em equilíbrio, o número de moléculas dos reagentes e dos produtos presentes é diferente.

Agora podem ser iniciadas discussões sobre a consequência de vá-

rias "perturbações" no sistema. Vamos estudá-las em termos de fatores crecentes. Argumentos semelhantes (porém inversos) serão apresentados para decréscimos.

Concentração. Este tipo de mudança aumenta inicialmente o número de uma espécie de moléculas. Com isso, essa espécie participa de maior número de colisões e a reação que a envolve torna-se mais veloz. Esse fato leva a uma maior concentração dos reagentes da reação inversa, e assim por diante. Como consequência, as concentrações de todas as espécies presentes sofrem modificações. O mesmo efeito é obtido pelo aumento da pressão parcial de uma espécie gasosa.

Pressão. (Praticamente, esta discussão se aplica somente aos gases.) O efeito é bastante semelhante ao da mudança de concentração. Pressões mais elevadas dão origem a maior número de moléculas por centímetro cúbico. As reações que envolvem várias espécies gasosas são ainda mais afetadas por essa modificação visto haver maior número de termos na equação da velocidade. A reação produzirá mais espécies de moléculas que participam na reação inversa. Isto conduz a uma mudança na velocidade da reação inversa, chegando-se a um novo estado de equilíbrio onde é favorecida a formação de moléculas com maior número de átomos. Se a reação ocorrer sem alteração no número total de moléculas, não haverá mudança no equilíbrio. Todos esses efeitos estão resumidos na seguinte proposição: uma modificação aplicada a um sistema em equilíbrio faz com que este se desloque no sentido de contrabalançar a modificação imposta.

Temperatura. A elevação de temperatura aumenta a energia cinética de todas as moléculas presentes, mas aquelas que participam da reação absorvendo energia reagirão mais rapidamente. Isso provocará um aumento na concentração dos reagentes da reação inversa, o que a acelerará. Será, pois, atingido um novo estado de equilíbrio, no qual os produtos da reação que absorve energia terão sua concentração aumentada.

Aplicação dos Princípios de Equilíbrio:

O Processo Haber (9-1.7)

Este exemplo dá a oportunidade de se prever o efeito de vários fatores sobre as condições de equilíbrio de um processo industrial bem conhecido. É um excelente exemplo da importância da velocidade de uma reação. Um aumento de temperatura faz com que haja menor quantidade do produto mas, a menos que a temperatura seja alta, não se observa reação em extensão apreciável. (A velocidade é muito lenta para que a reação seja economicamente útil.) Um aumento de pressão favorece o rendimento do produto, porém o custo de equipamentos de alta pressão põe um limite a esse fator. A solução econômica está na remoção do produto da reação (NH_3) e na reciclagem de N_2 e H_2 que não reagiram.

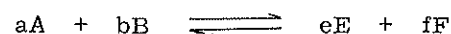
ASPECTOS QUANTITATIVOS DO EQUILÍBRIO (9-2)

A Constante de Equilíbrio (9-2.1)

A experiência 15 e os valores dados nesta seção sobre o equilíbrio $2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ devem conduzir os estudantes a encontrarem a relação entre as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio. A grande vantagem desta abordagem está na oportunidade de os melhores estudantes descobrirem a relação por si mesmos, em vez desta lhes ser imposta.

A Lei do Equilíbrio Químico (9-2.2)

Use a relação descoberta na Experiência 15 e Seq. 9-2.1 para desenvolver a lei do equilíbrio químico. Dada a reação



temos, no equilíbrio,

$$\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} = K = \text{uma constante}$$

Os colchetes usados na expressão acima indicam que a concentração das substâncias está expressa em moles/litro. Represente sempre desta maneira.

Na determinação do valor de K para uma dada reação é omitida a concentração de qualquer substância sólida participante, visto que sua concentração é fixada pela densidade e estrutura cristalina, sendo pois uma constante para a reação em questão. Nas reações que envolvem água como um dos reagentes ou produtos (e efetuadas em meio aquoso), a concentração dessa substância pode ser desprezada na expressão de equilíbrio, uma vez que apenas uma fração mínima da água presente será um dos participantes. Sua concentração não se modifica, pois. Veja a Tabela 11-I deste Guia, onde é praticamente uma constante. Essa aproximação é mais correta para soluções diluídas. Naturalmente tais "omissões" são convencionais e significam que os termos invariáveis ainda estão presentes, porém fazendo parte da própria constante.

Os estudantes devem ficar bem convencidos de que um valor de K bastante grande indica um favorecimento dos produtos — ou seja, a mistura em equilíbrio é constituída principalmente de produtos. Naturalmente, o contrário também deve ser considerado — um pequeno valor de K significa que os reagentes são favorecidos.

Use alguns exemplos simples para demonstrar que um valor de K maior do que a unidade indica que os produtos estão em excesso e vice-versa. Escolha, em primeiro lugar, exemplos onde os coeficientes da equação balanceada tenham todos o valor um. Depois, gradualmente, dê outros mais complexos. Selecione reações para as quais K se afasta da unidade, por exemplo, fora dos limites 0,01-100. Para as reações mais complexas não é fácil perceber a relação entre esses valores de K e as concentrações dos reagentes e produtos; isso irá depender da reação escolhida.

Os alunos devem iniciar os cálculos que envolvem as constantes de equilíbrio, observando cuidadosamente quais informações são necessárias e quais estão disponíveis. O primeiro passo, na maioria dos casos, consiste em se escrever a expressão da constante do equilíbrio para a reação considerada. Neste ponto, devem ser tabelados os valores experimentais relacionados à reação ou seja, as concentrações iniciais e finais dos reagentes e produtos.

Os estudantes mais capazes devem ser estimulados a examinarem o raciocínio aplicado ao exemplo do Livro-Texto, com a finalidade de saber quando podem obter boas respostas por aproximação, sem o emprego da fórmula quadrática. Esses cálculos levam a uma outra área na qual o professor pode acentuar a importância de uma análise cuidadosa e de um bom entendimento do problema, em vez da aplicação rotineira de uma expressão formal.

A Lei do Equilíbrio Químico Deduzida das Velocidades de Reações Opostas (9-2.3)
(tipo reduzido)Os Fatores que Determinam o Equilíbrio (9-2.4)

A analogia das "bolas de golfe" descrita nesta seção é uma tentativa para dar aos alunos discernimento sobre os fatores que determinam o equilíbrio. Já discutimos os fatores que podem alterar as condições de um dado equilíbrio. Estamos agora interessados em possíveis explicações para o fato de algumas reações se processarem no sentido de formarem os produtos, enquanto que outras se deslocam para os reagentes.

A analogia aqui empregada sugere que toda reação exotérmica se realize com perda de energia, o que está de acordo com o nosso conhecimento de muitas reações. Implica, ainda, em que os processos exotérmicos não possam ser reversíveis, o que nem sempre é verdadeiro. Mais ainda, alguns processos endotérmicos ocorrem espontaneamente. Nosso primeiro modelo não fornece uma explicação para esses fenômenos.

É claro que o equilíbrio deve ser fixado por algum outro fator (entropia) além do mínimo de energia. A entropia é a expressão da desordem causada pela temperatura e é tratada na Discussão dos Princípios Fundamentais deste capítulo e no Cap. 5. Em qualquer instante algumas moléculas dos produtos de uma reação podem possuir energias muito elevadas e reagirem formando as substâncias originais.

Você deve acentuar esse importante aspecto da questão. Mesmo numa reação espontânea, altamente exotérmica, onde a maioria das moléculas dos produtos tem pequena energia potencial comparada à dos reagentes, algumas moléculas dos produtos terão energia térmica (desordem) suficiente para fazer com que a reação inversa ocorra. À altas temperaturas, a diferença de energia entre reagentes e produtos vai se tornando cada vez menos significativa, visto haver muita "desordem" devido à agitação térmica. Você talvez queira chamar a atenção para uma breve discussão, existente no final deste capítulo, sobre algumas das implicações derivadas do conceito acima.

DEMONSTRAÇÃO 4 - EQUILÍBRIO QUÍMICO

OBJETIVO. Introduzir, de maneira qualitativa, a reação que será usada na Exp. 15 para determinar a constante de equilíbrio. Essa reação é discutida também no Livro-Texto, seq. 9-1.4.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO. As quantidades dependerão do número de alunos e do tamanho do laboratório. Se houver um retroprojetor disponível, pode-se usar pequenas quantidades e projetar a demonstração. Para uma classe pequena, as quantidades abaixo são suficientes.

25 ml de KSCN 0,002 M (0,19 g KSCN/litro)	cristais de Na ₂ HPO ₄
0,5 ml de Fe(NO ₃) ₃ 0,2 M	1 béquer de 100 ml
[80 g Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O/litro]	4 tubos de ensaio de 18 x 150 mm
pequena quantidade de solução de KNO ₃	1 bastão de vidro
cristais de KSCN	

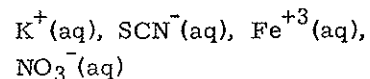
DURAÇÃO. Dependerá da discussão prévia e dos comentários surgidos durante a demonstração. Em média gasta-se de 15 a 20 minutos.

PROCEDIMENTO

1. Coloque em um béquer pequeno, 25 ml de KSCN 0,002 M e 25 ml de água. Tenha à disposição um frasco conta-gôtas contendo solução de Fe(NO₃)₃. Dê aos alunos os nomes dos reagentes.
2. Goteje três ou quatro gotas de Fe(NO₃)₃ no béquer e agite.
3. Tenha pronta a solução de KNO₃.

QUESTÕES E DISCUSSÃO

Quais íons estão presentes (antes da mistura)?



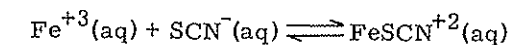
Qual uma possível explicação para a mudança de cor?

Mudanças de cor usualmente indicam uma reação química. Nesta reação, K⁺ poderia combinar-se com NO₃⁻ e Fe⁺³ com SCN⁻.

Há evidência de que a cor seja devida ao KNO₃?

Os alunos talvez já tenham usado K⁺(aq) e NO₃⁻(aq) na Exp. 11, mas é aconselhável mostrar uma solução dessa substância.

Conclusão: A cor deve provir de uma combinação entre Fe⁺³(aq) e SCN⁻(aq). Investigações mostraram que a reação é



(Acentue a conservação das cargas.) Note que o FeSCN⁺²(aq) é o íon tiocianoferrato III hidratado.

Qual o efeito desta adição sobre a concentração do SCN⁻(aq)?

[SCN⁻(aq)] aumenta.

(Esta é uma boa oportunidade para lembrar aos alunos que os colchetes significam "concentração", usualmente expressa em moles/litro.)

Que conclusão podemos tirar da intensificação da cor?

Deve ter se formado maior quantidade de FeSCN⁺²(aq).

Como pode isso ter ocorrido se não foi adicionada maior quantidade de ... Fe⁺³(aq)?

Havia Fe⁺³(aq) sem reagir. [De fato, as concentrações de SCN⁻(aq) e Fe⁺³(aq) eram quase iguais, havendo um pequeno excesso de Fe⁺³(aq). Não calcule essas concentrações ou dê a resposta "correta" aos alunos. Apenas aceite a explicação sugerida.]

5. Adicione ao terceiro tubo três gotas de Fe(NO₃)₃ 0,2 M.

Qual a influência desta adição sobre a concentração do Fe⁺³(aq)?

A concentração do Fe⁺³(aq) aumenta.

Que conclusão podemos tirar da intensificação da cor?

Formou-se mais FeSCN⁺²(aq).

Como pode ter isso ocorrido se não foi adicionada maior quantidade de SCN⁻(aq)?

Havia certa quantidade de SCN⁻(aq) que não reagira. Você provavelmente

te terá que dar esta resposta, pois os alunos estarão pensando que se havia excesso de $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ presente é porque todo o $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$ reagira. Acentue agora que foram adicionadas quantidades aproximadamente iguais dos dois íons. Pergunte como poderia ter se intensificado a cor devida ao $\text{FeSCN}^{+2}(\text{aq})$ a menos que houvesse $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$ presente. Faça uma hipótese: certa quantidade de cada espécie química — produtos e reagentes — está presente no equilíbrio.

6. Adicione ao quarto tubo, aos poucos, alguns cristais de Na_2HPO_4 , agitando logo após cada adição.

Como poderia ser explicada a redução da cor?

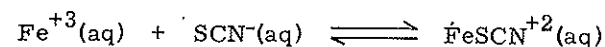
Por meio de uma reação com $\text{FeSCN}^{+2}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ ou $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$.

Quais íons foram (e estão sendo adicionados e, considerando suas cargas, com quais dos íons acima teriam reagido)?

O Na^{+} poderia reagir com $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$; o $\text{HPO}_4^{-2}(\text{aq})$ com $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ ou com $\text{FeSCN}^{+2}(\text{aq})$.

Os alunos não dispõem de informações suficientes, mas podem ser alertados para o fato de o NaSCN estar presente sob forma de $\text{Na}^{+}(\text{aq})$ e $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$. Assim, podem concluir que isso não afetará a cor. Deve-se também informá-los que $\text{HPO}_4^{-2}(\text{aq})$ e $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ formam um íon incolor $\text{FeHPO}_4^{+}(\text{aq})$. Agora, a partir desses dados, eles podem concluir que a formação de $\text{FeHPO}_4^{+}(\text{aq})$ explica a perda de coloração, uma vez que a diminuição da concentração de $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ causará a diminuição da quantidade de $\text{FeSCN}^{+2}(\text{aq})$.

A equação da reação pode ser escrita e examinadas as implicações do Princípio de Le Chatelier.



Finalmente, discuta a finalidade da Exp. 15 e faça com que os alunos preparem uma folha para os dados e cálculos da experiência.

O Guia de Laboratório trata sobre a relação entre a altura e a concentração (na página 411). É melhor demonstrar essa relação antes de utilizá-la. O emprego do FeSCN^{+2} para essa finalidade não é inteiramente satisfatório porque uma diluição ao dobro do volume acarreta um deslocamento do equilíbrio com consequente modificação na cor e intensidade. Para evitar esse inconveniente e fazer com que os alunos trabalhem com materiais mais familiares, faça a experiência com chá, por exemplo. Tome dois tubos de ensaio e coloque chá até aproximadamente 3 cm de altura. Dilua a amostra de um dos tubos com igual volume de água, isto é, reduza a concentração à metade, dobrando sua altura. Em seguida, envolva os tubos com

papel branco e faça com que os alunos os examinem, olhando de cima para baixo, com iluminação adequada. As cores se mostrarão iguais. A intensidade da cor depende diretamente tanto da concentração da solução como da altura da coluna.

$$\text{côr} = kc_1d_1$$

Se ambas as cores parecem ser iguais, então

$$kc_1d_1 = kc_2d_2 \quad \text{ou} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{d_2}{d_1}$$

EXPERIÊNCIA 15 - EQUILÍBRIO QUÍMICO

OBJETIVO. Determinar experimentalmente uma constante de equilíbrio, a fim de introduzir o conceito de constante de equilíbrio e ilustrar um aspecto importante da "procura de regularidades".

DISCUSSÃO PRELIMINAR. A Demonstração 4 é a discussão preliminar para esta experiência. Discuta as sugestões de laboratório 5 e 6.

OCASIÃO OPORTUNA. Esta experiência deve ser dada no Capítulo 9, após o tratamento qualitativo do equilíbrio e antes de discutir as constantes. Deve preceder o estudo da Seq. 9-2.1, pois aí já se faz referência aos cálculos da experiência. A Demonstração 4 deve precedê-la.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU POR PAR)

25 ml de KSCN 0,002 M (0,19 g/litro) (veja sugestão 1)	cilindro graduado de 25 ml (convém ter também um cilindro graduado de 10 ml ou uma pipeta de 5 ml)
15 ml de Fe(NO ₃) ₃ 0,2 M acidulado (81 g de Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + 40 ml de HNO ₃ conc./litro) (veja sugestão 2)	béquer de 250 ml
40 ml de HNO ₃ conc./litro (veja sugestão 2)	fonte de luz difusa ou papel branco (veja sugestão 4)
água destilada	régua
5 tubos de ensaio (veja sugestão 3)	conta-gôtas

DURAÇÃO. É necessário um período de 45-50 minutos. A experiência deve ser feita em um único dia, pois a cor tende a esmaecer depois de algum tempo.

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÕES DE LABORATÓRIO.

1. Dispondo-se de pipetas de 5 ml, cada aluno pode receber 25-30 ml da solução de KSCN do frasco geral e colocar porções de 5 ml em seus tubos de ensaio. Se forem empregados cilindros graduados, é conveniente que a solução esteja distribuída em diversos frascos, para que os alunos não necessitem esperar sua vez por longo tempo.
2. Frascos de plástico flexível são convenientes para guardar a solução de Fe(NO₃)₃. Você provavelmente ganhará tempo, apenas descrevendo o processo de diluição do Fe(NO₃)₃ mas deve assegurar-se de que a explicação seja bem compreendida. O uso de um segundo cilindro graduado evita confusão na medida das porções de 5 ml das diferentes soluções. Peça aos alunos para anotarem a concentração inicial do íon SCN⁻.
3. Tubos de fundo chato (comumente usados em biologia) são ideais para a comparação de cores, pois evitam os erros devidos à curvatura e às irregularidades. Se não forem disponíveis, use os tubos de menor diâmetro que possam conter 10 ml. Um tubo de 13 x 100 mm irá conter exatamente esse vo-

lume, o que dificultará a perfeita mistura dos reagentes.

4. A comparação da cor nos tubos causa dificuldade a alguns alunos. O fundo de papel branco precisa ser bem iluminado. Se possível, utilize uma fonte de luz difusa. Uma caixa de luz com fundo de vidro talvez seja encontrada no comércio ou pode ser construída colocando uma lâmpada de 150 W numa caixa de madeira coberta com um placa de vidro tratado com esmeril 100 para torná-lo fôsko.
5. Se um aluno estiver em dificuldades, estas sugestões podem ajudá-lo:
 - (a) Quando as cores parecerem muito próximas, retire um conta-gôtas cheio com a solução mais escura e volte então a solução ao tubo, gota a gota, até que as cores sejam comparáveis.
 - (b) Mantenha os tubos bem próximos um do outro e feche seus olhos entre duas observações consecutivas a fim de evitar a fadiga dos mesmos.
 - (c) Alguns alunos acharão mais fácil comparar a cor com a solução mais clara, retirando solução dos outros quatro tubos. A relação é encontrada da mesma maneira que a anterior. O tubo 1 continua sendo o padrão, porque contém a concentração padrão.
6. É muito importante lembrar aos alunos o uso da notação exponencial nas anotações das concentrações e nos cálculos da experiência. Muitos precisarão receber ajuda para efetuar esses cálculos, especialmente quando envolvem concentração.

CÁLCULOS. Os alunos que usarem a notação exponencial não terão dificuldade em achar algumas relações numéricas; os demais irão necessitar de ajuda. Veja a Discussão Posterior para sugestões que podem ser úteis enquanto os cálculos estão sendo efetuados.

DADOS E TABELA DE CÁLCULOS

Coluna

- A. Concentração inicial de Fe⁺³(aq) após cada diluição.
- B. Concentração inicial de SCN⁻(aq) após cada diluição.
- C. Relação = $\frac{\text{altura no tubo padrão}}{\text{altura no tubo em análise}}$ quando os dois são comparáveis.
- D. Concentração de equilíbrio de FeSCN⁺²(aq) obtida pela multiplicação da relação (coluna C) pela concentração de equilíbrio de FeSCN⁺²(aq) no Tubo 1.
- E. Concentração de equilíbrio de Fe⁺³(aq) obtida pela subtração da concentração de equilíbrio de FeSCN⁺²(aq) (coluna D) da concentração inicial de Fe⁺³(aq) (coluna A).
- F. Concentração de equilíbrio de SCN⁻(aq) obtida pela subtração da concentração de equilíbrio de FeSCN⁺²(aq) (coluna D) da concentração inicial de SCN⁻(aq) (coluna B).

Tubo n°	A	B	C	D	E	F	Cálculos (Manual de Laboratório, pág. 413)		
	Inicial [Fe ⁺³]	Inicial [SCN ⁻]	Relação	Equil. [FeSCN ⁺²]	Equil. [Fe ⁺³]	Equil. [SCN ⁻]	(a)*	(b)	(c)
1	1 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻³	1,0	1,0 × 10 ⁻³	9,9 × 10 ⁻²	0			
2	4 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻³	0,92	9,2 × 10 ⁻⁴	3,9 × 10 ⁻²	8 × 10 ⁻⁵	2,9 × 10 ⁻⁹	0,45	290
3	1,6 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻³	0,81	8,1 × 10 ⁻⁴	1,5 × 10 ⁻²	1,9 × 10 ⁻⁴	2,3 × 10 ⁻⁹	0,064	280
4	6,4 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻³	0,66	6,6 × 10 ⁻⁴	5,7 × 10 ⁻³	3,4 × 10 ⁻⁴	1,3 × 10 ⁻⁹	0,011	340
5	2,6 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻³	0,46	4,6 × 10 ⁻⁴	2,1 × 10 ⁻³	5,4 × 10 ⁻⁴	5,2 × 10 ⁻¹⁰	0,0025	410

* Veja outras possibilidades de cálculo na pág. 369 deste Guia.

Relação aproximada 5,4 170 1,5
(maior/menor)

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".

Resposta: A combinação mais constante é

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

Se os alunos tentarem todas as demais possíveis combinações, irãõ, é claro, encontrar que a recíproca da expressão acima é "igualmente" constante.

2. Enuncie com palavras essa expressão, usando os termos "reagentes" e "produtos".

Resposta: A concentração de equilíbrio da substância formada, dividida pelo produto das concentrações de equilíbrio dos reagentes, dá um valor constante. Ou, como a essa altura os alunos já estão lendo o texto, podem dizer o produto das concentrações das substâncias formadas como também o produto das concentrações dos reagentes, embora no caso presente se tenha formado uma única substância.

3. Dê uma explicação possível sobre a razão de ser dessa relação.

Resposta: Espera-se que os alunos interpretem o significado dessa questão como: "Por que a divisão das concentrações dos produtos pelas concentrações dos reagentes dá uma constante? A velocidade de cada uma das reações (para a direita e para a esquerda) depende da concentração de seus reagentes; assim, no equilíbrio, quando as velocidades das reações opostas tornam-se iguais, a divisão [produtos] por [reagentes] dá uma constante.

DISCUSSÃO POSTERIOR. Se os alunos fizeram os cálculos indicados para as várias relações sugeridas, não devem encontrar dificuldades em concluir que uma das relações é muito mais constante do que as demais, embora o método de comparação de cores não tenha sido muito preciso. Foram incluídos na tabela os valores dos seguintes cálculos:

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

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

e

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

Há, é claro, outras combinações possíveis.

Os dados de cada aluno mostrarão certa variação, o que pode causar uma certa desconfiança no conceito de equilíbrio. Damos três maneiras de tornar a situação.

- (1) Peça que calculem as razões entre os maiores e os menores valores encontrados para cada expressão. Usualmente obtêm valores tais como (a) ~5, (b) ~200 e (c) ~1. Evidentemente a expressão (c) é a mais próxima de uma constante.
- (2) Mostre aos alunos a Figura 9-1, como um exemplo de dados obtidos. Relembre-os que cada um executou apenas uma medida e assim pode ter obtido um valor que difere da tendência central.
- (3) Construa um gráfico correspondente ao da Figura 9-1 com os dados de sua própria classe. Use os valores médios de cada relação para calcular (a), (b) e (c) e assim terá resultados mais significativos, pois baseiam-se em todos os dados coletados.

As espécies químicas presentes na solução não são necessariamente as mesmas em todas as concentrações, nem o valor exato da constante de equilíbrio é conhecido. Não se preocupe se houver uma variação considerável no valor das constantes; trata-se de uma experiência para se conhecer a "ordem de grandeza" e não um resultado preciso. Já foram encontrados valores para K que variam de 100 a 700, embora os resultados obtidos com uma única classe trabalhando em idênticas condições não difiram tanto entre si.

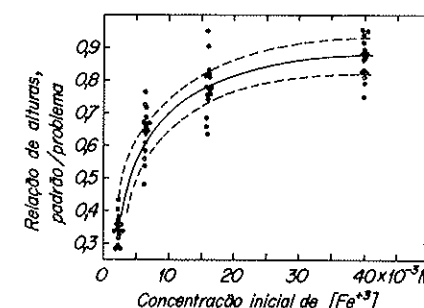


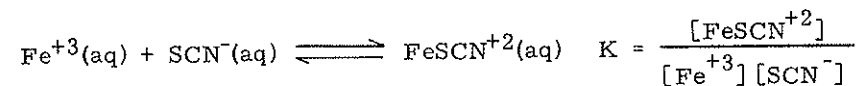
Fig. 9-1
Valores da concentração de equilíbrio de FeSCN⁺² versus concentração inicial de Fe⁺³.

A suposição de que a reação se realizou 100% no tubo padrão não é correta. Deve ser cerca de 95%. Assim, o erro introduzido por essa suposição é maior na comparação entre os tubos 1 e 2 e vai diminuindo nos outros. A medida mais significativa deve ser, portanto, a do tubo 5, mas os erros causados pelas diluições vão se tornando maiores sucessivamente para cada tubo. Podemos supor que os "melhores" valores são os determinados com os tubos 3 e 4.

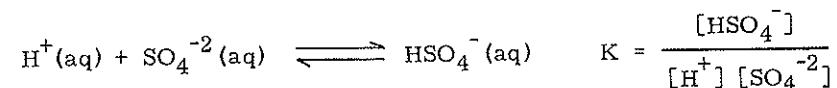
Os alunos mais capazes e interessados procurarão executar esta experiência usando melhores meios para comparar as cores, tentando assim obter resultados mais precisos.

Para desenvolver a idéia de que a concentração deve ser elevada ao quadrado, e não multiplicada por dois, quando uma das espécies químicas tem coeficiente dois na equação, tente o seguinte procedimento:

1. Na Experiência 15 os alunos derivaram o valor de K

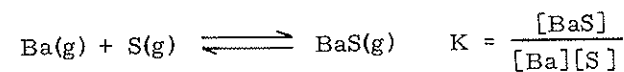


2. Pergunte-lhes o que esperaríamos de uma reação semelhante, tal como

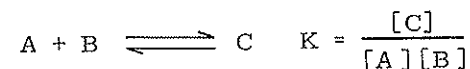


Note a semelhança com a expressão anterior — todas as espécies são iônicas e participam uma única vez.

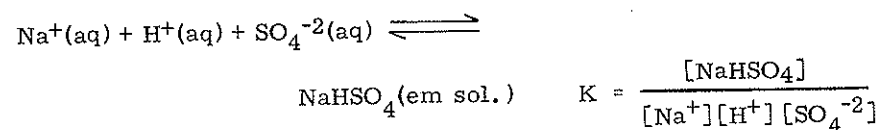
3. Para não inculir a idéia de que somente devam ser consideradas reações iônicas, proponha um outro tipo de reação. Por exemplo



4. Peça uma fórmula geral para esse tipo

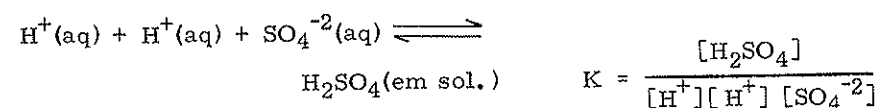


5. Introduza agora uma pequena complicação

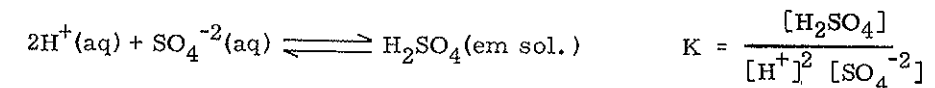


Compare essa expressão com a da etapa 2.

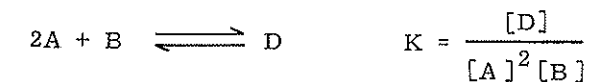
6. Agora (sem alarde) introduza o fator 2 propondo



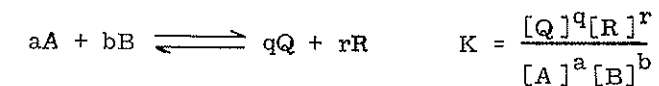
7. Reescreva a equação dada em 6, usando a simplificação algébrica



8. Generalize



9. Finalmente, quando a classe estiver preparada, vem a generalização



Na etapa 6, se algum aluno perguntar porque não se usa 2H^{+} na expressão de K, mostre-lhe que isso implica em somar as concentrações. Acentue que a Experiência 15 demonstrou que a multiplicação é aplicada. Esclareça que a confusão provém apenas do fato de se ter duas vezes a mesma espécie química.

CÁLCULO ALTERNATIVO PARA A EXPERIÊNCIA 15. Propondo uma pequena modificação nas relações sugeridas na pág. 413 do Guia de Laboratório, pode-se obter uma resposta experimental para dúvidas que normalmente confundem os estudantes.

Modificação. Antes que eles façam os cálculos, troque o triplice produto sugerido em (a) pelo seguinte:

$$\frac{[\text{FeSCN}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}] + [\text{SCN}^{-}]}$$

Vantagem. Esta nova resposta errada demonstra experimentalmente porque os termos de concentração não são adicionados. A adição não leva a uma constante. Frequentemente os alunos tendem a somar, particularmente quando uma espécie aparece na equação com um múltiplo de dois. A expressão acima demonstra que a adição não é uma operação adequada. Se essa modificação for proposta, a coluna (a) terá os seguintes valores

Tubo N°	(a)
1	
2	$2,1 \times 10^{-2}$
3	$4,1 \times 10^{-2}$
4	$7,2 \times 10^{-2}$
5	$7,8 \times 10^{-2}$
	Relação aproximada (maior/menor) 4

MATERIAL SUPLEMENTAR

Artigos

S. Z. Levin e R. S. Wagner, "The nature of iron (III) thiocyanate in solution", J. Chem. Education, 30, 445-450 (1953). Este artigo é útil aos professores e traz informações sobre a natureza do composto formado na Exp. 15.

Livros

1. B. H. Mahan, Elementary Chemical Thermodynamics, Benjamin, New York (1963). Recomendado aos professores.
2. L. K. Nash, Elements of Chemical Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1962). Recomendado aos professores.
3. J. A. Campbell, Por que Ocorrem Reações Químicas? Editora Edgar Blücher, São Paulo. Recomendado como leitura suplementar para professores e alunos adiantados.

Filmes

PARA INFORMAÇÕES VEJA A Lista dos Filmes NO FINAL DO 3º VOLUME DO GUIA DO PROFESSOR.

EQUILÍBRIO

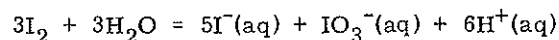
Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 24 minutos

Este filme foi produzido em colaboração com o Dr. G. C. Pimentel e acompanha muito de perto o Livro-Texto. Serviu de fonte para diversas figuras desse livro.

Mostra, através do emprêgo de isótopos radioativos, a constância de propriedades macroscópicas e a natureza dinâmica do equilíbrio. São ilustrados quatro exemplos nos quais a propriedade entre parênteses se torna constante no equilíbrio:

1. A população de peixes alaranjados num par de aquários unidos por uma passagem (população).
2. A pressão de bromo gasoso entre dois bulbos de gás (côr e pressão do gás).
3. A solubilidade do I₂ numa mistura álcool-água (côr da solução).
4. A reação de I₂ com a água.



(côr da solução)

A seguir, a natureza dinâmica do equilíbrio é demonstrada, esperando-se atingí-lo e adicionando-se então material radioativo. Embora as propriedades "constantes" não se modifiquem, o material radioativo se distribui uniformemente no sistema. O significado conceitual do traçador é inicialmente ilustrado por meio de peixes marcados. Assim, em cada exemplo, é demonstrada a natureza dinâmica do equilíbrio.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

O modelo cinético molecular, introduzido no Capítulo 2 através do modelo das bolas de bilhar, foi extremamente útil para relatar as observações desenvolvidas nos capítulos subseqüentes. Verificaremos também que êle fornece uma excelente base para se desenvolver as idéias de equilíbrio químico. A discussão no Livro-Texto é apresentada qualitativamente, de maneira descritiva, à altura da capacidade de apreensão do estudante secundário. Obtém-se, porém, uma compreensão mais profunda do modelo, através da aplicação quantitativa de algumas de suas previsões — ou seja, pela resolução de alguns problemas baseados no modelo. São apresentadas e discutidas algumas equações que você poderá ou não examiná-las. Não houve empenho na derivação rigorosa das mesmas, porque não desejamos restringir a utilidade deste assunto.

Não se espera que você ensine esse assunto como parte do texto regular. Êle é dado principalmente como complementação ao seu conhecimento mas não impede, contudo, que alguns tópicos sejam selecionados e discutidos com os melhores alunos.

Muitas reações químicas ocorrem em sistemas homogêneos, usualmente líquidos. Reações entre gases são efetuadas normalmente em sistemas fechados. Em tais condições, os reagentes e os produtos permanecem na zona de reação. Embora as reações em fase líquida possam ser executadas em frascos abertos, os reagentes e os produtos permanecem normalmente na solução. Nessas condições, os produtos da reação reagem entre si formando novamente os reagentes; assim a reação não termina completamente, mas atinge um estado de equilíbrio.

Um dos grandes interesses dos químicos é a extensão de uma reação química, visto que esse conhecimento lhes permite prever se uma dada reação será ou não adequada para um determinado fim. Talvez uma das generalizações mais universais da química seja: todas as reações tendem a um estado de equilíbrio. Dizemos "tendem a um estado" porque para muitas reações atingirem o equilíbrio é necessário aplicar a energia de ativação correspondente. Neste capítulo você irá discutir como os equilíbrios são cineticamente atingidos; como as constantes de equilíbrio são medidas e calculadas; como as concentrações de equilíbrio podem ser alteradas a fim de aumentar a formação de um produto desejado; e, finalmente, como as constantes de equilíbrio podem ser usadas para os cálculos de rendimentos.

Até o presente admitiu-se implicitamente que a força motriz de uma reação química é a energia libertada pelos reagentes ao atingirem um menor nível de energia, suposição esta, apoiada pela analogia das bolas de golfe (Seç. 9-2.4). Você sabe, contudo, que muitas reações realizam-se espontaneamente absorvendo energia. Parece então que outros fatores, além da energia, influenciam o desenrolar de uma reação química.

As seguintes seções contêm material sobre os tópicos:

Por que as Reações Atingem um Equilíbrio?

A Constante de Equilíbrio.

A Relação entre Constante de Equilíbrio e Energia Livre.

O Efeito de Alguns Fatores sobre a Constante de Equilíbrio.

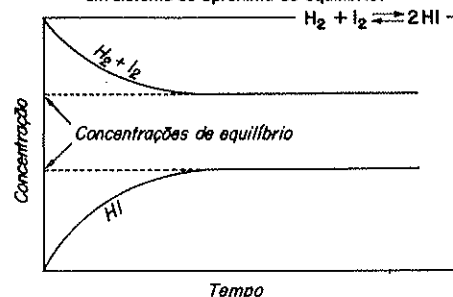
A Variação da Constante de Equilíbrio com a Temperatura.

POR QUE AS REAÇÕES ATINGEM UM EQUILÍBRIO?

A representação gráfica da maneira pela qual uma reação atinge o equilíbrio é um excelente meio para tratar esse conceito. A Figura 9-2 ilustra essa representação. Observe que, no início, tanto a velocidade de formação de HI como a de consumo de

H_2 e I_2 são bastante grandes. Segue-se que, com o tempo, as concentrações de H_2 e de I_2 diminuem enquanto que a de HI aumenta. Como a velocidade de uma reação depende da concentração dos reagentes, devemos esperar que a velocidade de formação do HI decresça com o passar do tempo e que aumente sua velocidade de decomposição. Como as duas velocidades estão em oposição, devem, eventualmente, se igualarem. O estado no qual a velocidade da reação reversa e da reação direta são iguais, é definido como equilíbrio químico.

Fig. 9-2. Mudança das concentrações à medida em que um sistema se aproxima do equilíbrio.



Os alunos podem ter dificuldade em entender porque os produtos formam novamente os reagentes. Eles podem achar que se os produtos tornam a formar os reagentes, por que então estes inicialmente reagiram? Este é o momento de você sugerir que a tendência para atingir uma energia mínima não é o único fator que governa uma reação química.

Espera-se normalmente que uma reação se realize no sentido em que haja libertação de energia. Se uma única molécula de H_2 reage com uma única de I_2 , para formar duas moléculas isoladas de HI — ou seja, duas que nunca colidiram, a reação é completada no sentido da formação de HI. Numa reação real, porém, reagem moles de H_2 com moles de I_2 para formar moles de HI. Isto indica a participação de bilhões e bilhões de moléculas tanto dos reagentes como dos produtos. Lembre-se que, embora a energia média das moléculas de H_2 e I_2 seja maior do que a energia média das duas moléculas de HI, a reação não ocorre entre moléculas de energia cinética média, mas entre aquelas que estão num estado ativado.

A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

A discussão anterior deve ter esclarecido razoavelmente a natureza qualitativa do equilíbrio químico. Uma etapa seguinte seria o exame dos aspectos quantitativos. As equações de velocidade podem servir para se derivar as expressões da constante de equilíbrio, conforme visto na Seq. 9-2.3 para uma reação simples. Foi observado que K é a relação entre a constante de velocidade da reação direta e a constante de velocidade da reação inversa*. O valor de K está relacionado com a tendência básica dos reagentes reagirem. Ele indica a extensão com que se processa até atingir o equilíbrio. A constante de equilíbrio pode ser calculada a partir do conhecimento das concentrações de várias espécies químicas presentes no equilíbrio.

A utilidade do valor dessa constante está em nos fazer prever as con-

dições que favorecem um produto desejado e a calcular qual será o rendimento esperado. Por exemplo, a expressão da constante de equilíbrio (15), Livro-Texto, pág. 239, mostra que para se obter um bom rendimento de HI, deve-se usar uma grande concentração de H_2 ou I_2 ou de ambos.

Uma das grandes vantagens da expressão da constante de equilíbrio é a sua universalidade. Aplica-se a todas as reações químicas. O Livro-Texto dá diversos exemplos de reações cujas constantes constam da Tabela 9-IV, pág. 240. Outros exemplos são dados aqui, na Tabela 9-I. Observe que as concentrações das espécies cujas concentrações não variam apreciavelmente durante a reação não são incluídas na expressão da constante. Já estão incorporadas no valor de K .

Estamos dedicando mais tempo ao estudo dos equilíbrios químicos, devido a sua aplicação à toda a química. Os detalhes de como aplicar quantitativamente as constantes de equilíbrio dadas a seguir, constam das referências sugeridas no final deste capítulo.

A RELAÇÃO ENTRE CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E ENERGIA LIVRE

A constante de equilíbrio mede quantitativamente a tendência de uma reação química se realizar. Ela pode ser usada para se avaliar a extensão de uma reação, qualquer que seja o valor inicial da concentração dos reagentes. Devido a sua grande importância, gostaríamos de conhecê-la para tantas reações quanto possível. Do que discutimos até o momento, a única maneira de conseguir isto é executar a reação e medir as concentrações dos reagentes ou produtos no equilíbrio. Esse procedimento limita muito a viabilidade de se obter tais valores, pois muitas vezes é difícil obter-se o estado de equilíbrio de uma reação. Além disso, seria bem mais conveniente determinar-se a constante de equilíbrio sem a necessidade de se efetuar a reação.

Como a constante de equilíbrio independe da concentração inicial dos reagentes — estes sempre se ajustam às concentrações adequadas de equilíbrio — ela deve representar uma medida quantitativa da tendência básica de uma reação se realizar. Aprendemos no Capítulo 8 que essa tendência está intimamente relacionada com a variação de energia que ocorre. Como as variações de energia podem ser convenientemente e precisamente determinadas, o conhecimento da relação exata entre a constante de equilíbrio e a variação de energia poderia nos auxiliar substancialmente na determinação das constantes de equilíbrio. É o que trataremos agora, qualitativamente.

Nos Capítulos 7 e 8 verificamos que a maioria das reações que se

* Nota (do tradutor)

No exemplo considerado, as concentrações que aparecem nas expressões da velocidade das duas reações, direta e reversa, têm expoentes iguais aos coeficientes da equação. Isso não é o que se verifica na maioria dos casos, onde se observa que os expoentes diferem dos coeficientes da equação. É um erro, portanto, a derivação da expressão de equilíbrio através do uso de expressões "previstas" para as velocidades da reação nos dois sentidos. A equação da velocidade só pode ser obtida experimentalmente ao passo que a expressão de equilíbrio pode ser derivada da termo dinâmica ou da mecânica estatística.

Para maior esclarecimento consulte o artigo "Effect of Concentration on Rate and Equilibrium, Arthur A. Frost, J. Chem. Education, 18, 272, 1941.

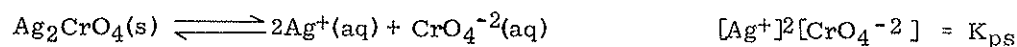
* (Nota do tradutor na página seguinte).

Tabela 9-I Exemplos da Aplicação da Constante de Equilíbrio

Pressão de Vapor



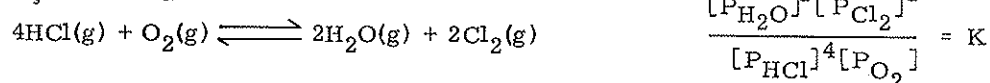
Solubilidade



Extração



Reação entre Gases



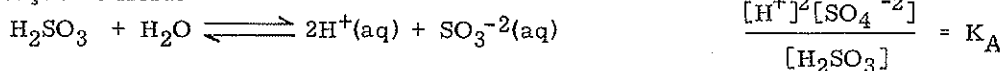
Dissociação de Gás



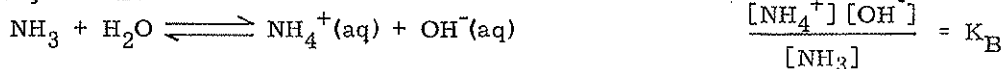
Dissociação de Sólido



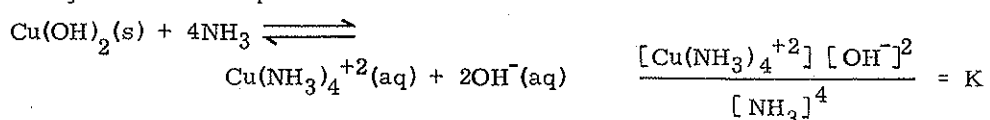
Reação de Ácido



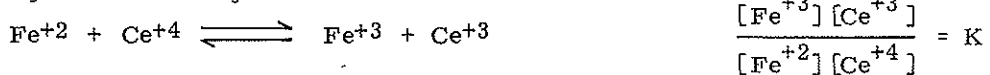
Reação de Base



Formação de Íon Complexo



Reação de Oxi-redução



processam prontamente, uma vez fornecida a energia de ativação, eram exotérmicas. Parece, a partir dessa observação, que a energia libertada em uma reação exotérmica poderia ser usada como medida da tendência de uma reação prosseguir. Sabemos, contudo, que algumas reações que libertam muita energia realizam-se somente em pequena extensão, enquanto que outras, que libertam pouca energia, realizam-se em grande extensão. Para confundir ainda mais as idéias, algumas reações endotérmicas realizam-se espontaneamente. Os exemplos dados no Livro-Texto

to foram a evaporação da água e a dissolução do NH_4Cl em água. A força motriz real de uma reação química parece incluir o estabelecimento do estado de maior desordem na distribuição de energia, ou seja, o estado de menor restrição. O Livro-Texto referiu-se a esta espécie de distribuição como a desordem implicada pela temperatura. A propriedade que mede o grau de desordem da distribuição de energia é chamada entropia.

Assim, a tendência de uma reação prosseguir é expressa pela competição, ou balanço, entre duas tendências.

$$\left(\begin{array}{c} \text{Tendência da} \\ \text{reação} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Tendência} \\ \text{para} \\ \text{energia} \\ \text{mínima} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Tendência} \\ \text{para} \\ \text{desordem} \\ \text{máxima} \end{array} \right)$$

Você já estabeleceu que ΔH é uma medida da tendência para a energia mínima. A analogia da bola de golfe sugere a tendência para a desordem, expressa quantitativamente por $T\Delta S$ (temperatura x variação de entropia). O fator temperatura indica que um estado de maior desordem pode ser alcançado quando o sistema em equilíbrio é aquecido.

$$\left(\begin{array}{c} \text{Tendência da} \\ \text{reação} \end{array} \right) = \Delta H - T\Delta S$$

A reação global pára quando o equilíbrio é atingido — nossa definição operacional de equilíbrio. Isto significa que a tendência da reação, denominada energia livre (ΔF), é zero. Assim, no equilíbrio

$$\Delta F = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

ΔF , quando diferente de zero, corresponde ao máximo trabalho útil que pode ser obtido do sistema enquanto está se dirigindo para o equilíbrio. Como o trabalho deve sair do sistema, o trabalho útil é escrito $+Z$. O sistema perde trabalho, ou seja, ΔF deve diminuir nos processos que podem realizar trabalho útil. Tais processos são chamados espontâneos.

Um exemplo importante ocorre nos casos em que é realizado somente trabalho elétrico. Então, $\Delta F = -nE^{\circ}F$, uma equação que será discutida no Capítulo 12 deste guia. Essa equação é básica para se medir ΔF e ilustra porque os químicos se interessam pelo conhecimento de E° .

Uma reação química pode ser considerada como um processo que juntamente com sua vizinhança, constitui um sistema. De acordo com a analogia feita anteriormente, ΔF pode ser usado como uma medida da "força motriz" da reação química. Energia livre e trabalho podem ser correlacionados: (a) $Z = 0$, nenhum trabalho pode ser obtido, $\Delta F = 0$, a reação deve estar no equilíbrio; (b) Z é positivo, o sistema pode realizar trabalho, ΔF é negativo, a reação pode ser processar espontaneamente; (c) Z é negativo, nenhum trabalho pode ser obtido, ΔF é positivo, deve ser fornecida energia para que a reação se realize. (Um bom exemplo para ilustrar a obtenção de trabalho a partir de uma reação química é a utilização da combustão do carvão para movimentar trens.) O emprego de ΔF para prever se uma reação química pode ou não ser processar é de importância fundamental aos químicos. No Capítulo 7 você talvez tenha tentado ensinar, ou pelo menos sugerido, que ΔH é uma indicação razoável para se saber se uma reação é espontânea. Constatou-se agora que o responsável pela espontaneidade é ΔF . O conceito de energia livre é bastante complexo para ser apresentado aos estudantes secundários. É verdade também que, muitas vezes, ΔF e ΔH têm valores bastantes próximos (quando

$T\Delta S$ é pequeno). Nessas condições ΔH pode ser tomado como uma boa aproximação para indicar a tendência da reação prosseguir. Verifica-se também, pela equação, que quando $T\Delta S$ é muito maior do que ΔH , ΔF pode ser negativo embora ΔH seja positivo; nesses casos uma reação endotérmica prosseguirá espontaneamente. A relação entre a energia das reações e sua tendência para prosseguir é estudada pela termodinâmica.

Vimos que a energia livre é uma medida da força motriz das reações químicas. Sabemos que a tendência de uma reação depende da natureza e concentração dos reagentes. Segue-se que a energia livre deve também depender da natureza e concentração dos mesmos. Em termos matemáticos dizemos que a variação da energia livre de uma reação é função tanto da natureza como das concentrações dos reagentes.

$$\Delta F = f(N, C) \quad (1)$$

onde N se refere à natureza dos reagentes e C às suas concentrações. A equação derivada da termodinâmica e aplicada à reação geral $aA + bB = eE + fF$ é

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + 2,3RT \log \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \quad (2)$$

Nessa equação, ΔF° (chamado a variação da energia livre padrão) é uma constante que depende da natureza dos reagentes. Os colchetes indicam concentrações. Vimos que a condição $\Delta F = 0$ define o estado de equilíbrio; assim, em condições de equilíbrio, a equação (2) torna-se

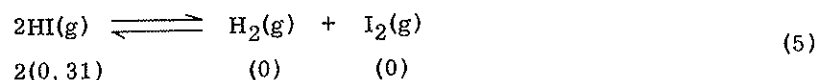
$$0 = \Delta F^{\circ} + 2,3RT \log \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)_{eq.} \quad (3)$$

No Livro-Texto, a equação (18) estabelece que $\left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \right)_{eq.}$ é igual à constante de equilíbrio K e assim a equação (2) pode ser escrita

$$\Delta F^{\circ} = -2,3RT \log K \quad (4)$$

Esta discussão teve como objetivo mostrar qualitativamente a obtenção da equação (4). Uma de suas principais aplicações é o cálculo das constantes de equilíbrio.

A energia livre padrão de uma reação é computada usualmente a partir das energias livres padrões de formação, cujos valores, já determinados, encontram-se tabelados em livros de físico-química. O Handbook of Chemistry and Physics contém tais tabelas. O método pode ser ilustrado através do cálculo da constante de equilíbrio da reação de dissociação do HI, à 25°C, reação (12) do Livro-Texto, pág. 238.



As energias livres de formação estão assinaladas sob cada um dos participantes. A

energia livre padrão da reação é ΔF° .

$$\Delta F^{\circ} = 0 + 0 - 2(0,31) = -0,62 \text{ kcal}$$

Substituindo-se esse valor de ΔF° e os valores dos demais termos, chega-se a

$$-2(310 \text{ cal mol}^{-1}) = (-2,30 \times 1,99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}) (298^{\circ} \log K)$$

Essa equação fica resolvida para o valor $K = 2,85$. Observe que K, a constante de equilíbrio para a dissolução do HI, é muito maior à temperatura ambiente do que a 698,6°K, cujo valor $1,835 \times 10^{-2}$ é dado na Tabela 9-III do Livro-Texto.

Assim, concluímos que (a) HI torna-se mais estável a medida que a temperatura se eleva; (b) HI deve estar mais de 50% decomposto na temperatura ambiente. A razão pela qual existe HI à temperatura ambiente se deve ao fato de sua decomposição ser muito lenta, não sendo facilmente atingido o equilíbrio.

EFEITO DE ALGUNS FATORES SOBRE A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Na página 336 a equação de Arrhenius é dada simplesmente como $k = A e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}$. Agora você pode entender que a versão mais correta é

$$k = A e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} = A e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

Para maior simplicidade escrevemos $\exp(-\Delta F^{\ddagger}/RT)$ em lugar de $e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}$, obtendo

$$k = A \exp(-\Delta F^{\ddagger}/RT) \\ = A \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R)$$

Esta equação pode nos mostrar o efeito da temperatura e do catalisador sobre a constante de equilíbrio. No Livro-Texto (pág. 242) vimos que

$$K = \frac{k_{\text{direita}}}{k_{\text{esquerda}}} = \frac{k_D}{k_E}$$

Examinemos, em primeiro lugar, o efeito de um catalisador. Omitimos o símbolo \ddagger para os termos Δ , embora seja um complexo ativado.

$$k_D = \exp(-\Delta F_D/RT) \\ = \exp(-\Delta H_D/RT) \exp(\Delta S_D/R) \\ k_E = \exp(-\Delta F_E/RT) \\ = \exp(-\Delta H_E/RT) \exp(\Delta S_E/R) \\ K = \frac{k_D}{k_E} = \frac{\exp(-\Delta H_D/RT) \exp(\Delta S_D/R)}{\exp(-\Delta H_E/RT) \exp(\Delta S_E/R)}$$

Quando se adiciona um catalisador, tanto ΔH_D como ΔH_E são diminuídos de uma quantidade ΔH_c (o subscrito c indica a presença do catalisador). A variação de en-

tropia, ΔS , é afetada de maneira semelhante, porque se forma um novo complexo ativado, com diferente desordem. Escrevemos então

$$\exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_D}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S_c}{R}\right)$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta H_E}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_E}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S_c}{R}\right)$$

$$K = \frac{k_D}{k_E} = K \frac{\exp(\Delta H_c/RT) \exp(-\Delta S_c/R)}{\exp(\Delta H_c/RT) \exp(-\Delta S_c/R)} = K$$

Os fatores que alteram a equação se cancelam e K não se modifica.

Para uma modificação na temperatura, iniciemos escrevendo

$$\Delta H_D = \Delta H_E + \Delta H$$

Podemos ignorar o termo ΔS e assim,

$$\begin{aligned} K_T &= \frac{k_D}{k_E} = \frac{\exp(-\Delta H_D/RT)}{\exp(-\Delta H_E/RT)} \\ &= \frac{\exp(-\Delta H_E/RT) \exp(-\Delta H/RT)}{\exp(-\Delta H_E/RT)} \\ &= \exp(-\Delta H/RT) \end{aligned}$$

Agora, quando vamos de T para $(T + \Delta T)$, obtemos

$$K_{(T + \Delta T)} = \exp[-\Delta H/R(T + \Delta T)]$$

Esta expressão não é igual a K_T .

A VARIACÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA

Na seção anterior, empregando dados termodinâmicos, calculamos o valor 2,85 para a constante de equilíbrio da dissociação do HI à temperatura ambiente. No Livro-Texto, usando concentrações de equilíbrio medidas experimentalmente, vimos que o valor da constante para essa reação, a 698,6°K, é $1,835 \times 10^{-2}$. Podemos comparar esses dois valores? A nossa questão, evidentemente, é saber se é possível calcular-se o valor da constante de equilíbrio a uma dada temperatura conhecendo-se o seu valor a outra temperatura. Procuremos saber como a constante de equilíbrio varia com a temperatura. Uma maneira de resolver essa questão é diferenciar-se a equação (4), com respeito à temperatura. Isto dá

$$\frac{d\Delta F^0}{dT} = -2,3R \left(T \frac{d \log K}{dT} + \log K \right)$$

$$\frac{d\Delta F^0}{dT} = -2,3RT \frac{d \log K}{dT} - 2,3R \log K \quad (6)$$

Multiplicando-se por T , obtém-se

$$T \frac{d\Delta F^0}{dT} = -2,3RT^2 \frac{d \log K}{dT} - 2,3RT \log K \quad (7)$$

Combinando-se esta expressão com equação (4), tem-se

$$T \frac{d\Delta F^0}{dT} = -2,3RT^2 \frac{d \log K}{dT} + \Delta F^0 \quad (8)$$

Pela teoria termodinâmica,

$$T \frac{d\Delta F^0}{dT} = \Delta F^0 - \Delta H^0,$$

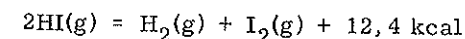
assim,

$$\Delta F^0 - \Delta H^0 = -2,3RT^2 \frac{d \log K}{dT} + \Delta F^0$$

ou

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{2,3RT^2} \quad (9)$$

A equação (9) define a variação da constante de equilíbrio em função da temperatura. É chamada equação de van't Hoff. Observe que, se ΔH for positivo (reação endotérmica), a constante de equilíbrio aumentará com a temperatura crescente. Ao contrário, se ΔH for negativo (reação exotérmica), a constante diminuirá em função da temperatura crescente. Esta última observação aplica-se à dissociação do HI, que, à temperatura ambiente, é definida pela equação.



Você pode empregar a equação (9) e comparar o resultado obtido com as previsões analisadas no Livro-Texto em relação ao Princípio de Le Chatelier.

Integrando-se a equação (9) entre duas temperaturas e considerando-se ΔH constante, tem-se

$$\log(K_2/K_1) = \frac{\Delta H^0}{2,30R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (10)$$

A equação (10) permite computar o valor de K a uma determinada temperatura, desde que se conheça ΔH e K a outra temperatura. Infelizmente ΔH não permanece constante, conforme admitimos, mas se altera com a temperatura. A variação é pequena para pequenos intervalos da ordem de 50-100°C, o que permite usar a equação (10) nessas condições. Outra equação, mais complicada, deve ser utilizada em cálculos que envolvam intervalos maiores. Outros detalhes sobre este assunto podem ser encontrados nas referências indicadas.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 9-1. Dos seguintes sistemas, quais constituem estados estacionários e quais estão em equilíbrio? Para cada um deles está indicada uma propriedade constante.

- (a) Uma panela aberta sobre um fogão contém água fervendo. A temperatura da água é constante.
- (b) Um balão contém ar e algumas gotas de água. A pressão no balão é constante.
- (c) Um formigueiro vive sua faina diária. A população do formigueiro é constante.

Resposta

- (a) Estado estacionário; a água está se vaporizando e a temperatura permanece constante até a evaporação total.
- (b) Equilíbrio.
- (c) Estado estacionário; a população permanece constante, mas matérias (alimentos e formigas mortas) estão entrando e saindo do sistema.

Ex. 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?

- (a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
- (b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
- (c) $H_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Resposta

- (a) Sim, favorece o reagente.
- (b) Não.
- (c) Sim, favorece o produto.

Ex. 9-3. Por que motivo, nas Experiências 4 e 5 da Tabela 9-1, temos $[H_2] = [I_2]$? Na experiência 1, quais eram as concentrações iniciais de H_2 e I_2 antes de ocorrer a reação de formação de HI?

Resposta

Em 4 e 5 tem-se $[H_2] = [I_2]$ porque os dados provêm de uma experiência em que o HI foi aquecido. A equação (12) mostra que a decomposição origina quantidades iguais de H_2 e I_2 . Na experiência 1, utilizando ainda a equação (12), encontramos as concentrações iniciais. Para cada mol/litro de HI, precisamos 0,5 mol/litro de H_2 e 0,5 mol/litro de I_2 . Uma vez que, para ambos os reagentes, H_2 e I_2 , o número de moles/litro que reagiram era

$$\frac{17,671 \times 10^{-3}}{2} = 8,835 \times 10^{-3}$$

temos

$$H_2 \text{ inicial} = (1,831 + 8,835) \times 10^{-3} \text{ mol/litro} \\ = 10,666 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

$$I_2 \text{ inicial} = (3,129 + 8,835) \times 10^{-3} \text{ mol/litro} \\ = 11,964 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

Ex. 9-4. Se designarmos por K' a constante da equação (20) e K a da equação (21):

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

demonstre que

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

Resposta

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

Substituindo

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

na expressão de K' , tem-se

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

Agora, multiplicando por $[Cu]/[Ag]^2$, tem-se

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

Ex. 9-5. A água tem densidade de 1 g/ml. Calcule sua concentração expressa em moles/litro. Agora calcule a concentração de água em uma 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 .

Resposta

$$1 \text{ litro} = 1000 \text{ g} \\ 1 \text{ mol} = 18 \text{ g}$$

Assim, para H₂O pura

$$\frac{1000 \text{ g/litro}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ moles/litro}$$

Admitindo que as moléculas de CH₃COOH e de H₂O têm o mesmo tamanho, então 0,1 mol/litro de CH₃COOH substituirá 0,1 mol/litro de H₂O. Assim, 55,5 - 0,1 = 55,4 moles de H₂O estarão presentes em 1 litro de solução 0,10 M de CH₃COOH.

Pr. 1. 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 em um 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

- Equilíbrio. A qualquer momento há um número constante de jogadores (propriedade macroscópica constante). Ao mesmo tempo em que novos jogadores entram para o time, outros saem.
- Equilíbrio. O sistema é fechado e somente a temperatura fixa a fração das moléculas na fase líquida ou na gasosa. A pressão de vapor do mercúrio é muito pequena (cerca de 0,001 mm a 25°C).
- Estado estacionário. Neste sistema aberto há água fluindo para a represa e se perdendo tanto pela evaporação como pelos escoadores.
- Estado estacionário. Alimentos são introduzidos e detritos são retirados. A jaula apenas aparenta ser um sistema fechado. Sistema fechado significa não haver ganho ou perda de matéria.

Pr. 2. 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.

Resposta

- Equilíbrio. Existe uma compensação entre a força da gravidade e o empuxo.

- Estado estacionário. Há pessoas entrando no fim da fila com a mesma velocidade com que as da frente estão saindo.
- Equilíbrio. Embora haja uma troca entre as moléculas de água contidas no capilar e as do recipiente, a altura da coluna permanece constante.
- Estado estacionário. Embora a altura da coluna permaneça constante durante um longo período de tempo, ela é mantida pela entrada de água do recipiente através da extremidade inferior do capilar e conseqüente saída pela extremidade superior, por evaporação.

Note que esta situação não é rara em química. Um sistema pode ser tratado como situação de equilíbrio desde que considerado durante curto intervalo de tempo, embora esteja mudando lentamente. Por exemplo, a mistura de H₂ e O₂ reage tão lentamente à temperatura ambiente que se pode admitir a existência de uma pressão de equilíbrio por um período de várias semanas. Considerando-se um período de anos, a pressão diminui.

- Estado estacionário.

Pr. 3. Especificamente, o que é "igual" numa reação química que atingiu o estado de equilíbrio?

Resposta

A velocidade de formação dos produtos é igual à velocidade com que são consumidos na reação inversa. É claro que consideração semelhante se aplica aos reagentes.

Pr. 4. Uma gota de água colocada em um recipiente fechado pode estabelecer ou não um estado de equilíbrio para a pressão de vapor. Explique.

Resposta

O estabelecimento de um equilíbrio depende do tamanho do recipiente. Em condições ordinárias de temperatura e pressão e se a garrafa fôsse pequena, poderia estabelecer-se um equilíbrio sem que a gota se evaporasse completamente. Num recipiente grande, contudo, o espaço interior poderia não ficar saturado, mesmo com a evaporação total da gota. Assim sendo, não haveria água líquida e não se estabeleceria o equilíbrio líquido-vapor.

Pr. 5. Por que o equilíbrio químico é chamado "dinâmico"?

Resposta

Diz-se que os equilíbrios químicos são dinâmicos porque se estabelecem por uma compensação entre uma reação em um sentido e outra em sentido inverso. No equilíbrio, ambas continuam se processando de tal modo que as substâncias de cada lado da dupla seta estão se formando com a mesma velocidade com que estão sendo consumidas. Há um contraste entre esta situação e um equilíbrio estático; por exemplo, um livro sobre uma carteira. O livro exerce pressão sobre a carteira e vice-versa, mas não há mudança de posição ou conversão de um no outro.

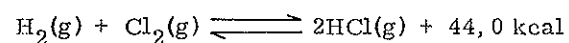
Pr. 6. O que indicam as seguintes experiências (realizadas a 25°C) a respeito do estado de equilíbrio?

- (a) Um litro de água é adicionado, poucos mililitros de cada vez, a um quilo de sal. Este não se dissolve completamente.
- (b) 1 kg de sal é pouco a pouco adicionado a um litro de água. A quantidade de sal que se dissolve é a mesma do item (a).

Resposta

O estado de equilíbrio é determinado pela temperatura e não pela maneira de atingi-lo.

Pr. 7. A equação química abaixo representa a reação entre hidrogênio e cloro, produzindo cloreto de hidrogênio:



- (a) Enumere quatro informações importantes contidas nessa equação.
- (b) Enumere três áreas de interesse relacionadas com essa reação e sobre as quais a equação não dá informações.

Resposta

(a) A equação nos diz que:

- (i) Um mol de H₂ reage com um mol de Cl₂ para produzir dois moles de HCl (1 molécula de H₂ + 1 molécula de Cl₂ dão duas moléculas de HCl).
- (ii) O sistema está em equilíbrio.
- (iii) Todas as substâncias participantes estão no estado gasoso.
- (iv) A reação é exotérmica, libertando 44,0 kcal, ou 22 kcal/mol de HCl(g) formado.
- (v) A energia de ativação para a formação de HCl é menor do que para sua decomposição.

(b) A equação nada indica sobre:

- (i) As concentrações de equilíbrio.
- (ii) A velocidade com que o equilíbrio é estabelecido.
- (iii) O mecanismo da reação.

Pr. 8. De que maneira um catalisador afeta as condições de equilíbrio de um sistema químico?

Resposta

Um catalisador não afeta as condições de equilíbrio de um sistema químico, apenas influi sobre a velocidade com que tais condições são estabelecidas.

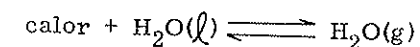
Pr. 9. Por que motivo, quando se estuda o equilíbrio químico, as concentrações são sempre expressas em moles por unidade de volume e não em gramas por

unidade de volume?

Resposta

Moles expressam concentrações em termos de número de partículas reagentes. Porções de um mol dos diversos reagentes podem ser comparadas diretamente, uma vez que todas elas contêm o mesmo número de partículas. Porções de um grama de diversos reagentes não têm o mesmo número de partículas.

Pr. 10. Admita que a mudança de fase representada por



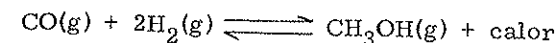
tenha atingido o equilíbrio em um sistema fechado.

- (a) Qual será o efeito ao reduzir-se o volume aumentando-se assim a pressão?
- (b) Qual será o efeito de uma elevação da temperatura?
- (c) Qual será o efeito ao injetar-se um pouco de vapor, aumentando-se assim a pressão?

Resposta

- (a) A reação inversa é favorecida. H₂O(g) transforma-se em H₂O(ℓ), diminuindo o volume para contrabalançar o aumento da pressão.
- (b) A reação direta é favorecida. H₂O(ℓ) transforma-se em H₂O(g), absorvendo calor para contrabalançar o aumento de temperatura.
- (c) A reação inversa é favorecida, como explicado em (a).

Pr. 11. O metanol (álcool metílico) é fabricado de acordo com a seguinte equação:



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

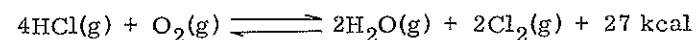
- (a) Temperatura.
- (b) Pressão.

Resposta: (a) Decréscimo de CH₃OH
(b) Aumento de CH₃OH

Resposta

- (a) De acordo com o Princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura de um sistema em equilíbrio causaria um deslocamento no sentido de contrabalançar a modificação imposta. Assim, parte do CH₃OH iria decompor-se em CO e H₂, absorvendo calor.
- (b) Outra vez, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, novas concentrações de equilíbrio seriam obtidas a fim de contrabalançar parcialmente as modificações impostas ao sistema. Formar-se-ia mais CH₃OH se a pressão fosse aumentada. A formação de um mol (CH₃OH) a partir de três (CO + 2H₂) tende a diminuir a pressão.

Pr. 12. Considere a reação:



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

- Aumentar a temperatura do recipiente em que se dá reação.
- Diminuir a pressão total.
- Aumentar a concentração de O_2 .
- Aumentar o volume da câmara de reação.
- Acrescentar um catalisador.

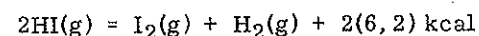
Resposta

- A concentração de Cl_2 diminui. As concentrações se modificam no sentido de absorver calor. Assim, parte do Cl_2 reage com H_2O para formar HCl e O_2 , consumindo Cl_2 .
- Diminui. As concentrações se modificam no sentido de aumentar a pressão. Para isto, os produtos se transformam nos reagentes, numa relação molar de 4/5. Há, pois, consumo de Cl_2 .
- Aumenta. As concentrações se modificam no sentido de consumir parte do O_2 adicionado, produzindo mais Cl_2 .
- Diminui. A pressão é reduzida, uma vez que é aplicável a mesma explicação dada em (b).
- Não há mudanças. Um catalisador modifica a velocidade com que são atingidas as concentrações de equilíbrio, mas não as concentrações propriamente ditas.

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

- O HI dissocia-se com extensão maior ou menor quando se eleva a temperatura? $\Delta H = -6,2 \text{ kcal/mol}$ de $\text{HI}(g)$.
- Quantos gramas de iodo são produzidos se, ao se estabelecer o equilíbrio, 0,050 mol de HI já se dissociou?

Resposta



- De acordo com o Princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura de um sistema em equilíbrio conduzi-lo-á a um novo equilíbrio, num sentido em que há absorção de calor. Na reação acima, calor é absorvido quando HI é formado e, portanto, o aumento de temperatura resultará na formação de mais $\text{HI}(g)$. Este dissociar-se-á menos.
- 0,050 mol de HI forma 0,025 mol de I_2 .
 $(0,025 \text{ mol}) = (0,025 \text{ mol}) (254 \text{ g/mol})$
 $= 6,4 \text{ g}$

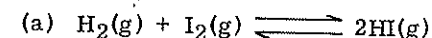
Pr. 14. Considere separadamente dois sistemas fechados, ambos em equilíbrio:

- HI e os elementos que o compõem.

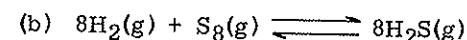
- H_2S e os elementos que o compõem.

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

Resposta



Como o número de moles dos reagentes é igual ao número de moles do produto, a pressão não tem efeito sobre as concentrações de equilíbrio.



Uma vez que nove moles de reagentes produzem somente oito produtos, um aumento na pressão produzirá mais $\text{H}_2\text{S}(g)$. É claro que, em temperaturas suficientemente elevadas, as moléculas $\text{S}_8(g)$ irão se decompor, eventualmente produzindo $\text{S}(g)$, porém a reação entre $\text{H}_2(g)$ e $\text{S}(g)$ dá o mesmo efeito de pressão.

Pr. 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 dos referidos sistemas?

Reação	Reagente acrescentado
(a) $\text{C}_2\text{H}_6(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{C}_2\text{H}_4(g)$	$\text{H}_2(g)$
(b) $\text{Cu}^{+2}(aq) + 4\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}(aq)$	$\text{CuSO}_4(s)$
(c) $\text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \rightleftharpoons \text{AgCl}(s)$	$\text{AgCl}(s)$
(d) $\text{PbSO}_4(s) + \text{H}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2}(aq) + \text{HSO}_4^-(aq)$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (solução)
(e) $\text{CO}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{calor}$	calor

Resposta: (a) C_2H_6 (aumenta); H_2 (aumenta);
 C_2H_4 (diminui).

Resposta

- C_2H_6 (aumenta); H_2 (aumenta); C_2H_4 (diminui).
- Cu^{+2} (aumenta); NH_3 (diminui); $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ (aumenta).
- Ag^+ (não se altera); Cl^- (não se altera); AgCl (não se altera).
- PbSO_4 (aumenta); $\text{H}^+(aq)$ (aumenta); Pb^{+2} (aumenta); HSO_4^- (diminui).

(e) CO (aumenta); O₂ (aumenta); CO₂ (diminui).

Note que há um ponto importante neste problema, que merece ser discutido. Por exemplo, na questão (a), a adição de H₂ desloca o equilíbrio no sentido de contrabalançar parcialmente a modificação imposta. Assim, o equilíbrio irá deslocar-se no sentido de consumir parte do H₂ adicionado, mas nunca todo ele. Haverá, pois, um aumento na pressão de H₂, mas não tão grande como seria se não se alterasse o equilíbrio, de acordo com o Princípio de Le Chatelier. O consumo de H₂ é mostrado, é claro, pela diminuição da concentração de C₂H₄ e pelo aumento de C₂H₆.

Pr. 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 NO₂.

Resposta



- (a) (i) Como a reação é exotérmica, o aumento de temperatura favorecerá o aumento da concentração de NO e O₂ no equilíbrio.
- (ii) O aumento de NO provocará um aumento na concentração de NO₂ e diminuição de O₂ no equilíbrio.
- (b) (i) O valor numérico de K depende da temperatura; como o aumento da temperatura favorece os reagentes, deve diminuir o valor de K.
- (ii) O aumento da concentração de NO favorecerá a reação direta, mas não alterará o valor de K para essa reação.
- (c) (i) O aumento de temperatura aumentará a velocidade de formação de NO₂.
- (ii) O aumento da concentração de NO aumentará a velocidade de formação de NO₂.

Pr. 17. Dada a reação $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + 23 \text{ kcal}$

- (a) Discuta as condições que favorecerão uma alta concentração de equilíbrio de SO₃.
- (b) Quantos gramas de gás oxigênio são necessários para formar 1,00 grama de SO₃?

Resposta: 0,200 grama de O₂.

Resposta

- (a) Alta pressão. Todas as substâncias são gasosas e há 1,5 moles no lado esquerdo contra um mol no lado direito.
Alta concentração de SO₂ e/ou oxigênio.
Baixa temperatura. Uma vez que esta reação é exotérmica, a diminuição de temperatura favorecerá maior concentração de equilíbrio de SO₃(g), por

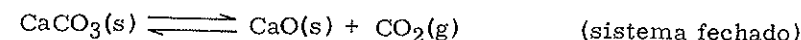
que esta transformação produz calor para contrabalançar o abaixamento de temperatura.

(b) Um mol de SO₃ requer $\frac{1}{2}$ mol de O₂.

$$(1 \text{ g de SO}_3) \left(\frac{1,00 \text{ mol}}{80 \text{ g}} \right) = 0,0125 \text{ mol}$$

$$(0,0125 \text{ mol}) \left(\frac{1}{2} \right) (32 \text{ g de O}_2/\text{mol}) = 0,200 \text{ g O}_2$$

Pr. 18. Considere a reação

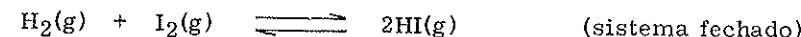


Mantendo-se constante a temperatura e acrescentando-se mais CaCO₃, que efeito isso teria sobre a concentração de CO₂ na região imediatamente acima da fase sólida? Explique.

Resposta

Nenhum. A constante K para essa reação depende somente da concentração de CO₂, desde que a temperatura se mantenha constante e exista CaCO₃ e CaO presentes. Não depende de quanto sólido haja.

Pr. 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?

Resposta

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 50,0 \quad (\text{reação direta})$$

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{1}{50,0} = 0,02 \quad (\text{reação inversa})$$

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

- (a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- (b) $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$
- (c) $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$
- (d) $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$
- (e) $\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Resposta

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

$$(b) K = \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{NO}_2][\text{CO}]}$$

$$(c) K = \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$(d) K = [\text{Pb}^{+2}][\text{I}^-]^2$$

$$(e) K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

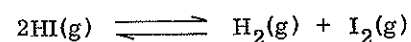
Pr. 21. Estão relacionados abaixo os valores das constantes de equilíbrio para vários sistemas. Em qual desses sistemas a reação, como está escrita, se processa em maior extensão?

Reação	K
(a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-5}$
(b) $\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2}(\text{aq}) + \text{S}^{-2}(\text{aq})$	$7,1 \times 10^{-28}$
(c) $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	1×10^7

Resposta

Somente na reação (c) K é maior do que 1 e, portanto, esta reação ocorre em maior extensão no sentido em que escrita. O grande valor de K indica uma considerável concentração dos produtos em relação à concentração dos reagentes em equilíbrio. Os outros K's indicam que no equilíbrio a concentração dos produtos é muito menor do que a dos reagentes.

Pr. 22. Na reação



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

$$\begin{aligned} [\text{HI}] &= 4 \times 10^{-3} \text{ atm} \\ [\text{H}_2] &= 7,5 \times 10^{-3} \text{ atm} \\ [\text{I}_2] &= 4,3 \times 10^{-5} \text{ atm} \end{aligned}$$

Quanto vale a constante de equilíbrio para essa reação?

Resposta

$$K_p = \frac{(7,5 \times 10^{-3})(4,3 \times 10^{-5})}{(4 \times 10^{-3})^2} = 0,02 = 2 \times 10^{-2}$$

Pr. 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

Resposta

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

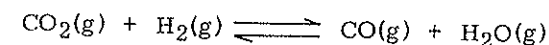
$$[\text{C}] = 0,60 \text{ mol/litro} = [\text{D}]$$

$$[\text{A}] = 0,80 - 0,60 = 0,20 \text{ mol/litro}$$

$$[\text{B}] = 0,80 - 0,60 = 0,20 \text{ mol/litro}$$

$$K = \frac{[0,60][0,60]}{[0,20][0,20]} = 9,0$$

Pr. 24. A reação entre dióxido de carbono e hidrogênio



foi realizada a 900°C com os seguintes resultados:

Tentativa	Pressão parcial no equilíbrio (em atm)			
Nº	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).

Resposta

$$(a) K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$$

- (b) Tentativa 1; K = 1,291
Tentativa 2; K = 1,290
Tentativa 3; K = 1,293

Considerando-se apenas os algarismos significativos indicados pelos dados, os valores achados são todos iguais a 1,29.

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

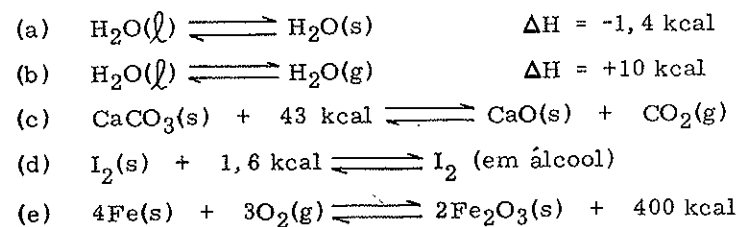
- a Um baralho arrumado de acordo com os naipes e números.
a' O mesmo conjunto de cartas depois de embaralhadas.
b Uma caixa cheia de cubos de açúcar.
b' Cubos de açúcar jogados no chão.
c Um fardo de feno.
c' Lenha empilhada.

Resposta

- a' apresenta maior desordem do que a.
b' apresenta maior desordem do que b.
c apresenta maior desordem do que c'.

Pr. 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.

Resposta

- (a) (i) Produto;
(ii) reagente.
(b) (i) Reagente;

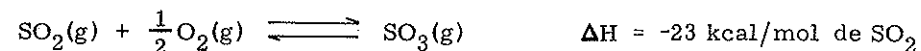
- (ii) produto.
(c) (i) Reagente;
(ii) produtos (devido à desordem do gás).
(d) (i) Reagente;
(ii) produto (devido à desordem da solução).
(e) (i) Produtos;
(ii) reagentes (devido à desordem dos gases).

Acentue que as tendências são opostas. Assim, quando uma favorece os reagentes, a outra favorece os produtos.

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

As questões 1-7 são baseadas na seguinte reação, realizada em sistema fechado e em presença de um catalisador apropriado.



1. Compare a velocidade da reação direta com a da reação inversa, no equilíbrio.

Resposta: Ambas são iguais.

2. Qual o efeito da adição de maior quantidade de $\text{SO}_2(\text{g})$ após o sistema ter atingido o estado de equilíbrio?

Resposta

A adição de maior quantidade de $\text{SO}_2(\text{g})$ destrói o equilíbrio existente, fazendo com que o sistema se modifique; a concentração de $\text{SO}_3(\text{g})$ é aumentada e a de $\text{O}_2(\text{g})$ é diminuída até que se estabeleça um novo equilíbrio.

3. Se a pressão do sistema for aumentada pela redução de volume permanecendo constantes a temperatura e a quantidade dos gases, a pressão de cada componente fica aumentada. Como irá deslocar-se o equilíbrio e qual o efeito sobre a concentração de $\text{SO}_3(\text{g})$? Por que?

Resposta

A concentração do $\text{SO}_3(\text{g})$ ao se estabelecer o novo equilíbrio será maior. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o sistema compensará o fator imposto. Nessa situação, o aumento da pressão favorece a reação que diminui a pressão. Relativamente, há 1,5 volume de reagentes para 1 volume de produtos. A formação de mais $\text{SO}_3(\text{g})$ teria o efeito de minorar o aumento de pressão, embora a pressão do $\text{SO}_3(\text{g})$ crescesse.

4. Que efeito teria sobre esta reação um aumento de temperatura, mantendo-se constante a pressão?

Resposta

Uma vez que a reação que produz $\text{SO}_3(\text{g})$ é exotérmica, um aumento de temperatura determinaria um novo equilíbrio, com maiores concentrações de $\text{SO}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$.

5. Que efeito teria um catalisador sobre a reação direta?

Resposta

O catalisador aumentaria a velocidade da reação direta.

6. Que efeito teria um catalisador sobre a reação inversa?

Resposta

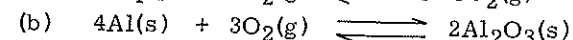
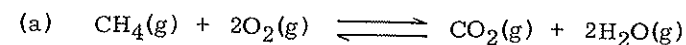
Um catalisador aumentaria a velocidade da reação inversa.

7. Compare a concentração de equilíbrio do $\text{SO}_3(\text{g})$ na presença e na ausência de um catalisador. Explique.

Resposta

As concentrações serão as mesmas. A presença de um catalisador aumenta as velocidades de reação mas não altera as concentrações de equilíbrio.

8. Escreva a expressão da lei de equilíbrio para as seguintes reações:



Resposta

$$(a) \quad K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CH}_4][\text{O}_2]^2}$$

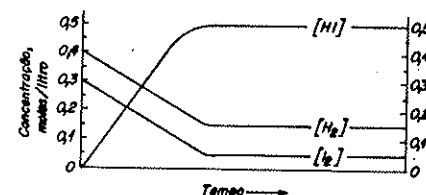
$$(b) \quad K = \frac{1}{[\text{O}_2]^3}$$

9. Um grande número de moedas é colocado em uma caixa, todas com a mesma face para cima. A caixa é fechada e sacudida. Faça uma previsão sobre o que será encontrado quando a mesma for aberta. Explique.

Resposta

Muitas moedas terão a face "cara" para cima, outras "coroa". A tendência para máxima desordem favorece um arranjo desordenado e além disso as duas disposições têm o mesmo conteúdo de energia.

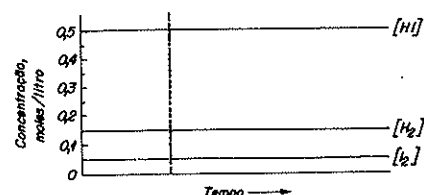
As questões 10-14 referem-se ao diagrama seguinte, que mostra a variação da concentração dos participantes da reação $[\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g}) + 3,0 \text{ kcal}]$ à medida em que prossegue até atingir o equilíbrio à temperatura T_1 e pressão P_1 .



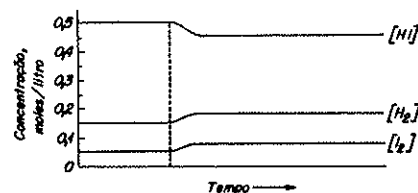
Para as questões de 10 a 12 escolha, dentre as descrições I-V, aquelas que melhor descrevem o diagrama constante de cada uma das questões. Em cada caso o sistema está inicialmente em equilíbrio, mas a partir do instante correspondente à linha pontilhada, alguma modificação é feita.

- I. A temperatura é aumentada a T_2 e a pressão mantida a P_1 .
- II. A temperatura é aumentada a T_2 e a pressão a P_2 , através da adição de um gás inerte.
- III. H_2 é adicionado ao sistema (T_1 e P_1 permanecem constantes).
- IV. A pressão total é aumentada a P_2 pela adição de um gás inerte, sendo mantida a temperatura T_1 .
- V. Um catalisador é adicionado ao sistema e todos os demais fatores permanecem constantes.

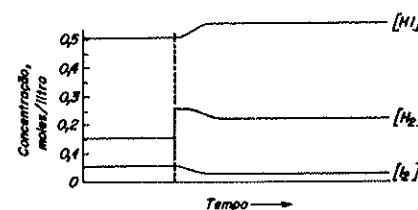
10.

Resposta: IV e V

11.

Resposta: I e II

12.

Resposta: III

13. Qual (ou quais) dentre as seguintes modificações irá alterar o valor da constante de equilíbrio para a reação entre $H_2(g)$ e $I_2(g)$?

- (1) A adição de um catalisador.
- (2) Um aumento de pressão (temperatura constante).
- (3) Um aumento de temperatura.
- (4) Um aumento na concentração dos reagentes.
- (5) Um aumento na concentração dos produtos.

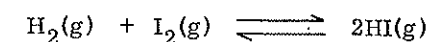
Resposta: (3)

14. Calcule o valor da constante de equilíbrio para a reação. Use as concentrações de equilíbrio dadas no primeiro diagrama.

Resposta

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(5 \times 10^{-1})^2}{(0,15)(0,05)} = 33$$

15. Que quantidade de $HI(g)$ se forma quando são misturados 0,10 mol de $H_2(g)$ e 0,20 mol de $I_2(g)$? A temperatura e a pressão são tais que 20% do H_2 é convertido em HI .

Resposta

A equação mostra que H_2 e I_2 reagem na relação molar de 1/1.

Moles de H_2 que reagem = $(0,10)(0,20) = 0,02$

Moles de HI que se formam = $(0,02 \text{ mol de } H_2) \left(\frac{2 \text{ moles de } HI}{1 \text{ mol de } H_2} \right) = 0,04$

$(0,04 \text{ mol de } HI) \left(128 \frac{\text{g}}{\text{mol de } HI} \right) = 5,12 \text{ g de } HI \text{ ou } 5,1 \text{ g}$

CAPÍTULO 10

EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

OBJETIVO

Este capítulo pode ser introduzido através de dois caminhos. Um deles consiste em salientar o caráter individual dos íons ou seja, a diferença entre os íons e seus elementos originais não está apenas na carga elétrica. São espécies químicas inteiramente distintas e suas propriedades independem dos compostos originais. O outro caminho consiste em se aplicar imediatamente as leis do equilíbrio a problemas de ordem prática. Os estudantes podem sentir a importância de perguntas, como: "Quanto irá se dissolver?" e "Formar-se-á um precipitado ou o precipitado irá se dissolver?"

Este capítulo fornece uma visão geral das reações iônicas, além da previsão dos seus resultados. As principais metas incluem:

1. A aplicação da constante de equilíbrio às reações de solubilidade (K_{ps}).
2. O estabelecimento do conceito de que os íons são espécies químicas independentes, cujo comportamento independe da fonte da qual provêm.
3. A diferenciação entre a solubilidade de sólidos moleculares e iônicos.

Após o estudo deste capítulo, os estudantes deverão estar habilitados a escrever as expressões de equilíbrio para qualquer reação e, pelo emprego do produto iônico, serão capazes de decidir se haverá ou não formação de um precipitado. Para o caso mais simples, AB, estarão aptos a calcular a solubilidade em água pura.

RESUMO

1. A dissolução de um cristal molecular (iôdo) é utilizada para ilustrar a natureza dinâmica do equilíbrio de solubilidade (10-1.1). São discutidas as velocidades das duas reações opostas (10-1.2).
2. Os efeitos opostos das tendências à máxima desordem e à mínima energia são usados para explicar a solubilidade de um sólido em diferentes solventes (10-1.3) e a de dois gases em água (10-1.4).
3. A formação de eletrólitos é relacionada à tabela periódica (10-2.1).
4. Regras gerais de solubilidade em água são dadas para um certo número de compostos. Essas regras são relacionadas à tabela periódica (10-2.2).
5. Cálculos quantitativos sobre a solubilidade são introduzidos na Seq. 10-2.3 e desenvolvidos nas Seqs. 10-2.4 e 10-2.5. A constante de equilíbrio de tais reações é chamada produto de solubilidade, K_{ps} .

CONCEITOS NOVOS

1. Os íons são espécies químicas distintas cujo comportamento independe de sua fonte de origem.
2. As regras de solubilidade podem ser usadas para previsões sobre a ocorrência de reações químicas.
3. Os cálculos quantitativos de solubilidade são baseados na constante de equilíbrio.

ROTEIROS E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Aula	Trabalho de classe	Ex. Fáceis	Problemas Médios	Diffíceis	Tópicos
Rever Exps. 11 e 12 S 10-1/10-1.2 (págs. 250-253)	1	Discussão	1	2		Solubilidade como um Processo de Equilíbrio
S 10-1.3/10-2 (págs. 253-256) Iniciar a Exp. 16	2	Discussão Exp. 16	1-2	3	4	Fatores que Afetam a Solubilidade
Concluir a Exp. 16 S 10-2.1/10-2.2 (págs. 256-260)	3	Discussão	3-5	7, 12, 13, 16	8*, 14, 15	Aspecto Qualitativo da Solubilidade
S 10-2.3/10-2.6 (págs. 260-263)	4	Discussão da Exp. 16 e S 10-2.1/10-2.6	6-10	17, 19, 22, 23	18, 20, 21	Aspecto Quantitativo, K_{ps}
Revisão	5	Trabalhar com problemas		26, 27	24, 25	
	6	Teste sobre Cap. 8-10				

Nota: As Experiências 17 e 18 necessitam preparação prévia.
* Os problemas assinalados com um traço abaixo do número tem a resposta dada no Livro-Texto.

DESENVOLVIMENTOSOLUBILIDADE: UM CASO DE EQUILÍBRIO (10-1)A Solubilidade do Iodo em Alcool Etilico (10-1.1)A Natureza Dinâmica do Equilíbrio de Solubilidade (10-1.2)

Estas seções destinam-se a chamar a atenção dos estudantes para as reações de equilíbrio relacionadas à solubilidade. O assunto não é novo, mas constitui uma revisão dos princípios apresentados no filme EQUILÍBRIO, reconsiderados especificamente para a dissolução. A Seção 10-1.2 explica também porque a "concentração" de sólidos não aparece na expressão de K (veja equações (7) e (8) do Livro-Texto). Através dessa revisão é feito um confronto marcante entre as propriedades das soluções aquosas moleculares e iônicas.

Os Fatores que Determinam a Solubilidade de um Sólido (10-1.3)Solubilidade de um Gás em um Líquido (10-1.4)

Estas seções contêm aplicações específicas das idéias de energia e de ordem discutidas nos Capítulos 7 e 9. Recomenda-se ao professor o assunto tratado à pág. 373 deste guia, sobre a Relação entre a Constante de Equilíbrio e a Energia Livre.

Ao explicar estas seções, é importante escolher cuidadosamente os termos empregados. As dificuldades surgem de dois pontos. Primeiro, o nome dos fatores opostos — máxima desordem e mínima energia — podem ser confundidos, sendo pois necessário que tais termos sejam usados com precisão. A outra dificuldade está no fato dessas tendências opostas causarem efeitos contrários na solubilidade de sólidos e na de gases. Note que um sistema sempre atinge o equilíbrio da mesma maneira — pela tendência à desordem máxima e à energia mínima. Esta regularidade universal deve ser bem salientada para que os casos particulares também possam ser nela baseados.

Ao discutir a Seq. 10-1.3, O Efeito da Temperatura (Livro-Texto, pág. 254), ajude os alunos a fim de evitar que cheguem à interpretação errônea que o aumento de temperatura sempre favorece a solução. A primeira frase do texto é específica que altas temperaturas sempre favorecem "o estado de maior desordem". Esta afirmativa se aplica ao sistema todo, considerando sólido e solvente como um estado e solução como outro.

SOLUÇÕES AQUOSAS (10-2)

Exp. 16, DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO ACETATO DE PRATA, AgCH₃COO,
entra aqui. Veja pág. 404 deste guia.

Tipos de Compostos Que São Eletrólitos (10-2.1)

Um conceito importante a salientar agora é o de que o íon é uma entidade química — suas propriedades independem das substâncias que lhe deram origem. Isto é pronta e rapidamente demonstrado através de algumas reações de precipitação, como por exemplo a identificação de SO₄⁻² por Ba⁺² ou Cl⁻ por Ag⁺.

Os professores que anteriormente se empenharam em estabelecer distinções entre os termos ionização e dissociação, apreciarão a ênfase sobre os dois principais meios mediante os quais os íons em solução podem e realmente se formam. Isto foi feito sem a necessidade de introduzir novos e desnecessários termos.

As vezes (errôneamente) conclui-se que se uma substância forma uma solução aquosa iônica, forma também um sólido iônico. O exemplo do HCl foi dado especificamente para mostrar que isso não é verdade. A situação oposta, contudo, sempre é válida; um sólido iônico sempre formará uma solução iônica.

É bem oportuna agora, uma discussão sobre íons poliatômicos. Descreva-os como um agrupamento de átomos eletricamente carregados que permanecem unidos. Suas cargas podem ser positivas ou negativas. Os estudantes já tiveram oportunidade de conhecer um certo número deles, mas não estão ainda em condições para receberem muita informação sobre estrutura ou ligação. Os mais comuns estão abaixo relacionados, juntamente com suas estruturas.

ÍONS POLIATÔMICOS

<u>ÍON</u>	<u>FÓRMULA ESTRUTURAL</u>	<u>FORMA</u>
OH ⁻ , CN ⁻		linear
SCN ⁻		linear
NO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻²		plana triângulo equilátero
H ₃ O ⁺		piramidal (presumível)
SO ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³ ClO ₄ ⁻ , NH ₄ ⁺		tetraédrica
(OOC ₂ COO) ⁻² íon oxalato		cada — C — O ⁻ = O é plano, triângulo equilátero

Aspecto Qualitativo das Solubilidades em Água (10-2.2)

Este assunto deve ser apresentado como resultante de diversas experiências, entre as quais a de nº 11. As regras de solubilidade não são leis misteriosas que devam ser memorizadas, mas fornecem um bom meio para expressar um número enorme de experimentos. Por exemplo, a tabela 10-I do Livro-Texto, aplicada a todos os elementos metálicos (aproximadamente 80), se constitui num bom guia para o conhecimento da solubilidade de cerca de 900 compostos. Mesmo se considerarmos os vinte metais mais comuns, a tabela correlaciona o comportamento de mais de 200 compostos. Na Exp. 11 o aluno observou somente 6 (ou 12) substâncias.

Dê ênfase ao fato de que êste é um exemplo da utilidade da generalização. As figuras mostram como as solubilidades de vários ânions se relacionam com a tabela periódica.

Lei do Equilíbrio (10-2.3)

Cálculo da Solubilidade do Cloreto Cuproso em Água (10-2.4)

Introduza a constante do produto de solubilidade simplesmente como um nome especial para a constante de equilíbrio de uma reação particular — a dissolução de uma substância pouco solúvel, em um solvente ionizante. A próxima etapa — determinação das concentrações dos íons para substituir na expressão K_{ps} — geralmente apresenta dificuldades aos alunos. Chama-lhes a atenção, portanto, para o fato de que cada problema, para ser exequível, deve conter informações suficientes para permitir o cálculo do número de moles/litro para cada íon. Naturalmente, em alguns problemas (por exp., "Qual é a solubilidade do AgCl se $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$?") o objetivo é calcular o número de moles/litro a partir da constante do produto de solubilidade. Nesta altura a prática é importante, razão pela qual você deve passar vários problemas e discutí-los em classe.

Embora seja um detalhe, convém evitar o emprêgo da letra x como um símbolo. Isso evita que seja confundido com o sinal de multiplicação, especialmente em problemas de equilíbrio, onde freqüentemente se empregam as notações exponenciais, como por exemplo 1×10^{-3} . É preferível o uso das letras y , s ou a notação da concentração iônica, por exp. $[Cl^-]$.

As unidades para os valores de K_{ps} foram omitidas. É o que comumente se faz e isto não deve causar confusão. São sempre obtidas a partir das concentrações iônicas em moles/litro.

Os estudantes geralmente encontram dificuldades em desenvolver a apreciação adequada para o equilíbrio de solubilidade. Você deve suprir essa deficiência utilizando o método experimental, evitando assim que os problemas deste capítulo sejam considerados meros exercícios de aritmética. Basta uma série de tubos de ensaio, conforme se verifica na seguinte demonstração proposta.

Adicione dois volumes de solução de $AgNO_3$ 1 M a um volume de solução de K_2CrO_4 1 M, agite e deixe sedimentar. Decante uma pequena porção do sobrenadante e adicione a êsse líquido algumas gotas de uma solução de KCl 1 M. O aparecimento de um precipitado branco demonstra que os íons cromato não precipitaram completamente os íons prata da solução. Conclui-se também que para a precipitação do AgCl necessita-se de uma concentração de íons Ag^+ menor do que a necessária para precipitar o Ag_2CrO_4 . Essa conclusão pode ser comprovada pela adição de algumas gotas de solução de $AgNO_3$ 1 M a uma solução que contenha HCl e K_2CrO_4 ambos em concentrações 1 M; o AgCl precipita primeiro. Outra variante dessa experiência consiste em precipitar o Ag_2CrO_4 e em seguida adicionar HCl à mistura resultante. A adição contínua de HCl causará uma dissolução do precipitado amarelo de Ag_2CrO_4 e o aparecimento de um precipitado branco de AgCl. Experiências deste tipo convencerão o estudante da existência de um equilíbrio entre um precipitado e seus íons em solução. Veja outros exemplos na seção Materiais Suplementares.

Depois de você ter estabelecido a existência de um equilíbrio entre o precipitado e seus íons em solução, poderá, naturalmente, demonstrar a relação existente entre as concentrações dos íons em solução. Para ser bem sucedido é necessário que o estudante tenha entendido como a variação na concentração de um íon afeta a concentração de outro. Para ilustrar isso, prepare uma solução saturada de AgCl. Decante duas porções do líquido límpido. Adicione algumas gotas de HCl 1 M a uma delas e algumas gotas de $AgNO_3$ 1 M à outra. A turvação produzida em cada

amostra indica que a solubilidade do AgCl pode ser diminuída pela adição tanto de Ag^+ como de Cl^- . Conclui-se da discussão acima que para a reação representada pela equação



cuja expressão da constante de equilíbrio é

$$[M^+][A^-] = K_{ps} \quad (2)$$

uma alta concentração de um íon comum requer uma pequena concentração do outro. O fato de o produto das concentrações ser uma constante não é mais surpreendente.

Formar-se-á um precipitado? (10-2.5)

O estudante precisa saber como usar o K_{ps} para decidir se haverá ou não formação de precipitado em determinada mistura. Não confunda a expressão "produto de solubilidade" (valor do produto das concentrações no equilíbrio) com "produto iônico" (simplesmente o produto das concentrações dos íons existentes se nada acontecesse). O produto iônico é obtido diretamente do enunciado do problema e a previsão surge da comparação entre produto iônico e K_{ps} .

EXPERIÊNCIA 16 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO ACETATO DE PRATA, $AgCH_3COO$

OBJETIVO. Determinação experimental da constante do produto de solubilidade, como uma introdução aos equilíbrios de solubilidade.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. As três soluções são identificadas segundo o método de preparação empregado e a identificação deve estar bem visível aos estudantes. O excesso de sólido no fundo de cada frasco das soluções estoque deve ser bem evidente e diferir de um frasco para outro. Assinale que o método é semelhante ao usado na Exp. 7.

OCASIAO OPORTUNA. Realize esta experiência no início do Capítulo 10, antes de discutir a Seção 10-2.3.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU PAR)

100 ml de solução I, II ou III (veja Sugestão 1) 20 cm de fio de cobre (nº 16) acetona (para lavagem) lixa para metal ou palhinha de aço	frasco lavador cilindro graduado de 100 ml (veja Sugestão 2) bēquer de 250 ml balança ($\pm 0,01$ g)
---	--

DURAÇÃO. Esta experiência requer dois períodos de vinte minutos. Na primeira aula executam-se os procedimentos de (a) a (c) e na segunda de (d) a (e).

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. Prepare três soluções saturadas de acetato de prata a partir de diferentes concentrações iniciais. Prepare-as com alguns dias de antecedência. Obtenha a solução I colocando 16 gramas de acetato de prata por litro. O acetato de prata pode ser comprado ou preparado no próprio laboratório. Aqueça a solução a 40°C para que quase todo o sólido se dissolva (a solubilidade a 40°C é 14,1 gramas/litro). É possível que se forme uma solução supersaturada a menos que apareça algum sólido durante o resfriamento à temperatura ambiente. Para cada litro das soluções II e III, misture 500 ml de cada componente, conforme indicado a seguir:

Solução	$AgNO_3$	g/500 ml	$NaCH_3COO$	(anidro) g/500 ml	(tri-hidrato) g/500 ml
II	0,2 M	17	0,2 M	8,2	13,6
III	0,3 M	25,5	0,3 M	12,3	20,4

Se nenhum sólido se formar, junte à solução, como germe, um cristal de acetato de prata. Não aqueça.

As soluções devem ser preparadas em quantidades suficientes para que cada estudante receba uma amostra de 100 ml de uma das três soluções. As amostras podem ser facilmente distribuídas usando-se um equipamento com um sifão de maneira tal que o tubo coletor fique logo acima da fase sólida, permitindo assim obter uma amostra isenta de sólido.

Como a curva de solubilidade do acetato de prata é bastante inclinada (1,21 gramas/100 ml a 30°; 1,04 gramas/100 ml a 20°), as soluções devem estar à mesma temperatura, caso contrário os resultados não poderão ser comparados.

A solubilidade aumenta à medida que crescem as concentrações de $Na^+(aq)$ e $NO_3^-(aq)$. Isto se torna evidente nas soluções II e III. O produto de solubilidade não é bem conhecido, sendo encontrado em várias fontes valores entre 2×10^{-3} e 6×10^{-3} (à temperatura ambiente).

Se você desejar melhor concordância entre os valores do produto de solubilidade a partir das três soluções, reduza as concentrações das soluções II e III de uma certa quantidade de modo a diminuir $Na^+(aq)$ e $NO_3^-(aq)$, mas é possível que durante a preparação se forme uma solução supersaturada.

Maior concordância é obtida se os estudantes trabalharem com uma única solução (por exemplo, Solução I) mas isto prejudica o objetivo da experiência. Veja a resposta dada para o Cálculo nº 5.

2. Um cilindro graduado de 100 ml pode ser colocado junto a cada uma das três soluções, evitando assim a necessidade de se ter 1 cilindro para cada equipe de estudantes.
3. Você talvez queira propor uma outra alternativa aos estudantes mais capazes. Dê-lhes soluções que conttenham um íon em excesso, além das já descritas acima.
4. A prata pode ser lavada e recuperada pela dissolução em uma quantidade apropriada de HNO_3 6 M. Se for usada na Exp. 7, a concentração de H^+ deve ser suficientemente baixa na solução final de tal modo que o $Cu(s)$ não reaja com o HNO_3 produzindo NO . Talvez seja preferível cristalizar o $AgNO_3(s)$ a partir da solução, após evaporá-la parcialmente. Alternativamente, o $AgCl$ pode ser precipitado e utilizado nas Exps. 2 ou 25.

CÁLCULOS. Os dados incluídos aqui são médias de resultados obtidos por alunos secundários.

1. Calcule o número de moles de $Cu(s)$ que reagiram com os íons de prata.

Resposta

$$\text{Moles de } Cu(s) = \frac{\text{g de } Cu(s) \text{ que reagiram}}{63,5 \text{ g/mole}}$$

	Soluções Testadas		
	I	II	III
g de Cu que reagiu	$0,20 \pm 0,02$ g	$0,22 \pm 0,02$ g	$0,23 \pm 0,02$ g
Moles de $Cu(s)$	$3,2 \times 10^{-3} \pm 10\%$	$3,5 \times 10^{-3} \pm 10\%$	$3,6 \times 10^{-3} \pm 10\%$

2. Recordando a relação entre $\text{Ag}^+(\text{aq})$ e $\text{Cu}(\text{s})$ obtida na Exp. 7, quantos moles de íons prata, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, existiam na amostra de 100 ml? Qual é a concentração dos íons prata, em moles por litro?

Resposta

Moles de $\text{Ag}^+ = 2$ [moles de $\text{Cu}(\text{s})$ que reagiram]

	Soluções Testadas		
	I	II	III
moles de $\text{Ag}^+(\text{aq})/100\text{ ml}$	$6,4 \times 10^{-3} \pm 10\%$	$7,0 \times 10^{-3} \pm 10\%$	$7,2 \times 10^{-3} \pm 10\%$
moles/litro	$6,4 \times 10^{-2} \pm 10\%$	$7,0 \times 10^{-2} \pm 10\%$	$7,2 \times 10^{-2} \pm 10\%$

3. Qual é a concentração de íons acetato, também presentes, em moles por litro?

Resposta: Visto que Ag^+ e CH_3COO^- reagem na relação molar de 1/1 para formarem $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$, e lembrando que ao serem misturados para a preparação das soluções saturadas suas concentrações molares iniciais eram iguais, a concentração dos íons acetato será igual à dos íons prata.

4. Calcule o valor do K_{ps} para o acetato de prata à temperatura ambiente.

Resposta

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

	Soluções Testadas		
	I	II	III
K_{ps}	$(4,1 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(4,9 \pm 1,0) \times 10^{-3}$	$(5,2 \pm 1,0) \times 10^{-3}$

5. Compare seus resultados com os de seus colegas que usaram outras soluções saturadas de acetato de prata que continham quantidades diferentes de sólido, $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$. Que conclui você da comparação dos resultados?

Resposta: O K_{ps} é geralmente constante para as três soluções. Pode haver aqui alguma dificuldade, caso as soluções não sejam preparadas cuidadosamente e se a experiência não for executada com cuidado, ou, ainda, se o K_{ps} for calculado sem se levar em conta a incerteza, que é grande. Uma vez que seu valor é baseado na concentração do $\text{Ag}^+(\text{aq})$ que tem uma incerteza de $\pm 10\%$, os resultados obtidos no item 4 terão uma incerteza ao redor de $\pm 20\%$. Faça com

que os alunos consultem outros valores de K_{ps} no Livro-Texto. Eles frequentemente diferem entre si de muitas potências de 10. Deve-se chamar a atenção do estudante para a variação do K_{ps} com a temperatura, visto que algumas diferenças obtidas podem ser devidas a isso, embora se tenha feito um esforço para manter a temperatura constante.

Não há necessidade de discutir a influência de outros íons em solução.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

1. Proponha outro método para determinar a concentração de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ na solução saturada, usando o mesmo método experimental ou algum outro.

Resposta: A prata pode ser pesada para a determinação de $[\text{Ag}^+]$, conforme feito na Exp. 7.

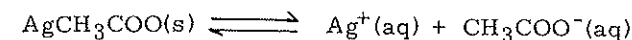
2. Formar-se-ia um precipitado se misturássemos 100 ml de AgNO_3 0,02 M e 100 ml de NaCH_3COO 0,02 M? Use em seus cálculos a média dos valores de K_{ps} do acetato de prata obtidos por seus colegas.

Resposta: Após a mistura, a concentração dos íons será:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 0,01 \text{ M} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 0,01 \text{ M} \\ [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] &= (1 \times 10^{-2})(1 \times 10^{-2}) = 1 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Em virtude desse valor (1×10^{-4}) ser menor que o K_{ps} , não se espera precipitado algum.

3. Suponha que se tenha acrescentado um pouco de acetato de sódio, NaCH_3COO , a uma solução saturada de acetato de prata em equilíbrio com certa quantidade de $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$. 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:



Resposta: Aumentando-se a quantidade de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ o equilíbrio se desloca no sentido de consumir este reagente produzindo mais $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$ e removendo íons $\text{Ag}^+(\text{aq})$ da solução.

4. Calcule a concentração do íon $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 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?

Resposta: Usando o valor $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-3}$, obtemos

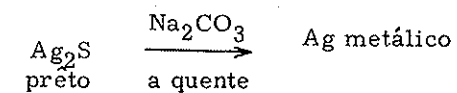
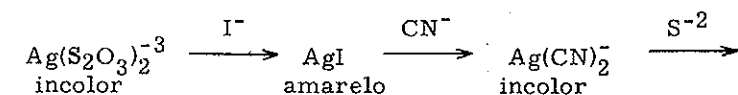
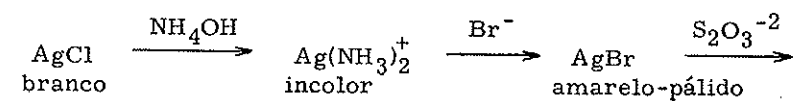
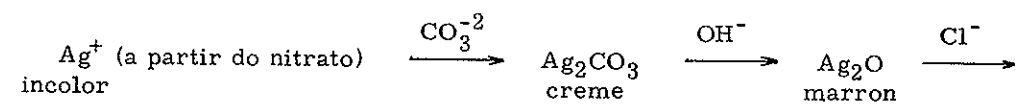
$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 5,0 \times 10^{-3} \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{5,0 \times 10^{-3}}{1,0} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/litro} \end{aligned}$$

Este valor concorda com a previsão feita na Pergunta 3, visto ser menor do que 7×10^{-2} , encontrado na experiência.

DISCUSSÃO POSTERIOR. O cálculo 5 (comparação dos resultados) é muito importante. É de interesse a discussão pormenorizada dos cálculos visto que são fundamentais para a compreensão do K_{ps} .

MATERIAL SUPLEMENTAR

No J. Chem. Education, 36, 45 (1959), J. R. Schwenk fornece uma série de reações mostrando a solubilidade de compostos de prata. A série segue as seguintes fases:



Você pode usar este esquema como recapitulação. Evite, entretanto, os três íons complexos. Eles serão estudados no Capítulo 22.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Já verificamos que deve haver colisão de moléculas para que ocorra uma reação. Comumente quando dois sólidos são postos em contacto, um número muito pequeno de moléculas podem colidir com energia suficiente para reagirem. Eis porque as reações entre sólidos são em geral muito lentas. Os químicos aumentam a velocidade dessas reações, primeiramente por meio de uma dissolução — geralmente em água, onde as espécies reagentes (moléculas ou íons) estão sempre hidratadas. Em muitos casos os químicos estão interessados em fazer com que os reagentes entrem em solução (dissolução) ou em remover os produtos da solução (precipitação de um sólido, separação de um líquido ou desprendimento de um gás). Esses são processos importantes na análise e na síntese. Os químicos precisam também conhecer quais os fatores que influem na solubilidade, na reação entre as partículas dissolvidas e no equilíbrio químico em solução. O Livro-Texto discute um certo número de equilíbrios específicos e que são importantes em solução aquosa. Aplicaremos nossos conhecimentos sobre velocidades das reações e equilíbrios químicos, adquiridos nos dois capítulos precedentes, a fim de prever o sentido, a velocidade e a extensão de uma reação em solução.

A principal característica de uma reação é sua constante de equilíbrio. São resolvidos muitos problemas com a finalidade de ilustrar a utilização da constante para o cálculo da solubilidade. É interessante que o estudante conheça certos nomes especiais, como por exemplo produto de solubilidade. Mais tarde K_A e K_B serão estudados, assim como outras constantes de equilíbrio.

Os tópicos discutidos são

- O Papel do Solvente
- Equilíbrio de Solubilidade
- Previsão Quantitativa da Solubilidade
- A Natureza dos Processos de Dissolução

O PAPEL DO SOLVENTE

O químico profissional precisa conhecer as propriedades de muitos solventes. No curso secundário, em virtude do tempo limitado e da complexidade do assunto, somente um deles será examinado com detalhes — a água. Recorde que esta substância tem muitas propriedades anômalas para um composto de tal massa molecular. Admitindo que as forças de van der Waals existentes na água e nos hidrocarbonetos são da mesma ordem de grandeza, o ponto de ebulição da água se compara ao de um composto de massa molecular aproximadamente 100 (C_7H_{16} , massa molecular = 100; ponto de ebulição = $98,4^\circ C$). Se existissem apenas forças dessa natureza, a água teria seguramente ponto de ebulição menor que o do H_2S , $-60,8^\circ C$. O alto ponto de ebulição e outras propriedades imprevistas (ponto de fusão, calor de fusão e calor de vaporização) estão relacionadas com a tendência de suas moléculas se agruparem e formarem grandes agregados moleculares. Esta propriedade é explicada em termos de ligações de hidrogênio e será discutida no Capítulo 17.

Além das ligações de hidrogênio, a água possui um momento dipolar resultante das ligações $O-H$, que formam um ângulo de 105° . Em virtude do caráter dipolar, as moléculas se alinham de maneira mais ou menos regular dando origem a grandes agregados moleculares no estado líquido. Este arranjo acentua grandemente o efeito do momento dipolar, dando origem a uma elevada constante dielétrica. Esta constante faz parte da equação relacionada às forças atrativas entre duas cargas. Sua inclusão freqüentemente não é indicada porque a relação dada refere-se ao vácuo, que tem constante dielétrica igual a unidade. A constante dielétrica

ca figura no denominador da equação; portanto, quanto maior seu valor, menor será a força de atração entre as partículas carregadas.

Quando as substâncias são dissolvidas em água, três processos podem ocorrer conforme a natureza dessas substâncias: (1) as moléculas apenas se separam, hidratando-se (álcool em água); (2) os íons se separam e se hidratam ($NaCl$ em água); ou (3) as moléculas originam íons que também se hidratam (HCl em água). As substâncias que simplesmente se dissolvem, provavelmente o fazem por um processo de formação de pontes de hidrogênio com as moléculas da água. Os sais se separam em íons porque, como se mencionou acima, a força eletrostática entre os íons é vencida pela atração das moléculas de água. A razão pela qual as moléculas de certas substâncias se dissociam em água formando íons é um tanto mais sutil. Maiores detalhes para a compreensão desse fenômeno serão dados nos Capítulos 15-17.

EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

O Livro-Texto cita várias regras de solubilidade na Tabela 10-I. Encoraje o estudante a usá-las ao máximo. Seria interessante, contudo, ter uma visão geral sobre a solubilidade. A extensão da solubilidade de uma substância sólida é governada pela energia mínima e máxima desordem. Quando se trata de sólidos, a desordem sempre favorece a dissolução visto serem eles ordenados e as soluções desordenadas. Levando-se em consideração a energia, o fato de uma substância se dissolver em água dependerá da energia que ela possui quando sólida e quando dispersa em água. Espera-se que o estado mais provável seja o de mais baixa energia. O estado sólido (não dissolvido) é favorecido pela elevada atração inter-iônica, baixa energia de hidratação e pelo arranjo ordenado do retículo cristalino. A magnitude da atração inter-iônica é tanto maior quanto maior a carga do íon e menor o seu tamanho. Muitos sólidos que contêm ligações covalentes têm baixa solubilidade em água porque a energia requerida para separar as moléculas é maior do que aquela desprendida quando as moléculas se hidratam. A dissolução é favorecida pela baixa atração inter-iônica no sólido e pela alta energia de hidratação dos íons ou moléculas dissolvidas.

PREVISÃO QUANTITATIVA DA SOLUBILIDADE

As regras acima desenvolvidas possibilitam-lhe fazer uma previsão qualitativa e aproximada da solubilidade. Quanto às medidas quantitativas, pode-se obter diretamente o resultado pesando-se o sólido dissolvido por litro. Muitos sais, entretanto, são tão pouco solúveis que medidas desse tipo tornam-se bastante difíceis. Para esses casos são utilizados os cálculos termodinâmicos de K_{ps} . Recorde a equação apresentada na pág. 375.

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Se ΔH e ΔS de uma solução forem conhecidos ou puderem ser calculados a partir de dados disponíveis, pode-se obter o ΔF da solução. Empregando-se a equação (3), discutida na pág. 376, obtém-se a relação entre a energia livre e a constante do produto de solubilidade,

$$\Delta F = -2,3RT \log K_{ps} \quad (4)$$

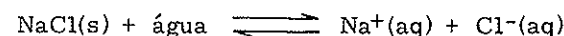
Este é outro exemplo da utilidade da função energia livre.

Lembre-se que a dissolução do NH_4Cl foi dada como um exemplo de processo endotérmico espontâneo. Existem muitos outros casos desse mesmo tipo. Podemos explicar tal comportamento com base na equação (3). Lembre-se que um processo espontâneo requer um valor negativo para ΔF e que este será negativo se $T\Delta S$ for suficientemente grande, mesmo que ΔH seja positivo. Segue-se que se T for suficientemente alto, maior número de substâncias tornar-se-ão solúveis e assim a solubilidade aumenta com a temperatura. Em termos da nossa definição de entropia — a propriedade que mede o grau de desordem da distribuição de energia em um sistema — a dissolução dos sólidos será acompanhada por um aumento de entropia (na solução as partículas têm muito mais espaços disponíveis). Não nos deve surpreender, portanto, que muitos processos de dissolução sejam endotérmicos.

A NATUREZA DO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO

Uma consideração detalhada sobre o fenômeno da solubilidade deve abranger a análise de duas expressões: a variação do conteúdo de calor, ou ΔH do processo; e a variação de entropia, ou ΔS do processo. Vamos imaginar a dissolução de um sólido iônico e supor que o processo de rutura se dê em etapas, cada uma delas representando a formação ou rutura de várias ligações ou a alteração de várias atrações intermoleculares ou inter-iônicas. Somando-se, então, os termos de energia associados a cada etapa, obtemos ΔH para o processo de dissolução.

Analisemos agora o ΔH para a dissolução de um sólido cristalino como o NaCl . Podemos considerar um número hipotético de etapas envolvendo termos de energia, cada uma facilmente imaginada a partir do modelo proposto. Tal análise ajuda-nos a perceber quais ligações ou interações são importantes, mas não significa que a dissolução se processe nas etapas supostas. A equação total é:



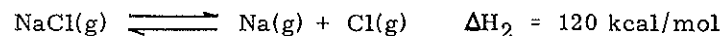
onde $\text{Na}^+(\text{aq})$ e $\text{Cl}^-(\text{aq})$ representam os íons em solução aquosa. Vamos admitir as seguintes etapas:

1. A vaporização do NaCl , produzindo moléculas gasosas de NaCl .



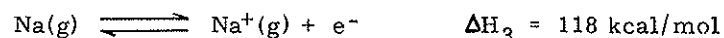
Este é um processo endotérmico. O calor absorvido é o de sublimação.

2. O fornecimento de energia suficiente para quebrar as ligações e formar átomos neutros.



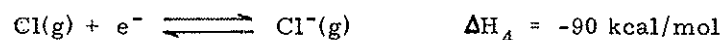
Este é um processo endotérmico, o calor fornecido corresponde à energia de ligação.

3. A ionização dos átomos de sódio é representada pela equação



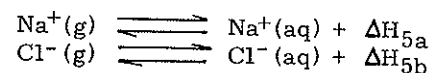
Esta reação é endotérmica e o calor utilizado corresponde à energia de ionização.

4. A ionização dos átomos de cloro corresponde à equação



Esta é a primeira etapa exotérmica do processo e libera cerca de 90 kcal (menos do que a energia absorvida na etapa 3).

5. Dissolvendo-se agora esses dois íons em água:



Somando-se todos os calores obtém-se o ΔH para o processo completo. Seu valor é geralmente de algumas poucas kcal (para o NaCl é -1kcal).

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{5a} + \Delta H_{5b} = \text{calor de dissolução}$$

$$(+40) + (+120) + (+118) + (-90) + \Delta H_{5a} + \Delta H_{5b} = -1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{5a} + \Delta H_{5b} = -180 \text{ kcal/mol}$$

Vê-se que a soma ($\Delta H_{5a} + \Delta H_{5b}$) é exotérmica e seu valor é quase 200 kcal. É o resultado de dois processos:

- (a) Quando um íon positivo se dissolve, interage com as extremidades negativas das moléculas de água.
- (b) Quando um íon negativo se dissolve, interage com as extremidades positivas das moléculas de água.

A variação de calor para o processo completo envolve a soma dos termos de calor de cada uma das etapas citadas. Uma vez que a grande quantidade de energia necessária para separar os íons positivos dos negativos na etapa (1) deve provir da interação entre os íons carregados positiva e negativamente e as regiões carregadas do solvente, torna-se claro porque os sais se dissolvem mais prontamente em solventes polares (solventes em cujas moléculas existe uma extremidade positiva e outra negativa). As moléculas não polares, não interagindo fortemente com os íons (como na etapa 5), não fornecem a energia necessária para as etapas endotérmicas, tornando assim o processo proibitivamente endotérmico.

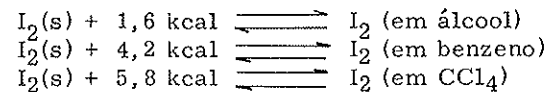
A estimativa do valor de ΔS para o processo, a partir do nosso modelo, é muito mais difícil e implica num estudo estatístico da desordem do sistema. Em geral, o termo ($-T\Delta S$) para um processo de dissolução é negativo, podendo predominar um fraco processo endotérmico, mas não um fortemente endotérmico.

Para substâncias do tipo da parafina e gasolina, cujas moléculas não polares estão fracamente ligadas entre si, o ΔH (solução) é pequeno e o fator determinante do processo é ($-T\Delta S$). A melhor interpretação para $T\Delta S$ é dizer que ele representa a medida da desordem de um sistema. Se vamos de um sistema ordenado, por exemplo dois componentes em frascos separados, a outro desordenado, resultante da mistura dos dois componentes formando uma solução, o valor de $T\Delta S$ é positivo, mas torna-se negativo pois aparece como ($-T\Delta S$) na expressão de ΔF . Com isto ΔF torna-se mais negativo e sua contribuição para o processo é aumentada.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 10-1. O calor de dissolução do iodo em 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 CCl₄, justifique a previsão de que a solubilidade do I₂ no benzeno é maior do que no tetracloreto de carbono, mas é mais baixa do que no álcool.

Resposta



O calor absorvido na dissolução de I₂ em benzeno é menor do que na dissolução em CCl₄. Isso significa que, no primeiro caso, o efeito energético que se opõe à desordem é menor e conseqüentemente a solubilidade em benzeno é maior que em CCl₄. De outro lado, o calor absorvido na dissolução em benzeno supera o do álcool e havendo maior efeito energético opondo-se a tendência para a desordem, a solubilidade em benzeno será menor que em álcool etílico.

Ex. 10-2. Considerando o calor de dissolução do cloro em água, -6,0 kcal/mol (calor desprezado), qual a previsão da solubilidade do cloro à pressão de 1 atm e à temperatura de 20°C, comparada à solubilidade do oxigênio e do óxido de dinitrogênio, N₂O?

Resposta



O calor desprezado por mol de substância dissolvida é maior para o cloro do que para o O₂ e N₂O. Portanto, há maior tendência para a energia mínima na dissociação do Cl₂ do que na do O₂ ou N₂O. E em virtude dessa grande quantidade de energia (que favorece a dissolução) se opor praticamente ao mesmo valor da desordem, a solubilidade do Cl₂ será mais alta que a do O₂ e N₂O.

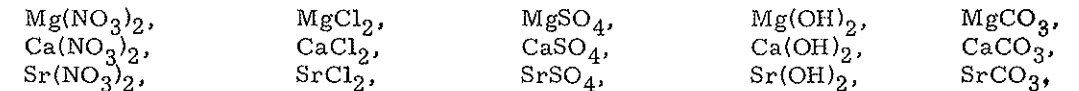
Ex. 10-3. Orientando-se pela tabela periódica, diga quais dos seguintes compostos formam soluções iônicas em água: carbeto de silício, SiC; brometo de magnésio, MgBr₂; tetrabrometo de carbono, CBr₄; cloreto crômico, CrCl₃.

Resposta

MgBr₂ e CrCl₃. Compostos contendo elementos situados em lados opostos da tabela periódica devem formar soluções iônicas em água. Os compostos MgBr₂ e CrCl₃ contêm um elemento metálico (lado esquerdo) e um não metálico (lado direito). Ambos devem formar soluções iônicas. Os outros dois compostos con-

têm unicamente elementos não metálicos e, portanto, não se espera que dêem soluções iônicas.

Ex. 10-4. Use as Figuras 10-4, 10-5 e 10-6 para dizer a solubilidade de cada um dos compostos mencionados abaixo. Escreva "sol" para os compostos solúveis e "baixa" para os de baixa solubilidade.



Resposta

Mg(NO ₃) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	Mg(OH) ₂	MgCO ₃
sol	sol	sol	baixa	baixa
Ca(NO ₃) ₂	CaCl ₂	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
sol	sol	baixa	baixa	baixa
3 Sr(NO ₃) ₂	SrCl ₂	SrSO ₄	Sr(OH) ₂	SrCO ₃
sol	sol	baixa	sol	baixa

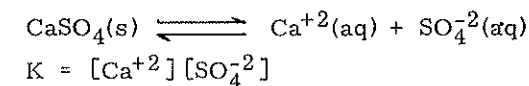
Ex. 10-5. Escreva a fórmula de cada um dos compostos mencionados abaixo e indique os que têm baixa solubilidade na água. Carbonato de prata; cloreto de alumínio; hidróxido de alumínio; cloreto cuproso (o cloreto do íon Cu⁺); cloreto cúprico (o cloreto do íon Cu²⁺); brometo de amônio.

Resposta

carbonato de prata	Ag ₂ CO ₃	baixa solubilidade
cloreto de alumínio	AlCl ₃	
hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃	baixa solubilidade
cloreto cuproso	CuCl	baixa solubilidade
cloreto cúprico	CuCl ₂	
brometo de amônio	NH ₄ Br	

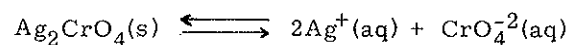
Ex. 10-6. Escreva a equação da dissolução do sulfato de cálcio, CaSO₄, e a expressão do produto de solubilidade.

Resposta



Ex. 10-7. Escreva a equação de dissolução do cromato de prata, Ag_2CrO_4 , e a expressão do produto de solubilidade. O cromato de prata se dissolve dando os íons Ag^+ e CrO_4^{2-} .

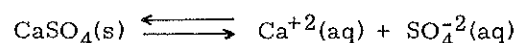
Resposta



$$K = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Ex. 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.

Resposta



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

De acordo com a Tabela 10-II, $K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$. Se a solubilidade for s moles por litro, as concentrações de Ca^{2+} e de SO_4^{2-} serão ambas iguais a s .

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s$$

$$K_{ps} = (s)(s) = (s)^2$$

$$(s)^2 = 2,4 \times 10^{-5} = 24 \times 10^{-6}$$

$$(s) = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

Ex. 10-9. Adicionam-se 50 ml de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M a 150 ml de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,008 M. Mostre que o valor encontrado para o produto das concentrações dos íons cálcio e sulfato é 6×10^{-5} . Formar-se-á um precipitado?

Resposta

O íon Ca^{2+} é diluído de 50 ml para 200 ml. Portanto, sua concentração é reduzida pelo fator

$$\frac{50 \text{ ml}}{50 \text{ ml} + 150 \text{ ml}} = \frac{50}{200} = \frac{1}{4}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{4} (0,04 \text{ M}) = 0,01 \text{ M} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

O íon SO_4^{2-} é diluído de 150 ml para 200 ml. Sua concentração é reduzida pelo fator $\frac{150}{200} = \frac{3}{4}$.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{3}{4} (0,008 \text{ M}) = 0,006 \text{ M} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

O produto será

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1 \times 10^{-2}) (6 \times 10^{-3}) = 6 \times 10^{-5}$$

Uma vez que 6×10^{-5} é um número maior que o K_{ps} ($2,4 \times 10^{-5}$) formar-se-á um precipitado.

Ex. 10-10. Use as figuras 10-5 e 10-6 ou a Tabela 10-I para saber quais 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 .

Resposta

O íon Pb^{2+} forma um iodeto, PbI_2 , muito pouco solúvel, o que não acontece com o Mg^{2+} . O sal NaI poderia ser usado para separar $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$. O Pb^{2+} , mas não o Mg^{2+} , forma um composto muito pouco solúvel com o íon sulfeto, S^{2-} . O sal Na_2S poderia ser usado para separar $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$. Tanto Pb^{2+} quanto Mg^{2+} formam compostos pouco solúveis com CO_3^{2-} . O sal Na_2CO_3 não poderia ser usado para separar $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$.

Pr. 1. 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.

Resposta

A adição de açúcar aumenta a área do sólido, havendo portanto um aumento na velocidade com que as moléculas se dissolvem. O líquido, entretanto, não fica mais doce, porque a adição do sólido aumenta a velocidade com que as moléculas deixam a solução na mesma proporção em que aumenta a velocidade com que elas entram em solução. O equilíbrio não é afetado pelo sólido adicionado.

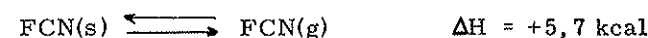
Pr. 2. Tendo em vista a discussão dos fatores que determinam a velocidade de dissolução (seção 10-1.2), proponha dois métodos que aumentem a velocidade com que o açúcar se dissolve na água.

Resposta

1. Redução do açúcar a grânulos ou uma pulverização para aumentar a área da superfície.
2. Elevação da temperatura para aumentar a velocidade com que as moléculas abandonam a superfície do cristal.

Quando a velocidade de dissolução é suficientemente rápida para permitir a formação de camadas líquidas saturadas nas imediações da superfície cristalina, com vêm notar que se torna eficiente agitar o líquido. Nestas circunstâncias, o fator determinante da velocidade é a velocidade de difusão no líquido e não a velocidade com que as moléculas abandonam a superfície sólida. Portanto, acelera-se a dissolução afastando-se o líquido saturado das imediações do cristal.

Pr. 3. Quando um sólido se evapora diretamente (sem passar pela fase líquida), dá-se ao processo o nome de sublimação. Um exemplo comum desse fenômeno é a sublimação do "gêlo sêco" (CO_2 sólido). Outras duas substâncias que sublimam são FCN e ICN:





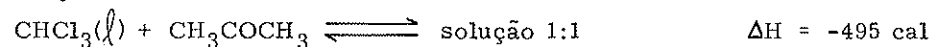
- (a) Na sublimação, a tendência para a máxima desordem favorece o sólido ou o gás?
- (b) Na sublimação, a tendência para a energia mínima favorece o sólido ou o gás?
- (c) A pressão de vapor do FCN sólido, a 201°K, é 760 mm. Tendo em vista a resposta ao item (b), o ICN sólido terá pressão de vapor mais alta ou mais baixa que o FCN sólido a essa mesma temperatura?

Resposta

- (a) Um gás é mais desordenado que um sólido, logo a desordem favorece a fase gasosa.
- (b) Durante a sublimação há absorção de calor, logo a mínima energia favorece a fase sólida.
- (c) Visto que ΔH favorece mais o ICN do que o FCN sólido, a pressão de vapor no equilíbrio será mais baixa. Os efeitos da desordem são aproximadamente os mesmos, à mesma pressão. De fato, a pressão de vapor do ICN sólido alcança 760 mm somente depois que a temperatura fôr elevada para 413°K.

Pr. 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 clorofórmio puro com acetona pura, a desordem aumenta ou diminui?
- (b) A tendência para a maior desordem favorece os reagentes ou o produto na reação:



- (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 (a) e (b), discuta o resultado experimental da miscibilidade desses dois líquidos.

Resposta

- (a) Visto que na solução são misturados dois tipos de moléculas, a desordem será maior do que aquela existente quando se considera separadamente cada líquido.
- (b) A tendência para a máxima desordem favorece o estado mais desordenado, isto é, a solução.
- (c) $\Delta H = -495$. O sinal negativo significa que há desprendimento de calor. Portanto, a tendência para a mínima energia favorece os produtos.
- (d) A dissolução dos dois líquidos em todas as proporções é consistente com o fato de que as duas tendências, máxima desordem e mínima energia, atuam conjuntamente favorecendo ambas a dissolução.

Pr. 5. Quais das seguintes substâncias se dissolvem no solvente indicado formando íons? Quais formam moléculas?

- | | |
|-----------------------------|--|
| (a) Sacarose em água | (e) HNO_3 em água |
| (b) RbBr em água | (f) S_8 em dissulfeto de carbono, CS_2 |
| (c) CHCl_3 em água | (g) ICl em álcool etílico |
| (d) CsNO_3 em água | |

Resposta

Prevê-se íons em

- (b) RbBr
 (d) CsNO_3
 (e) HNO_3

Prevê-se moléculas em

- (a) Sacarose
 (c) CHCl_3
 (f) S_8
 (g) ICl

Note que o problema não está relacionado com a quantidade que se dissolve. Assim, o CHCl_3 tem uma solubilidade limitada em água, mas a quantidade dissolvida permanece em estado molecular.

Pr. 6. Dentre as substâncias mencionadas no Problema 5, quais poderiam ser chamadas eletrólitos?

Resposta: (b), (d), (e).

Pr. 7. Admita que os seguintes compostos se dissolvem em água formando na solução íons independentes e móveis. Escreva as fórmulas e os nomes dos íons que provavelmente se formarão.

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| (a) HI | (d) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ |
| (b) CaCl_2 | (e) KNO_3 |
| (c) Na_2CO_3 | (f) NH_4Cl |

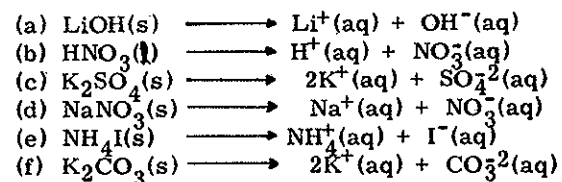
Resposta

- (a) $\text{H}^+(\text{aq})$, íon hidrogênio; $\text{I}^-(\text{aq})$, íon iodeto.
 (b) $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$, íon cálcio; $\text{Cl}^-(\text{aq})$, íon cloreto.
 (c) $\text{Na}^+(\text{aq})$, íon sódio; $\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})$, íon carbonato.
 (d) $\text{Ba}^{+2}(\text{aq})$, íon bário; $\text{OH}^-(\text{aq})$, íon hidróxido.
 (e) $\text{K}^+(\text{aq})$, íon potássio; $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, íon nitrato.
 (f) $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, íon amônio; $\text{Cl}^-(\text{aq})$, íon cloreto.

Pr. 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: (a) $\text{LiOH}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Resposta

Pr. 9. O que aconteceria se fossem misturados volumes iguais de MgSO_4 0,1 M e ZnCl_2 0,1 M?

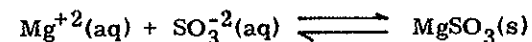
Resposta

Nada. As duas soluções simplesmente se misturariam, não se formando precipitado. Todas as combinações entre esses íons dão substâncias solúveis.

Pr. 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.

Resposta

Formar-se-ia um precipitado de MgSO_3 .



Pr. 11. Usando as Figs. 10-4 a 10-6 (ou Tabela 10-1), explique as solubilidades dos compostos que contêm os seguintes íons:

Ânions	Cations
(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 os carbonatos alcalinos são solúveis.
 (b) Todos os carbonatos alcalino-terrosos têm baixa solubilidade.

Resposta

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

- (c) Todos os sulfetos alcalino-terrosos são solúveis.
 (d) Todos os hidróxidos dos cátions do quarto período, exceto KOH , têm baixa solubilidade. (Note que Se, Br e Kr não formam cátions.)
 (e) Todos os cloretos dos cátions do quinto período têm alta solubilidade, exceto o de Ag^+ .

Pr. 12. Escreva as fórmulas empíricas de cada um dos seguintes compostos e indique quais têm baixa solubilidade:

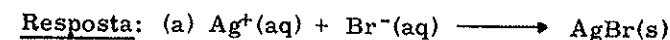
- (a) sulfeto de prata
 (b) sulfeto de potássio
 (c) sulfeto de amônio
 (d) sulfeto de níquel
 (e) sulfeto ferroso (Fe^{+2})
 (f) sulfeto férrico (Fe^{+3})

Resposta

- (a) Ag_2S (baixa)
 (b) K_2S
 (c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
 (d) NiS (baixa)
 (e) FeS (baixa)
 (f) Fe_2S_3 (baixa)

Pr. 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

- (a) $\text{Ag}^+(aq) + \text{Br}^-(aq) \longrightarrow \text{AgBr}(s)$
 (b) Não há precipitado.
 (c) $\text{Al}^{+3}(aq) + 3\text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(s)$
 (d) $\text{Pb}^{+2}(aq) + 2\text{I}^-(aq) \longrightarrow \text{PbI}_2(s)$
 (e) $\text{Ba}^{+2}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) \longrightarrow \text{BaSO}_4(s)$

Pr. 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 com $\text{Cl}^-(aq)$, 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 $\text{Cl}^-(aq)$.

Resposta

- (a) Deveria estar presente Pb^{+2} .
 (b) Um ou mais de um dos seguintes íons deveriam estar presentes: $\text{Cu}^+(aq)$, $\text{Ag}^+(aq)$ e Hg_2^{+2} .

- (c) Um ou mais de um dos seguintes íons deveriam estar presentes: $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$, $\text{Sr}^{+2}(\text{aq})$, $\text{Ba}^{+2}(\text{aq})$ e $\text{Ra}^{+2}(\text{aq})$.

Pr. 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 íon sulfeto.

Resposta

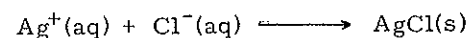
- (a) $\text{K}^+(\text{aq})$.
 (b) $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$.
 (c) Qualquer cátion do quarto período, exceto $\text{K}^+(\text{aq})$ e $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$.
 (d) $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$.

Pr. 16. A solubilidade do cloreto de prata é tão baixa que praticamente todo é precipitado quando se adiciona um excesso de cloreto de sódio a uma solução de nitrato de prata. Qual será 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.

Resposta

50,0 ml de uma solução de AgNO_3 0,100 M contém (0,0500 litro) (0,100 mol/litro) = $5,00 \times 10^{-3}$ mol de $\text{Ag}^+(\text{aq})$



Portanto, forma-se $5,00 \times 10^{-3}$ mol de AgCl .

A massa desse número de moles é

$(5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}) (143 \text{ g/mol}) = 0,715 \text{ g}$

Pr. 17. Escreva a expressão do produto de solubilidade para cada uma das seguintes reações:

- (a) $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{+2}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{-2}(\text{aq})$
 (b) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
 (c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{-3}(\text{aq})$

Resposta

- (a) $K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$
 (b) $K_{\text{ps}} = [\text{Zn}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$
 (c) $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{+2}]^3 [\text{PO}_4^{-3}]^2$

Pr. 18. Escreva a expressão do produto de solubilidade aplicável à solubilidade em água de cada uma das seguintes substâncias:

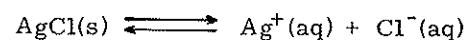
- (a) carbonato de cálcio
 (b) sulfeto de prata
 (c) hidróxido de alumínio

Resposta

- (a) $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]$
 (b) $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{-2}]$
 (c) $K_{\text{ps}} = [\text{Al}^{+3}] [\text{OH}^-]^3$

Pr. 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.

Resposta



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

mas aqui

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

$$1,4 \times 10^{-4} = [\text{Ag}^+]^2$$

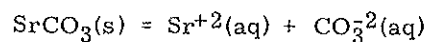
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,4 \times 10^{-4}} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Solubilidade} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Pr. 20. Experiências mostram que 0,0059 g de SrCO_3 se dissolve em 1,0 litro de água a 25°C . Qual o K_{ps} para SrCO_3 ?

Resposta: $1,6 \times 10^{-9}$.

Resposta



Para cada mol dissolvido, formam-se um mol de Sr^{+2} e um mol de CO_3^{-2} .

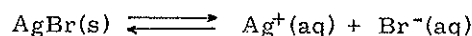
Moles de $\text{SrCO}_3(\text{s})$ dissolvido

$$= \frac{0,0059 \text{ g/litro}}{148 \text{ g/mol}} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}] = (4,0 \times 10^{-5})^2 = 1,6 \times 10^{-9}$$

Pr. 21. Quantos miligramas de brometo de prata se dissolvem em 20 litros de água? (Use os dados da Tabela 10-II.)

Resposta



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13} = 50 \times 10^{-14}$$

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

$$[\text{Ag}^+]^2 = 50 \times 10^{-14}$$

$$[\text{Ag}^+] = 7,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

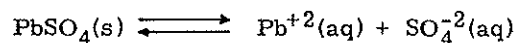
Em 20 litros haverá $20 \times 7,0 \times 10^{-7} = 1,4 \times 10^{-5}$ mol de AgBr.

Em 20 litros haverá $(1,4 \times 10^{-5} \text{ mol}) (188 \text{ g/mol}) = 2,63 \times 10^{-3}$ grama de AgBr.

Em 20 litros, dissolvem-se 2,63 miligramas de AgBr.

Pr. 22. Adiciona-se 0,002 mol de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sólido a um litro de H_2SO_4 0,001 M. Formar-se-á um precipitado de sulfato de chumbo à medida que o nitrato de chumbo se dissolve?

Resposta



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,3 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,002 \text{ mol}}{\text{litro}}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,001 \text{ mol}}{\text{litro}}$$

Se todo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se dissolve, o produto das concentrações iônicas dá
 $(2 \times 10^{-3}) (1 \times 10^{-3}) = 2 \times 10^{-6}$

Este valor é maior que o K_{ps} ; portanto essas concentrações não podem persistir; algum $\text{PbSO}_4(\text{s})$ precipitará, removendo os íons até levar o produto das concentrações ao seu valor real, $K_{\text{ps}} = 1,3 \times 10^{-8}$.

Pr. 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 na água da torneira seja aproximadamente 10^{-5} M, formar-se-á um precipitado?

Resposta

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(0,010 \text{ litro}) (1,0 \text{ mol/litro})}{1,0 \text{ litro}} = 0,010 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

Produto experimental: $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (10^{-2})(10^{-5}) = 10^{-7}$. Este excede a

$K = 1,7 \times 10^{-10}$. Logo, formar-se-á um precipitado.

Pr. 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?

Resposta

Forma-se um precipitado se a concentração de cloreto ultrapassar o valor que faz o produto $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$ se igualar a K_{ps} .

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-8}$$

$[\text{Cl}^-]$ na água destilada não pode ser maior que $1,7 \times 10^{-8}$ M.

Pr. 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? ($K_{\text{ps}} = 5 \times 10^{-33}$)

Resposta

Meio litro de solução de AlCl_3 2×10^{-3} M contém 1×10^{-3} mol de Al^{3+} .

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{1 \times 10^{-3}}{10^3} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Meio litro de solução 4×10^{-2} M de NaOH contém 2×10^{-2} mol de OH^- .

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \times 10^{-2}}{10^3} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = (1 \times 10^{-6}) (2 \times 10^{-5})^3 = 8 \times 10^{-21}$$

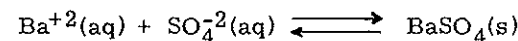
O produto de solubilidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é 5×10^{-33} . Como é muito menor que 8×10^{-21} , formar-se-á um precipitado.

Pr. 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.

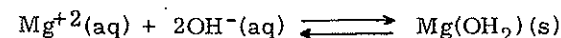
- (a) carbonato de amônio
- (b) brometo de sódio
- (c) sulfato de potássio
- (d) hidróxido de sódio

Resposta

- (a) Não há separação; ambos cátions precipitam.
- (b) Não há separação; nenhum dos cátions precipita.
- (c) É possível a separação.



- (d) É possível a separação.



Pr. 27. Adiciona-se certa quantidade de solução de NaBr 2M 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 prêto B. Filtra-se novamente e acrescenta-se uma solução de carbonato de sódio.

2M, formando-se o precipitado C. Qual a composição de cada um dos precipitados A, B, e C?

Resposta

A é uma mistura de AgBr e CuBr.

B é FeS.

C é CaCO₃.

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

Sendo dadas soluções 2×10^{-3} M de Pb(NO₃)₂ e de Na₂SO₄, responda às seguintes questões:

1. Quais íons estão presentes em cada uma das soluções e quais as respectivas concentrações?

Resposta

Na primeira solução, formam-se os íons Pb⁺²(aq) e NO₃⁻(aq) e na segunda, Na⁺(aq) e SO₄⁻²(aq).

$$[\text{Pb}^{+2}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

$$[\text{Na}^+] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

2. Se as soluções forem misturadas, quais são os íons que mais provavelmente darão origem a um precipitado?

Resposta: Pb⁺²(aq) e SO₄⁻²(aq).

3. Você esperaria a formação de um precipitado se fossem misturados volumes iguais das duas soluções? ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-8}$)

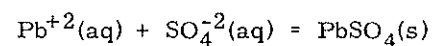
Resposta: Sim.

$$[\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = (2 \times 10^{-3}) (2 \times 10^{-3}) = 4 \times 10^{-6}$$

Espera-se um precipitado quando o valor numérico do produto das máximas concentrações dos íons exceder o K_{ps} .

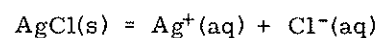
4. Escreva a equação para a reação mais provável que se verifica quando se misturam volumes iguais de ambas as soluções.

Resposta



5. Qual a concentração de equilíbrio de íons Ag⁺ em uma solução saturada de AgCl preparada pela mistura de AgCl e água? ($K_{ps} \text{ AgCl} \approx 1 \times 10^{-10}$). Indique os cálculos.

Resposta



$$1 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (1 \times 10^{-10})^{1/2} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

6. Quais dos seguintes pares de íons formariam precipitados ao serem misturadas suas soluções diluídas? Escreva as fórmulas dos precipitados previstos.

- (1) Na^+ , SO_4^{2-}
- (2) Ba^{+2} , CO_3^{2-}
- (3) NH_4^+ , CO_3^{2-}
- (4) Fe^{+3} , OH^-
- (5) Pb^{+2} , Cl^-
- (6) Na^+ , S^{2-}
- (7) Ca^{+2} , PO_4^{3-}

Resposta

- (2) BaCO_3
- (4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- (5) PbCl_2
- (7) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

7. Por que ao dissolver-se um sólido ele não aparece na expressão de equilíbrio?

Resposta

As velocidades de dissolução e de precipitação são ambas proporcionais à área da superfície do sólido. Quando no equilíbrio essas duas velocidades se igualam, a área se cancela e assim a concentração das espécies químicas só lidas não aparece na equação.

8. A constante de equilíbrio para a reação, $\text{HBrO}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{BrO}^-(\text{aq})$ é 2×10^{-9} . Determine $[\text{H}^+]$ em uma solução 0,05 M de ácido hipobromoso, HBrO .

Resposta

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]} = 2 \times 10^{-9}$$

Fazendo

$$y = [\text{H}^+] = [\text{BrO}^-]$$

Temos

$$0,05 - y = [\text{HBrO}]$$

Logo,

$$\frac{y^2}{0,05 - y} = 2 \times 10^{-9}$$

Visto y ser muito pequeno comparado ao valor 0,05, podemos desprezá-lo.

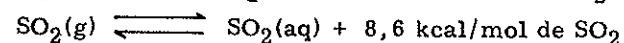
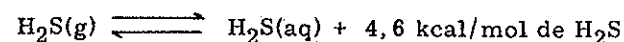
Então,

$$y^2 = (2 \times 10^{-9})(5 \times 10^{-2}) = 10 \times 10^{-11}$$

$$y = (1 \times 10^{-10})^{1/2} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/litro que é, com efeito, muito pequeno}$$

comparado a 0,05.

9. Considere os seguintes equilíbrios para gases:



Admitindo que o fator desordem seja aproximadamente o mesmo em ambos os casos, qual dos dois gases será menos solúvel em água?

Resposta: H_2S .

10. Qual dos seguintes compostos formaria uma solução aquosa iônica?

- (1) CO_2 ,
- (2) CCl_4 ,
- (3) C,
- (4) O_2 ,
- (5) NaI.

Resposta: (5).

11. Na dissolução do HCN em água forma-se o íon CN^- (cianeto). Diante da formação de que o CN^- se comporta como um íon haleto, escreva as fórmulas para os seguintes compostos e indique quais (ou qual) dentre eles devem ter baixa solubilidade em água.

- (a) cianeto de amônio,
- (b) cianeto de bário,
- (c) cianeto de prata.

Resposta

(a) NH_4CN ; (b) $\text{Ba}(\text{CN})_2$; (c) AgCN , para o qual deve-se esperar uma baixa solubilidade.

12. Se você desejar separar o íon Ba^{+2} do Co^{+2} , escolha qual (ou quais) dos seguintes reagentes poderá ser usado com sucesso: NaCl , Na_2CO_3 , NaOH .

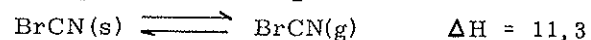
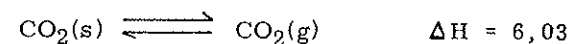
Resposta

O NaOH , uma vez que precipita o $\text{Co}(\text{OH})_2$ e não o $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

O Na_2CO_3 forma sólidos com ambos.

NaCl não forma sólido com nenhum dos dois.

13. Considere as reações



e utilize os dados do problema 3 do Livro-Texto, considerando efeitos iguais para a desordem nas quatro reações.

(a) Discuta porque a pressão de vapor do CO_2 é aproximadamente igual a do

FCN a 201°K.

- (b) Qual é a pressão de vapor do BrCN com relação à pressão de vapor dos outros compostos?

Resposta

- (a) O calor absorvido na sublimação do CO_2 é aproximadamente igual ao do FCN; portanto suas tendências opostas dão quase o mesmo valor para K ou quase a mesma pressão de vapor.
- (b) A pressão de vapor do BrCN deve ser intermediária entre as de FCN e ICN.
14. Escreva a expressão do produto de solubilidade para a dissolução de cada um dos seguintes sólidos:
- (1) PdS,
 - (2) Ag_3PO_4 ,
 - (3) carbonato crômico,
 - (4) hidróxido de gálio.

Resposta

- (1) $K_{ps} = [\text{Pd}^{+2}] [\text{S}^{-2}]$
- (2) $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{-3}]$
- (3) $K_{ps} = [\text{Cr}^{+3}]^2 [\text{CO}_3^{-2}]^3$
- (4) $K_{ps} = [\text{Ga}^{+3}] [\text{OH}^-]^3$

CAPÍTULO 11

ÁCIDOS E BASES EM SOLUÇÃO AQUOSA

OBJETIVO

Este capítulo continua a discussão sobre equilíbrio, agora aplicado a ácidos e bases, funções complementares porém de grande importância. Após estabelecermos inicialmente a diferença entre eletrólitos fortes e fracos, consideramos a ionização da água e o importante papel de $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$ em termos de equilíbrio dinâmico. Daí depois a definição experimental, ou operacional, de ácidos e bases, discutimos a natureza de $\text{H}^+(\text{aq})$, e consideramos uma titulação. Esta seqüência proporciona todas as etapas para o tratamento da força dos ácidos, quando utilizamos a constante de equilíbrio como uma medida quantitativa. Em seguida, fazemos menção a alguns aspectos mais gerais sobre o comportamento e a definição de ácidos (Teoria de Brønsted). O capítulo se encerra com a discussão importante sobre tipos de definições, aqui aplicadas especificamente aos ácidos. Após o estudo deste capítulo, o estudante estará apto a calcular $\text{H}^+(\text{aq})$ a partir de um dado $\text{OH}^-(\text{aq})$, ou vice-versa, e resolver problemas que envolvam relações entre K_A , íon hidrogênio e concentrações de ácidos.

RESUMO

1. O conceito de força de eletrólito é introduzido e em seguida usado para demonstrar que a água é um eletrólito fraco (11-1.1). A variação da força com a temperatura é dada na Seção 11-1.2 (tipo reduzido).
2. O estudo do equilíbrio iônico da água e sua modificação pela adição de solutos geradores de íons revelam o papel do $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$. (11-1.3).
3. Cinco propriedades características de ácidos são dadas na Seção 11-2.1 e são também relacionadas à libertação de íons $\text{H}^+(\text{aq})$.
4. As propriedades características de bases são enumeradas (11-2.2) e explicadas em termos de uma reação com $\text{H}^+(\text{aq})$ (11-2.3). É dado um resumo na Seção 11-2.4.
5. São considerados três modelos possíveis para o íon hidrogênio hidratado. Embora o mais usado seja $\text{H}^+(\text{aq})$, esta seção mostra porque H_3O^+ é às vezes escolhido, desde que conveniente, como no estudo da Teoria de Brønsted (11-2.5) (tipo reduzido).
6. Através do uso da reação entre $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$, os cálculos de equilíbrio considerados na Seção 11-1.3 são estendidos às reações ácido-base ou titulações (11-2.6). A notação pH é tratada brevemente (11-2.7) (tipo reduzido).
7. A distinção de eletrólitos fracos é aplicada diretamente aos ácidos e K_A é definido como uma medida de força relativa (11-3.1).
8. É dado um método experimental para a determinação de K_A , e em seguida é utilizado para ilustrar casos típicos de equilíbrio (11-3.2).
9. A competição por prótons, desenvolvida entre os ácidos fracos, é introduzida e ampliada segundo a definição de Brønsted para ácidos (11-3.3).
10. São ilustradas e diferenciadas as definições operacionais e conceituais (11-3.5).

CONCEITOS NOVOS

1. Força dos eletrólitos — isto é, extensão da ionização.
2. Definição de um grupo de substâncias químicas baseada nas propriedades de um íon comum a todas: ácidos como fonte de $\text{H}^+(\text{aq})$.

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Aula	Trabalho de classe	Ex. Fáceis	Problemas Médios	Diffíceis	Tópicos
S 11-1/11-1.3* (págs. 266-269) Exp. 17	1	Discussão	1-3	1	2	Eletrólitos Fortes e Fracos, Água
S 11-2/11-2.4 (págs. 270-272) Exp. 18	2	Exp. 17 Demonstração 5 Discussão	3	4, 5		Calor de Reação Acido-Base Propriedades e Definições
S 11-2.5/11-2.7* (págs. 272-277)	3	Exp. 18	4	6*, 8-10 22-23	7	Indicadores Titulação, pH, Natureza do H ⁺ (aq)
S 11-3/11-3.2* (págs. 277-280) Exp. 19	4	Discussão	5	11, 12	16, 17	Fôrça dos Ácidos e Equilíbrio
S 11-3.3/11-3.5 (págs. 280-282) Revisão	5	Exp. 19 Discussão	18	19, 20, 24	21	O Princípio de Le Chatelier Teoria de Brønsted

Nota: As experiências 17 e 18 requerem grande número de soluções preparadas antecipadamente.
* Estão incluídos assuntos dados em tipo reduzido. Decida o que dar a seus alunos.
** Os problemas assinalados com um traço abaixo do número tem a resposta dada no Livro-Texto.

3. Variações da concentração ao aproximar-se o equilíbrio: titulação.
4. Diferenças e vantagens das definições conceituais e operacionais.

DESENVOLVIMENTO

ELETRÓLITOS — FORTES E FRACOS (11-1)

A distinção entre eletrólitos fortes e fracos é melhor demonstrada através da escolha de exemplos, partindo dos extremos do comportamento, conforme feito no Livro-Texto. A base fundamental para a classificação é um teste de condutibilidade. Basta neste momento lembrar a demonstração realizada anteriormente. Nada mais precisa ser feito neste ponto.

A Água: Um Eletrólito Fraco (11-1.1)

Esta seção estabelece que a água se dissocia em íons e introduz K_a para a reação. O produto de equilíbrio iônico da água (K_a) é bastante importante, principalmente pela idéia do balanço que encerra. As concentrações dos íons hidrogênio e hidróxido são interdependentes e a equação correspondente já é do conhecimento do estudante. Faça uma analogia com um retângulo cuja área (produto do comprimento pela altura) seja $b \times a = 100 \text{ cm}^2$. Como a área é constante, podemos variar b ou a , mas não ambos. Se um aumentar o outro terá que diminuir para manter o valor 100 cm^2 . O mesmo acontece para o produto $[H^+][OH^-]$. É uma constante, e uma das concentrações não pode aumentar arbitrariamente. Um bom entendimento desta interrelação não só auxiliará a compreensão da Exp. 19, como também diversas seções posteriores do Livro-Texto. A analogia não está, contudo, limitada a K_a ou às reações ácido-base — é verdadeira para todos os equilíbrios.

A inclusão de $[H_2O]$ no valor de K para dar K_a é conceitualmente idêntica à derivação de K_{ps} a partir de K , onde a concentração do sólido foi incorporada à constante. Na Seq. 11-3.1, definiremos K_a e o relacionaremos a K_a e K [equação (7) do Livro-Texto].

Variação de K_a com a Temperatura (11-1.2) (tipo reduzido)

Esta seção relaciona e aplica ΔH e o Princípio de Le Chatelier à equação de K_a .

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

Nesta seção você encontrará os exemplos adequados para frisar bem a relação entre $[H^+]$ e $[OH^-]$ discutida acima. Alguns desses exemplos serão usados posteriormente, a fim de explicar a reação entre um ácido e uma base (Seq. 11-2.6).

INTRODUÇÃO EXPERIMENTAL AO ESTUDO DOS ÁCIDOS E BASES (11-2)

Propriedades das Soluções Aquosas de Ácidos (11-2.1)

Exp. 17, O CALOR DE REAÇÃO DE ALGUMAS REAÇÕES ÁCIDO-BÁSICAS, entra aqui. Veja pág. 438 deste guia.

A demonstração que faz parte da Exp. 17 deve evidenciar bem a condutibilidade dos ácidos (e bases), uma propriedade verdadeira para todas as soluções iônicas; mostra a presença de íons, mas não distingue um ácido de uma base. A presença de íons é apenas uma faceta da definição. Soluções de ácidos contêm íons.

Você pode demonstrar a libertação de hidrogênio por meio de um rápido ensaio. Esta experiência reforça a afirmação de que o hidrogênio (ou seu íon) é uma característica de todos os ácidos, um fato já afirmado (mas não provado).

O teste com tornassol é rápido e simples, porém a mudança de cor provém de uma transformação química ocorrida em um composto cuja estrutura é demasiadamente complexa para ser discutida. Além do mais, ele não dá diretamente qualquer informação quanto à natureza da solução ácida. Apresente-o simplesmente como um teste para ácidos.

O sabor característico dos ácidos pode ser verificado no vinagre (ácido acético) e no leite azêdo (ácido láctico).

A nota do rodapé dá oportunidade para se fazer uma série de recomendações básicas sobre a segurança no laboratório. Ressalte que provar ou cheirar substâncias desconhecidas não é aconselhável para amadores. Até mesmo os profissionais agem com extrema precaução ao fazerem tais testes.

O Livro-Texto indica perfeitamente o caminho proposto — é seguido o método do Capítulo 1. Note que está conduzindo a um postulado ao afirmar que podemos identificar um ácido pela sua capacidade em libertar prótons. Esta é uma definição conceitual (um tipo que o estudante estudará na Seq. 11-3.5). Um grande número de experiências têm sido executadas com a finalidade de comprovar esse postulado, e seus resultados, tomados em conjunto, demonstram a utilidade do mesmo.

Propriedades das Soluções Aquosas de Bases (11-2.2)

Esta seção desenvolve-se facilmente, desde que os alunos tenham fixado bem a maneira pela qual devemos definir e descrever uma função química. Siga um critério semelhante ao utilizado para os ácidos. A Demonstração 5 e Exp. 17 fornecem alguns dados.

Explicação das Propriedades das Bases (11-2.3)

Uma questão que poderá surgir é "Por que não se formam ácidos por uma reação com água, do mesmo modo que Na_2CO_3 e NH_3 produzem bases?" É claro que existem; SO_2 e CO_2 são exemplos de compostos formadores de ácidos embora a formação de H^+ não esteja evidenciada, o que os torna inadequados como exemplos iniciais. Não há necessidade de se discutir os óxidos básicos e ácidos como tais, pois isso requer um conhecimento de química que o estudante ainda não possui. Por essa razão esse assunto é retomado nos Capítulos 20 e 21.

Ácidos e Bases: Resumo (11-2.4)

Nesta seção se encontram as definições e explicações das Seções 11-2.1 a 11-2.3.

Exp. 18, DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON HIDROGÊNIO POR MEIO DE INDICADORES, entra aqui. Veja pág. 444 deste Guia.

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

Esta seção começa com algumas considerações sobre a presença de íons em fases líquidas. Para muitas substâncias em soluções aquosas, essa presença é fácil de ser verificada. Essas mesmas substâncias, todavia, devem geralmente ser aquecidas a temperaturas elevadas para fundirem e produzirem íons em fase líquida. Estes fatos evidenciam a importância do íon hidratado, principalmente pela probabilidade de sua ocorrência. Por essa razão, o símbolo especial (aq) deve fazer parte de $\text{M}^+(\text{aq})$, mostrando assim que há moléculas de água agrupadas em torno do íon. Elas estão firmemente presas e movem-se juntamente com o íon. São partes integrantes dele. Uma determinada molécula de água não se liga indefinidamente a determinado íon. Há sempre um "troca de companhia" causada pelas colisões, mas o íon M^+ fica constantemente circundado por elas.

O objetivo desta seção é apresentar as três possibilidades com que a água pode se dispor ao redor do próton. Não há, até agora, uma prova experimental definitiva mas as evidências que se tem favorecem a existência do íon H_9O_4^+ ao invés de H_3O^+ . Em parte, essa dúvida provém do fato desses íons se alterarem com a temperatura ou outras condições que afetam a interação entre o oxigênio e o próton. Esta interação, chamada ponte de hidrogênio, será tratada no Capítulo 17. Veja na Discussão dos Princípios Fundamentais, a seção sobre $\text{H}^+(\text{aq})$.

Titulações de Ácidos e Bases (11-2.6)

Até este ponto o aluno foi sendo preparado para a parte final do capítulo. Ele já particularizou os conceitos de equilíbrio ácido-base e formou um modelo sobre íons hidratados, especialmente $\text{H}^+(\text{aq})$. Até aí, entretanto, ainda não considerou um ácido e uma base em contacto na mesma solução. Isto agora lhe é apresentado através de uma série de cálculos (como aqueles da Seq. 11-1.3) sobre $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Utilizando os dados da Tabela 11-II do Livro-Texto você poderá construir um gráfico colocando $[\text{H}^+]$ em função do OH^- adicionado. Com isso ficam bem evidentes a variação drástica que ocorre próximo ao ponto de equivalência molar e o funcionamento dos indicadores utilizados na Exp. 18.

pH (11-2.7) (tipo reduzido)

Demos um tratamento superficial sobre pH porque seu uso não é tão grande que compense o esforço necessário para ensinar logaritmos. Se, contudo, a classe já estiver familiarizada com logaritmos, você poderá introduzir o método do pH. Na realidade, a acidez pode ser expressa facilmente em unidades de concentração e, na verdade, o método é mais direto. Adapta-se também melhor aos cálculos de equilíbrio que o aluno necessita fazer. O tratamento que você der na Exp. 18 dependerá da escolha do método introduzido (pH ou concentração). Veja os detalhes dados na pág. 444 sobre "Objetivo".

FORÇAS DOS ÁCIDOS (11-3)

Ácidos Fracos (11-3.1)

Se o estudante tiver alguma noção de ácidos, provavelmente os considerará materiais corrosivos, capazes de corroer quase tudo. Para aceitar as se-

ções posteriores, o aluno deve usar uma expressão muito bem definida de equilíbrio de força. Você deve inculcar-lhe a idéia de que essa "força" não é uma questão de concentração (o que não estamos realmente discutindo agora) mas sim, uma "força" relacionada à tendência dos íons existirem em equilíbrio. Para os ácidos, significa a tendência para libertar $H^+(aq)$. É importante que o estudante perceba que os íons hidrogênio são todos iguais; não existem tipos fracos ou fortes de $H^+(aq)$. "Forte" significa simplesmente que o ácido fornece todo o $H^+(aq)$ que possui em potencial. "Forte" e "fraco" são designações qualitativas da mesma informação contida em K_A , referentes aos extremos de um K_A muito grande ou muito pequeno.

A constante de equilíbrio para a formação do íon, produzindo $H^+(aq)$, é representada pelo símbolo K_A . Esta seção mostra os valores de K_A para algumas substâncias comuns. A formação de $H^+(aq)$ é mais favorecida por umas substâncias do que por outras, pelas mesmas razões descritas no Capítulo 9.

Ressalte que K_A converte a força de um ácido em um conceito quantitativo.

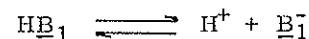
Cálculos de Equilíbrio de Acidez (11-3.2) (parte em tipo reduzido)

Os dois exemplos ilustram o grau de aplicação esperado. Eles na verdade não diferem dos problemas tratados no capítulo anterior. Os mesmos conceitos se aplicam ao equilíbrio que envolve a doação de próton, ou seja, acidez. Observe que no exemplo a determinação de K_A apoia bem a Exp. 18.

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

Introduza a idéia de transferência protônica pela combinação de algumas equações já familiares aos alunos. Eles devem realmente entender a troca protônica e seu resultado, isto é, um novo ácido e uma nova base são necessariamente obtidos. Um meio menos sofisticado para dizer isso é o seguinte: se um composto tem um próton e o liberta (age como um ácido), esse próton pode então ser tomado de volta (o novo composto formado age como uma base).

A notação HB para um ácido é utilizada para mostrar a base contida no ácido.



Como em qualquer equilíbrio, nesta equação estão incluídas duas reações opostas.

O Íon Hidrônio na Teoria da Transferência Protônica dos Ácidos (11-3.4)

Esta seção apresenta uma outra versão da importante idéia de que a água reage com ácido ou como base! O aluno pode alegar que a água se ajusta somente a uma de nossas propriedades definidas anteriormente. Ela de fato contém hidrogênio, embora o açúcar, o benzeno e o gás natural também o contenham. Existem estes argumentos para auxiliar: (1) Na água líquida há alguns íons presentes; ela conduz, embora fracamente. (2) Podemos verificar a presença de íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ na água líquida pura, mas não conseguimos isso nas outras substâncias denominadas ácidos ou bases. Para produzir íons, as moléculas de água libertam prótons — comportando-se como um ácido. (3) Há indícios de que o próton é hidratado, isto é, a molécula de água deve ser capaz de receber um próton, comportando-se como uma base.

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

As definições conceitual e operacional de ácidos são dadas por meio de uma analogia com os desportistas e são em seguida aplicadas tanto a ácidos como a bases. Esses dois tipos de definições não se ajustam somente aos compostos mencionados. Podem ser aplicadas (e o são) a quase todas as situações. Na realidade, este é apenas um exemplo mais formal da idéia dada ao estudante na Experiência 1. É um modo de conservar um fato experimental livre de interpretação. Verdadeiramente, podemos chamá-las de definições experimentais e interpretativas.

Estas distinções são também válidas fora do âmbito da ciência e representam um treinamento que todo cidadão deve possuir. É parte da "atitude científica" que deve beneficiar todos os estudantes, tornem-se eles cientistas ou não. Assim, esta seção é provavelmente importante não só pelo seu impacto "social" como também pelo seu conteúdo "químico".

Filme, INDICADORES ÁCIDO-BASE,
entra aqui. Veja pág. 453 deste Guia.

EXPERIÊNCIA 17 - O CALOR EM ALGUMAS REAÇÕES ÁCIDO-BÁSICAS

OBJETIVO. Introduzir o estudo de ácidos e bases através da reação exotérmica

$$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HOH}.$$

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Esta é uma investigação sobre as espécies predominantes que reagem quando soluções aquosas de vários ácidos e bases são misturadas. A introdução chama a atenção dos alunos para a Exp. 13 e leva-os a considerar o calor desenvolvido quando outros ácidos e bases reagem.

Adiante-lhes que todas as reações se processam em soluções e que te rão que misturá-las rapidamente e medir a temperatura logo após, visto serem reações rápidas. Não será necessário incluir o calor absorvido pelo vidro. Veja as Sugestões 3 e 4. As calorias são calculadas admitindo-se que as soluções tenham densidade 1 g/ml e que é gasta uma caloria para aquecer um grama de um grau centesimal (calor específico = 1 cal g⁻¹ °C⁻¹).

OCASIÃO OPORTUNA. Esta experiência vem logo após a Seq. 11-1 (266-269). Note que a Demonstração 5 deve ser feita após a experiência, mas na mesma aula.

MATERIAL NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE)

2 frascos para soluções (Erlenmeyers ou béquers de 100 ml)
1 béquer de 250 ml como calorímetro (veja Sugestão 5)
1 termômetro, -10°C a 110°C
Provetas graduadas ou balões volumétricos de 100 ml (veja Sugestão 3)

Você precisará das soluções relacionadas a seguir. O volume indicado dá para um teste completo, envolvendo seis determinações; presumivelmente cada uma poderá ser feita por um dos alunos de um grupo de seis. Se cada aluno fizer apenas uma determinação, multiplique estes volumes por 5, se a classe for de 30 estudantes.

Nota importante: Veja a Sugestão 1 para o preparo das soluções.

100 ml de HCl 1 M (85,5 ml de reagente conc./litro)
200 ml de CH₃COOH 1 M (56,9 ml de reagente conc./litro)
200 ml de HNO₃ 1 M (64,0 ml de reagente conc./litro)
100 ml de H₂SO₄ 0,5 M (28,0 ml de reagente conc./litro)
300 ml de NaOH 1 M (40,0 g de sólido/litro)
300 ml de KOH 1 M (56,1 g de sólido/litro)

O material necessário para a demonstração é dado na pág. 442.

TEMPO NECESSÁRIO: Serão necessários vinte minutos para a experiência e quinze para a demonstração. A distribuição das soluções e as medidas dos volumes devem ser convenientemente organizadas e os estudantes orientados com antecedência. Com isso haverá tempo para cálculos, troca de dados e demonstração.

Qualquer uma dessas partes — a experiência, os cálculos, a troca de dados — pode ser feita em dias diferentes.

PRECAUÇÕES. Além das precauções usuais de laboratório, previna os estudantes para que mantenham o ácido sulfúrico longe da roupa. Todas as soluções causam irritações na pele.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. Como os resultados de cada combinação devem ser comparados, é essencial que as concentrações dos reagentes sejam comparáveis. É necessário preparar os ácidos com precisão, partindo-se de reagentes concentrados. As bases, sendo um pouco mais difíceis de serem bem misturadas, devem estar um pouco mais concentradas (cerca de 1,1 M) garantindo-se assim a presença de 0,1 mol em 100 ml para reagir com o ácido. É importante preparar todas as soluções com um dia de antecedência para que fiquem à temperatura ambiente.

Verifique antecipadamente as concentrações. Se o HCl, CH₃COOH e HNO₃ forem novos, de frascos recém abertos, você provavelmente não terá dificuldades. O KOH transforma-se com facilidade em carbonato quando exposto ao ar e por isso é importante que seja retirado de um frasco recentemente aberto.

- Dependendo do número de classes que farão esta experiência, a quantidade dos reagentes poderá ser grande, uma vez que para muitas das soluções será preciso um litro por aula. Sugerimos o uso de sifão colocado em frascos estoque (5 litros ou mais).
- Não há necessidade de um balão volumétrico ou uma proveta de 100 ml para cada estudante. Coloque apenas um, rotulado, junto a cada frasco estoque para ser usado somente com a respectiva solução. Isso evitará a necessidade de lavá-los durante a experiência. Os alunos devem colocar as soluções medidas num béquer ou frasco em vez de medirem os volumes em suas próprias mesas.
- Os estudantes devem anotar a temperatura de cada solução antes e depois da mistura (lavando e secando o termômetro toda vez que usá-lo). A temperatura deve ser cuidadosamente observada já que a precisão é de ± 0,2°C.
- Recipientes de isopor são excelentes calorímetros. Conforme o tamanho, talvez seja necessário reduzir os volumes a 50 ml de ácido e 50 ml de base.

AMOSTRA DE DADOS E CÁLCULOS

Cada aluno fez somente uma determinação, portanto a tabela representa o resultado médio de seis alunos.

	Ácido A	Base B	Temp. inicial (média de A+B) (°C)	Temp. final (°C)	Δt (°C)	Volume final (ml)	Calor abs. pela sol. * (cal)	Moles de H ₂ O prod. pela reação	ΔH (kcal/mol de H ₂ O)
1	HCl	KOH	23,5	30,0	6,5	200	1300	0,1	13
2	CH ₃ COOH	NaOH	24,1	30,0	5,9	200	1180	0,1	12
3	HNO ₃	NaOH	24,1	30,8	6,7	200	1340	0,1	13
4	HNO ₃	KOH	24,2	30,0	5,8	200	1160	0,1	12
5	CH ₃ COOH	KOH	24,6	31,0	6,4	200	1280	0,1	13
6	H ₂ SO ₄	NaOH	23,8	30,6	6,8	200	1360	0,1	14
Exp. 13	HCl	NaOH	—	—	3,2	200	640	0,048	13

Nota: As incertezas foram omitidas, mas como Δt é $\pm 0,4^\circ\text{C}$, ou cerca de 7%, os calores molares são todos conhecidos com incerteza de ± 1 kcal.

* Cálculos semelhantes aos da Exp. 5, $\text{cal} = \text{ml} \times \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times \frac{1 \text{ cal}}{(\text{g})(^\circ\text{C})} \times ^\circ\text{C}$. Admita a mesma densidade (1 g/ml) para todas as soluções.

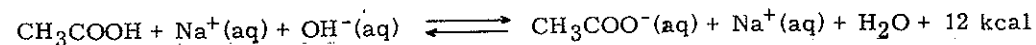
Demonstração 5, CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA DE ÁCIDOS E BASES, entra aqui. Veja pág. 442 deste Guia.

ANOTAÇÃO DOS RESULTADOS

- Escreva a equação de cada reação realizada por você e seus colegas. Escreva as fórmulas 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.

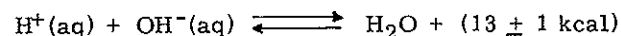
Equações: Na seção Procedimento é dada uma reação de um ácido forte com uma base forte.

Um exemplo de ácido fraco e base forte é



- Que regularidade você observa a respeito dos valores obtidos para ΔH ? O que têm todas as equações em comum?

Regularidades observadas: O ΔH é semelhante em todas as reações. Todas produzem a mesma quantidade de água.



- 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 todas as generalizações possíveis sobre os resultados de ΔH obtidos pela classe, comparando os valores para eletrólitos fortes com os valores para eletrólitos fracos.

Resposta: Considerando todos os dados obtidos pela classe (5 determinações para cada calor molar) você notará um ΔH mais alto (cerca de 13 kcal) para as reações em que tanto o ácido como a base são eletrólitos fortes e um ΔH menor (cerca de 12 kcal) quando um dos reagentes (CH₃COOH) é um eletrólito fraco. Como a incerteza nas medidas é de ± 1 kcal, esse resultado pode passar despercebido quando se examina um único conjunto de medidas.

- Tente uma explicação teórica para as diferenças e semelhanças entre os valores de ΔH , baseada na energia necessária para formar e destruir ligações químicas.

Resposta: Visto libertar menos energia quando um dos reagentes é um eletrólito fraco, podemos explicar esse resultado admitindo ser necessário alguma energia para quebrar as ligações antes de ocorrer a reação entre H⁺(aq) e OH⁻(aq). Quando os eletrólitos são fortes, as ligações entre as moléculas não necessitam ser rompidas antes da reação exotérmica.



- Com base no que você sabe agora sobre ácidos fortes e fracos, responda à pergunta "Perguntando Por que?" no final da Exp. 12.

Resposta: A demonstração indica que o HCl é forte e o CH₃COOH fraco. Assim, é racional o comportamento observado na Exp. 12, onde o CH₃COOH 6 M reagiu da mesma maneira que o HCl 1 M. Após coletar os dados da classe toda, você poderá comentar que o valor menor para o ΔH de CH₃COOH resulta, parcialmente, de sua fraqueza, o que produz uma reação mais lenta, com mais chance de perder calor.

DISCUSSÃO POSTERIOR. Como indicado na resposta à questão 3, é muito importante a reunião dos dados de uma classe (ou de várias classes). O ponto principal da experiência refere-se mais às semelhanças do que às diferenças dos calores molares da reação. O estudante deve perceber que a reação importante é entre H⁺ e OH⁻ e que os outros íons não entram em consideração.

Damos a seguir alguns valores de calores molares obtidos por alunos. Cada resultado representa a média de 12-15 determinações.

HCl e KOH	12,9 kcal/mol de água
CH ₃ COOH e NaOH	12,1
HNO ₃ e NaOH	12,7
H ₂ SO ₄ e NaOH	13,5
HCl e NaOH	13,0

DEMONSTRAÇÃO 5 - CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA DOS ÁCIDOS E BASES

OBJETIVO. Demonstrar a condutibilidade elétrica relativa e daí inferir o grau de ionização. Este, por sua vez, é usado para definir eletrólitos "fracos" e "fortes", aplicados a ácidos e bases. Isto está bem de acordo com a Seção 11-1 do texto.

OCASIÃO OPORTUNA. Esta demonstração segue a Exp. 17, embora deva ser feita antes que as perguntas sejam respondidas. Um período é suficiente para a experiência e a demonstração.

MATERIAL NECESSÁRIO. O mesmo aparelhamento descrito na Demonstração 3 (pág. 202).

50 ml de cada uma das 6 soluções usadas na Exp. 17, diluídas a 0,1 M

50 ml de H₂SO₄ diluído a 0,02 M

50 ml de Ba(OH)₂ (0,4 g/100 ml)

8 béquers pequenos ou frascos

TEMPO NECESSÁRIO. Esta demonstração levará cerca de 15 minutos.

DEMONSTRAÇÃO

PARTE I

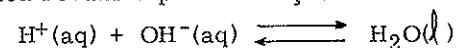
Verifique a condutibilidade de cada uma das soluções usadas na Exp. 17 (diluídas a 0,1 M) e a da água destilada. Faça com que cada estudante anote os resultados, classificando as soluções como bom condutor (eletrólito forte) ou mau condutor (eletrólito fraco).

PARTE II

Teste as seguintes condutibilidades:

A. Um ácido forte com uma base forte.

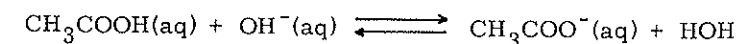
1. Relembra a condutibilidade das soluções 0,1 M de HCl e NaOH testada na parte I.
2. Misture as duas soluções e verifique a condutibilidade da metade da solução resultante.
3. Peça aos estudantes para escreverem a equação total e em seguida a equação iônica reduzida para a reação



B. Um ácido fraco com uma base forte.

1. Relembra a condutibilidade das soluções 0,1 M de ácido acético e NaOH (Parte I).
2. Misture as duas soluções e teste a condutibilidade da metade da solução resultante.

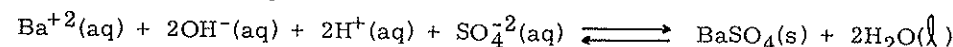
3. Escreva a equação iônica reduzida



C. Ácido com base formando um sal fracamente solúvel.

1. Teste a condutibilidade das soluções 0,02 M de ácido sulfúrico e de Ba(OH)₂.
2. Titule a solução de Ba(OH)₂ 0,02 M com a de H₂SO₄ 0,02 M, usando fenolftaleína como indicador. Ao mesmo tempo, observe a condutibilidade da solução. No ponto de viragem a luz desaparecerá. Depois, lentamente, acrescente um excesso de ácido e acompanhe a variação de condutibilidade.

3. Escreva a equação iônica reduzida



EXERCÍCIOS

1. Escreva as equações de equilíbrio para os seguintes compostos dissolvidos em água (soluções saturadas). Sublinhe as substâncias favorecidas no equilíbrio.

- (a) NaCl
- (b) Ba(OH)₂
- (c) Na₂SO₄
- (d) BaSO₄

Resposta: (a) $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

(b) $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

(c) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{-2}(\text{aq})$

(d) $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{+2}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{-2}(\text{aq})$

2. Escreva as equações de dissociação dos seguintes ácidos em solução aquosa. Sublinhe as substâncias favorecidas no equilíbrio.

- (a) HCl(l)
- (b) H₂SO₄(l)
- (c) HNO₃(l)
- (d) CH₃COOH(l)

Resposta: (a) $\text{HCl}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

(b) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{-2}(\text{aq})$

(c) $\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

(d) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

EXPERIÊNCIA 18 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON HIDROGÊNIO POR MEIO DE INDICADORES

OBJETIVO. Dar condições para a observação das forças relativas das soluções ácidas e básicas; fornecer um método simples para a determinação da constante de equilíbrio de um ácido fraco; introduzir uma titulação simples. As questões optativas 2 e 3 serão respondidas somente se for discutida a Seção 11-2.7 (pH).

DISCUSSÃO ANTERIOR. Esclareça os estudantes que existem muitos corantes cujas cores dependem de $[H^+]$. Selecionamos alguns apropriados para as concentrações dadas nesta experiência.

Destaque a necessidade de um preparo cuidadoso dos padrões. Além disso, o material de vidro deve ser bem lavado antes de usado. Veja as observações sugeridas no item "Tempo necessário".

OCASIÃO OPORTUNA. Esta experiência é dada após a Seção 11-2 mas deve anteceder a 11-3, onde é dada a constante de ionização do ácido acético.

MATERIAL NECESSÁRIO (POR PAR). As soluções indicadoras devem estar em frascos conta-gotas (vários conjuntos para cada classe; cada determinação completa exige cerca de 10 ml). Veja Sugestão 1.

Alaranjado IV (0,1 g em 100 ml de água)	Conjunto de substâncias desconhecidas (veja Sugestão 3)
Metil Orange (0,1 g em 100 ml de água)	(5 ml de uma solução desconhecida para cada estudante)
Índigo-Carmim (0,25 g em 100 ml de etanol 50%)	6 ml de ácido acético 0,1 M (5,7 ml de reagente conc./litro)
Amarelo de alizarina R (0,1 g em 100 ml de água)	5 ml de ácido acético 1,0 M (56,9 ml de reagente conc./litro)
Fenolftaleína (1 g em 100 ml de etanol 50%)	1 cilindro graduado de 10 ml
6 ml de HCl 0,1 M (8,6 ml de reagente conc./litro) (veja Sugestão 2)	1 conta-gotas (calibrado)
7 ml de NaOH 0,1 M (4 g NaOH/litro) (veja Sugestão 2)	11 tubos de ensaio 13 x 100 mm (cada estudante necessita de 8 para as cores-padrões e 3 para o restante da experiência)
	lápiz dermatográfico ou etiquetas
	papel de tornassol
	água destilada

TEMPO NECESSÁRIO. A experiência requer um ou dois períodos de 45-50 minutos. Pode ser bem rápida se os estudantes compreenderem o que vão fazer e se as soluções forem localizadas de modo conveniente para que haja pouca espera. As soluções padrões descoram de um dia para outro, e embora as cores possam ser novamente obtidas pela adição de mais uma gota de indicador, é aconselhável concluir a experiência em um só dia. Os estudantes devem, na véspera, verificar se existem suficientes tubos de ensaio limpos e procurar compreender bem as instruções.

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

- Os indicadores selecionados apresentam cores distintas nas faixas que estamos particularmente interessados. Há muitos outros que poderíamos usar, mas uma grande variedade de padrões poderia confundir os estudantes. As faixas que sugerimos são:

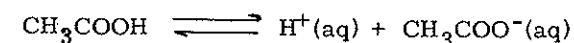
	Faixa de $[H^+]$	Faixa de pH	Mudança de cor
Alaranjado IV (Tropeolina 00)	500 a 6×10^{-4}	1,3-3,2	V-A
Metil-Orange (Alaranjado III, Tropeolina D)	800 a 4×10^{-6}	3,1-4,4	V-A1
Amarelo de Alizarina R	100 a 1×10^{-12}	10-12	A-V
Índigo Carmim	25 a 1×10^{-13}	11,6-13	Az-A

(V = vermelho; A = amarelo; A1 = alaranjado; Az = azul.)

O índigo-carmim deve ser azul escuro logo que preparado. Se clarear com o uso, acrescente mais corante. Esses indicadores podem ser substituídos por outros (veja tabelas em handbooks).

- Os alunos recebem instruções sobre o preparo das diluições 0,01, 0,001 e 0,0001 M de ácido e de base. Se você dispuser de pouco tempo, poderá fornecê-las em parte ou mesmo todas.
- A concentração de H^+ nas soluções desconhecidas que sugerimos está na faixa dos indicadores relacionados no início. Ver na tabela na página seguinte.

CÁLCULOS. 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.

Resposta: A grandeza de $[H^+]$ para o ácido acético 0,1 M correspondeu à do HCl 0,001 M. Logo, $[H^+]$ é 10^{-3} e conseqüentemente $[CH_3COO^-]$ é também 10^{-3} . $[CH_3COOH]$ é 10^{-1} . (Lembre os estudantes sobre a demonstração de condutibilidade, que mostrou a presença de bem poucos íons para um ácido fraco e esclareça que subtrair uma pequena quantidade de 10^{-1} praticamente não o altera.) Assim,

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-5}$$

O valor aceito a 25°C é $1,8 \times 10^{-5}$

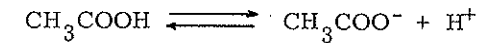
A concentração de $[H^+]$ para o ácido acético 1 M correspondeu a um valor intermediário entre a do HCl 0,01 M e 0,001 M. Dependendo do valor escolhido pelo aluno, a constante poderá ser 10^{-6} ou 10^{-4} . Da discussão em classe surgirá o valor 10^{-5} .

	[H ⁺]	pH	Ácido	Para fazer 100 ml de solução
Alaranjado IV	$\left. \begin{array}{l} 3 \times 10^{-2} \\ 10^{-2} \\ 3 \times 10^{-3} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \frac{1}{2} \\ 2 \\ 2 \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	ácido oxálico 0,05 M	0,63 g de C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O
			ácido cítrico 0,03 M	0,7 g de C ₆ H ₃ O ₇ · H ₂ O
			ácido acético 1 M	5,7 ml de CH ₃ COOH conc.
Metil-Orange	$\left. \begin{array}{l} 3 \times 10^{-4} \\ 10^{-4} \\ 3 \times 10^{-5} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3 \frac{1}{2} \\ 4 \\ 4 \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	hidrogênio ftalato de potássio 0,1 M e ácido clorídrico 0,1 M	2 g de C ₆ H ₄ COOHCOOK e 10 ml HCl 1 M
			hidrogênio tartarato de potássio 0,03 M	0,63 g de C ₃ H ₅ O ₄ COOK
			hidrogênio ftalato de potássio 0,05 M acetato de sódio e ácido acético 0,1 M.	1 g de C ₆ H ₄ COOHCOOK 1,36 g de CH ₃ COONa · 3H ₂ O e 10 ml de CH ₃ COOH 1 M
Amarelo de Alizarina R	$\left. \begin{array}{l} 10^{-10} \\ 3 \times 10^{-11} \\ 3 \times 10^{-12} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 10 \\ 10 \frac{1}{2} \\ 11 \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	hidrogênio carbonato de sódio e carbonato de sódio 0,1 M	0,84 g de NaHCO ₃ e 1,24 g de Na ₂ CO ₃ · H ₂ O
			hidróxido de magnésio saturado	cêrca de 0,001 g de MgO
			carbonato de sódio 0,05 M	0,62 g de Na ₂ CO ₃ · H ₂ O
Índigo-Cármim	$\left. \begin{array}{l} 10^{-12} \\ 3 \times 10^{-13} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 12 \\ 12 \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	fosfato trissódico 0,03 M	1,3 g de Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O
			hidróxido de cálcio saturado	cêrca de 0,1 g de Ca(OH) ₂

PERGUNTAS

- Prediga qualitativamente o efeito de cada uma das seguintes experiências sobre o equilíbrio mencionado acima.
 - Dissolve-se certa quantidade do sal acetato de sódio, que produz os íons Na⁺(aq) e CH₃COO⁻(aq), na solução 0,1 M de ácido acético. Isto fará [H⁺] aumentar ou diminuir?
 - Acrescenta-se, gota a gota, certa quantidade de solução de hidróxido de sódio ao CH₃COOH 0,1 M.

Resposta: (a) [H⁺] diminuirá. O estudante poderá raciocinar baseado na alteração do equilíbrio, considerando o Princípio de Le Chatelier.

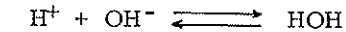


Se a concentração de um dos produtos é aumentada, o equilíbrio muda no sentido de favorecer o reagente, e isso consome H⁺. Por outro lado, o estudante poderá usar a constante de equilíbrio acima calculada,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-5}$$

e mostrar que qualquer aumento em [CH₃COO⁻] resulta em aumento de [CH₃COOH] e diminuição de [H⁺].

- [H⁺] diminuirá. O estudante já fez essa observação na Parte V e além disso conhece a reação



- De que maneira você explica os resultados obtidos na Parte V, onde comprou os volumes de NaOH 0,1 M necessários para reagir com volumes iguais de HCl 0,1 M e CH₃COOH 0,1 M?
- A concentração de H⁺(aq) de uma solução 1 M de ácido benzóico é 8×10^{-3} M.
 - Que porcentagem do ácido benzóico, C₆H₅COOH, está ionizada nessa solução aquosa?
 - Prediga que volume de NaOH 1 M seria necessário para reagir com 10ml de C₆H₅COOH 1 M. Admita que a reação será levada até o ponto em que a fenolftaleína se torna cor-de-rosa, como na Parte V.

Resposta: (a) Se um mol de ácido benzóico produz 8×10^{-3} mol de H⁺, a porcentagem de ionização é

$$\frac{8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 100 = 0,8\%$$

- 10 ml de C₆H₅COOH 1 M, contendo 0,01 mol de H⁺, necessitaria 0,01 mol de OH⁻, supridos por 10 ml de NaOH 1 M.

QUESTÕES OPTATIVAS (Dê-as somente se a Seq. 11-2.7 tiver sido estudada.)

- Calcule a concentração de H⁺(aq) de cada uma das soluções preparadas na

Parte II, etapas (a), (b), (c) e (d). Use a relação $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Resposta: Na Parte II, as concentrações OH^- foram 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} . As concentrações de H^+ correspondentes são 10^{-13} , 10^{-12} , 10^{-11} e 10^{-10} .

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)?

Resposta:

Solução da Parte I	pH	Solução da Parte II	pH
a	1	a	13
b	2	b	12
c	3	c	11
d	4	d	10

3. Qual é o pH da sua solução "desconhecida"?

Resposta: Veja os valores dados na Sugestão 3.

EXPERIÊNCIA 19 - APLICAÇÃO DO PRINCÍPIO DE LE CHATELIER A ALGUMAS REAÇÕES QUÍMICAS REVERSÍVEIS.

OBJETIVO. Ilustrar o Princípio de Le Chatelier por meio de um equilíbrio dependente de $[H^+]$ e mostrar o equilíbrio $H^+ + OH^- \rightleftharpoons HOH$.

DISCUSSÃO ANTERIOR. É necessária apenas uma breve discussão sobre esta experiência. Previna os estudantes para considerarem as espécies reagentes envolvidas em cada etapa.

OCASIÃO OPORTUNA. Deve ser realizada ao fim do Capítulo 11, antes da Seção 11-3.5.

MATERIAL NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE)

Cêrca de 5 ml de K_2CrO_4 e de $K_2Cr_2O_7$ e 2 ml de cada uma das outras soluções (todas em frascos conta-gotas):

K_2CrO_4 0,1 M (19,4 g de K_2CrO_4 /litro)	H_2SO_4 1 M (55,5 ml H_2SO_4 conc./litro)
$K_2Cr_2O_7$ 0,1 M (29,4 g de $K_2Cr_2O_7$ /litro)	KOH 1 M (56,1 g KOH/litro)
NaOH 1 M (40 g de NaOH/litro)	NH_3 1M (66,3 ml de NH_4OH conc./litro)
HCl 1 M (85,5 ml de HCl conc./litro)	$Ca(OH)_2$ saturado (aprox. 3,6 g de $Ca(OH)_2$ /litro)
$Ba(NO_3)_2$ 0,1 M (26,1 g de $Ba(NO_3)_2$ /litro)	C_2H_5OH
CH_3COOH 1 M (56,9 ml de ácido glacial/litro)	
HNO_3 1 M (64 ml HNO_3 con./litro)	

6 tubos de ensaio 13 x 100 mm

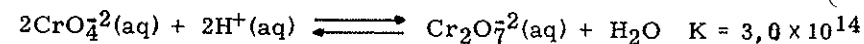
TEMPO NECESSÁRIO. O aluno necessitará de um período de 45-50 minutos para completar todos os procedimentos e responder às questões. É aconselhável que responda-as no próprio laboratório, para que, no caso de alguma dúvida, possa repetir algum item.

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÃO PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO. Disponha vários conjuntos de reagentes em frascos conta-gotas, evitando assim que os alunos percam tempo esperando pelos reagentes.

RESULTADOS ESPERADOS

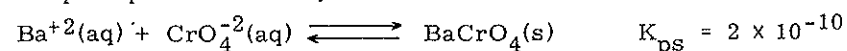
PARTE I



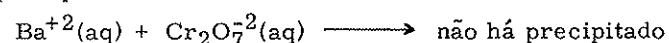
- (a) $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$, amarelo; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$, laranja.
- (b) Quando se acrescenta uma solução de NaOH, o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$ torna-se amarelo. A cor confunde-se então com a do $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$.
- (c) Quando se acrescenta uma solução de HCl, o $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ torna-se laranja. A cor iguala-se à do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$.
- (d) Adicionando-se uma solução de NaOH a (c), inverte-se a mudança de cor.
- (e) Adicionando-se uma solução de HCl a (b), inverte-se a mudança de cor.

PARTE II

- (a) Forma-se um precipitado amarelo, denso.



- (b) Não se forma precipitado.



- (c) O precipitado se dissolve e a solução amarela torna-se laranja.
- (d) A cor torna-se amarela e há formação de precipitado.
- (e) Na etapa (c) acrescenta hidróxido de sódio para inverter a transformação e em (d) adicione ácido clorídrico.
- (f) Forma-se bastante precipitado com $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ e muito pouco com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$.

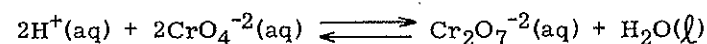
PARTE III (OPTATIVA)

As mudanças de cores mostram que CH_3COOH , HNO_3 e H_2SO_4 transformam $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$. O inverso acontece com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH e NH_3 . Não se observa transformação com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

PERGUNTAS PARA A PARTE I

1. O que pode você concluir a respeito da reação $2\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$ e da influência que sobre ela exercem os íons hidrogênio, $\text{H}^+(\text{aq})$, segundo as observações realizadas nas etapas (c) e (e)? Balanceie essa equação acrescentando-lhe, no lado adequado, o número correto de íons $\text{H}^+(\text{aq})$ e de moléculas H_2O .

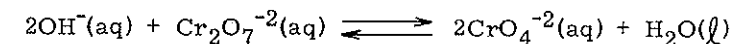
Resposta: A adição de $\text{H}^+(\text{aq})$ à reação faz aumentar a concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$ no equilíbrio.



2. O que pode você concluir a respeito da reação inversa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ e da influência que sobre ela exercem os íons hidróxido, $\text{OH}^-(\text{aq})$, de acordo com as observações realizadas nas etapas (b) e (d)? Balanceie essa equação acrescentando-lhe, no lado adequado, o número correto de íons $\text{OH}^-(\text{aq})$ e de moléculas H_2O .

Resposta: A adição de $\text{OH}^-(\text{aq})$ faz aumentar a concentração de

$\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ no equilíbrio.

PERGUNTAS PARA A PARTE II

1. A partir do que observou na etapa (f), o que pode você concluir a respeito das concentrações relativas de equilíbrio do íon $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ nas soluções 0,1 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e K_2CrO_4 ?

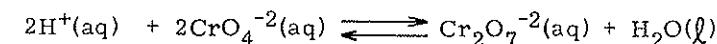
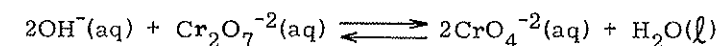
Resposta: Há íons $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$ em ambas, mas a concentração em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é muito menor que em K_2CrO_4 .

2. 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.

Resposta: Em (a) e (b) aprendemos que $\text{BaCr}_2\text{O}_7(\text{s})$ é muito mais solúvel do que $\text{BaCrO}_4(\text{s})$. Desde que o acréscimo de $\text{OH}^-(\text{aq})$ favorece a formação de $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$, verificamos a precipitação de $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ pela presença de $\text{OH}^-(\text{aq})$. A adição $\text{H}^+(\text{aq})$ favorece a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ e assim observamos a dissolução do precipitado.

3. Recorrendo ao Princípio de Le Chatelier, resuma os resultados obtidos a respeito do equilíbrio dos íons cromato e dicromato.

Resposta: As equações



nos permitem verificar que adicionar $\text{H}^+(\text{aq})$ à primeira é o mesmo que retirar $\text{OH}^-(\text{aq})$ e que acrescentar $\text{OH}^-(\text{aq})$ à segunda equivale a retirar $\text{H}^+(\text{aq})$. Assim, o equilíbrio é deslocado no sentido de contrabalançar a transformação imposta, formando mais $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$, quer seja adicionado $\text{OH}^-(\text{aq})$ ou retirado $\text{H}^+(\text{aq})$ e formando mais $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$ quando o inverso acontece.

PERGUNTAS PARA A PARTE III

1. (a) Que substâncias em solução causaram a mudança de cor do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{aq})$ para a do íon $\text{CrO}_4^{-2}(\text{aq})$?
 (b) Que substâncias em solução produziram a modificação inversa de cor?

Resposta: (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , NH_3 .
 (b) CH_3COOH , HNO_3 , H_2SO_4 .

2. Que espécies iônicas em comum têm as soluções que você relacionou em 1(a)? Responda à mesma pergunta para as soluções relacionadas em 1(b).

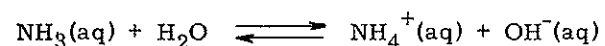
Resposta: Todas as soluções em 1(a) contêm $\text{OH}^-(\text{aq})$ e em 1(b) contêm $\text{H}^+(\text{aq})$.

3. Dê uma explicação para os resultados observados:

- (a) Quando se acrescentou álcool etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 (b) Quando se acrescentou a solução aquosa de amônia, $\text{NH}_3(\text{aq})$.

Resposta: (a) Desde que não foi observada transformação alguma com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, podemos concluir que sua solução não produz $\text{H}^+(\text{aq})$ ou $\text{OH}^-(\text{aq})$.

- (b) A mudança observada foi semelhante a ocorrida com os compostos contendo $\text{OH}^-(\text{aq})$ e assim podemos concluir que essa transformação evidencia a reação

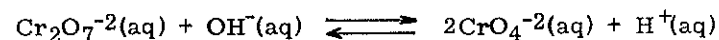


4. Baseado na conclusão a que você chegou na pergunta 2, dê algumas outras substâncias que, em solução, teriam sobre o equilíbrio $\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o mesmo efeito que tiveram as mencionadas nas suas respostas às perguntas 1(a) e (b).

Resposta: Para obter o mesmo efeito observado em 1(a) as substâncias deveriam possuir $\text{OH}^-(\text{aq})$ em solução. Entre as possibilidades incluem-se NaOH , LiOH , RbOH e CsOH . O aluno pode mencionar também $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mas deve lembrar-se que darão precipitados de $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ e $\text{CaCrO}_4(\text{s})$.

As soluções cujos efeitos seriam os mesmos observados em 1(b) deveriam conter $\text{H}^+(\text{aq})$. Dentre as possibilidades se incluem ácido oxálico, ácido sulfuroso, ácidos halogenídricos e ácido fosfórico.

DISCUSSÃO POSTERIOR. A Questão 3 da Parte II fornece o tema principal da discussão. Ressalta a importância do equilíbrio $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. Talvez você prefira escrever



Esta é uma boa oportunidade para mencionar a importância do equilíbrio entre $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$ nos sistemas biológicos e em muitos processos industriais.

MATERIAIS SUPLEMENTARES

Livros

1. A. R. Olson, C. W. Koch e G. C. Pimentel, Introductory Quantitative Chemistry, Freeman, San Francisco (1955). Veja o Capítulo 11, especialmente as páginas 173-191. O assunto tratado sobre titulação é recomendado para o professor ou alunos mais interessados que trabalhem sob orientação. O uso de pesos equivalentes e milimoles será assunto novo e precisará, portanto, de explicação.
2. C. A. VanderWerf, Ácidos, Bases, and the Chemistry of the Covalent Bond, Reinhold, New York (1961), págs. 11-37a.
3. H. H. Sisler, Chemistry in Non-aqueous Solvents, Reinhold, New York (1961). Útil aos professores e alunos mais adiantados.

Filmes

PARA INFORMAÇÕES CONSULTE A LISTA de Filmes DADA NO VOL 3 DO GUIA DO PROFESSOR, EDIÇÃO BRASILEIRA

INDICADORES ÁCIDO-BASE

Um filme CHEM Study
Duração: 19 minutos

Este filme foi feito em colaboração com o Dr. J. A. Campbell. Sua exibição é mais aconselhável na conclusão do capítulo. Resume alguns conceitos dados previamente [efeitos de $\text{H}^+(\text{aq})$ sobre indicadores], aplica alguns deles a novas situações (constantes de equilíbrio dos indicadores) e adianta a matéria além da que foi dada no Livro-Texto (transferência protônica). Uma exibição prévia o orientará a adaptá-lo as suas necessidades.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Esta discussão abrange os seguintes itens principais:

1. Definições de Ácidos e Bases.
2. Força dos Ácidos e Bases — Constante de ionização dos ácidos.
3. Natureza de $H^+(aq)$.

DEFINIÇÕES DE ÁCIDOS E BASES

Algum estudante já lhe perguntou "Qual a definição correta para um ácido?" Se ainda não, espere, ele o fará. Os conceitos operacionais de ácido e base tiveram origem com os alquimistas. Grande parte dos critérios operacionais descritos no Livro-Texto foram enunciados por Robert Boyle, no apogeu da teoria flogística. Talvez parecerá estranho que um conceito tão antigo, tão simples e ao mesmo tempo tão útil, tenha pelo menos quatro diferentes definições e é válido, naturalmente, de-sejar saber qual a melhor.

Muitos químicos conceituados, referiram-se em suas obras à "verdadeira" definição de ácido. Cientistas mais introspectivos, incluindo homens responsáveis por algumas das teorias comumente usadas, evitaram e evitam, prudentemente, ressaltar suas opiniões, situando os diversos sistemas como conceitos auxiliares, úteis para a descrição dos resultados experimentais. Sob este último prisma, podemos ter (e temos) diferentes tipos de definições de ácidos e bases. Parece-nos sensato identificar como o melhor conjunto de definições, aquele que interpreta os fatos experimentais pertinentes, de maneira mais simples e mais consistente. Você notará imediatamente que isto representa uma espécie de camuflagem, visto ser uma questão de opinião afirmar que este ou aquele esquema interpreta mais simplesmente os fatos. Assim, os cientistas estão sujeitos a reações emocionais tanto neste campo como em qualquer outra área da química. Muitos concordam, contudo, que estes sistemas podem contribuir para aumentar a generalidade de suas aplicações. Queremos considerar um número de esquemas diferentes à luz destas considerações. Para apresentá-los aos estudantes, consideraremos somente os dois primeiros, as definições de Arrhenius e de Brønsted-Lowry, uma vez que estamos lidando somente com soluções aquosas. Mas se estivéssemos usando solventes não-protônicos ou sais fundidos, deveríamos achar outros sistemas mais apropriados, tais como a teoria de Lewis ou o sistema solvente. A escolha depende do problema experimental. Sejam dogmáticos; não existe um conjunto de definições corretas para ácidos ou bases. Nas seções subsequentes vários esquemas são definidos e as experiências discutidas em base da definição considerada a mais simples.

Definições de Arrhenius

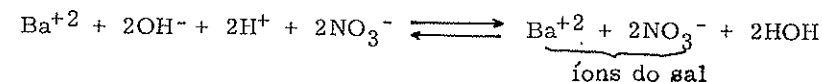
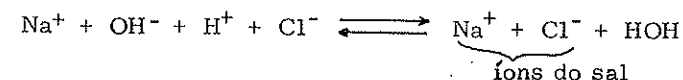
As definições de Arrhenius são aplicáveis somente às soluções aquosas e provavelmente representam um dos mais antigos, mais restritos e mais simples conjuntos de definições. Merecem destaque devido à singular importância da química das soluções aquosas em nosso planeta.

Ácido: Uma entidade química que em solução aquosa produz íon hidrogênio hidratado, $H^+(aq)$; por exp.; HCl , HSO_4^- , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

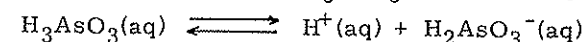
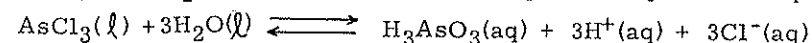
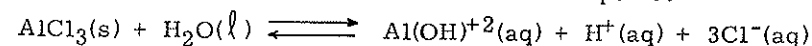
Base: Uma entidade química que em solução aquosa produz íon hidróxido hidratado, $OH^-(aq)$; por exp.; $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$, $[(CH_3)_4N]OH$ (hidróxido de tetrametilamônio).

Sal: Uma substância, não a água, resultante da neutralização de um ácido por uma base. Os sais foram também definidos como substâncias diferentes daquelas que produzem $H^+(aq)$ ou $OH^-(aq)$ mas que se cristalizam em um retículo iônico; por exp., $NaCl$, K_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$, K_3PO_4 .

Neutralização: É a reação de um ácido e uma base em água para formar sal e água (todos os íons hidratados):



Hidrólise: É a reação entre um composto e a água, cindindo esta em $OH^-(aq)$ ou $H^+(aq)$, o outro íon combinando-se com o composto.

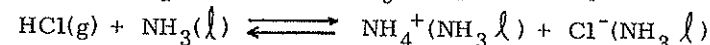
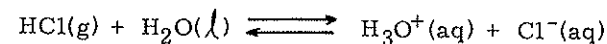


Comentários: As definições acima são diretas e em geral já familiares aos alunos. Exceção feita para a definição de hidrólise, estão introduzidas no Livro-Texto e serão usadas como ponto de referência considerando-se o conjunto subsequente de definições. As constantes de equilíbrio descritas mais tarde são também aplicáveis.

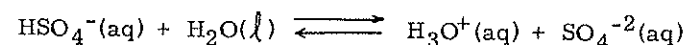
Definições de Brønsted-Lowry

Aplicam-se a todos os solventes que possam dar ou receber um próton. Esta teoria é mais ampla do que a de Arrhenius visto abranger reações em $NH_3(l)$, CH_3OH , CH_3COOH e muitos outros solventes protônicos, incluindo a água. Esta, o solvente na teoria de Arrhenius, é apenas um dos muitos que podem ser usados no sistema Brønsted-Lowry.

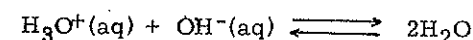
Ácido: Um cátion, ânion ou molécula neutra que possa doar um próton a outra espécie química (acceptor). O ácido pode ser uma molécula neutra,



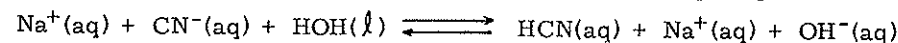
um ânion,



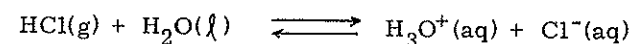
ou um cátion,



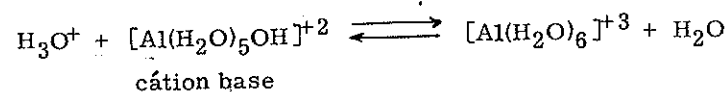
Base: Um cátion, ânion ou molécula neutra que possa aceitar um próton de um ácido Brønsted-Lowry. Por exemplo, H_2O e OH^- situados à esquerda nas ilustrações de ácidos, funcionam como bases. Outros exemplos podem ser citados:



ânion base



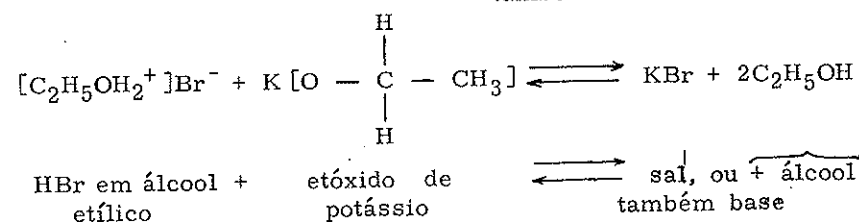
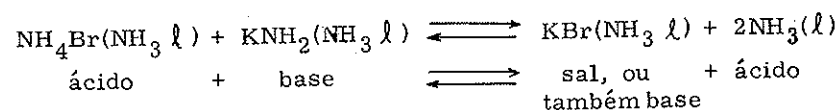
base neutra



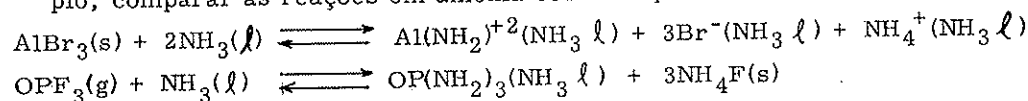
Como consequência destas definições, o processo de hidrólise descrito nas definições de Arrhenius é agora apenas um outro processo ácido-base. (Veja a reação para o NaCN.) Você notará também que o NaOH, classificado como base na teoria de Arrhenius, é agora considerado um sal que contém a base OH⁻. A diferença primordial entre NaOH e NaCN neste esquema é que a base OH⁻ no sal NaOH é mais forte do que a base CN⁻ no sal NaCN. Note a maior generalização existente no esquema Brønsted-Lowry.

Sal: Permanece a mesma definição de Arrhenius.

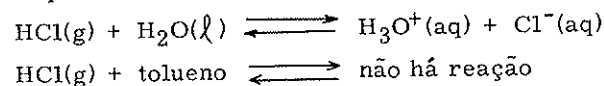
Neutralização: A mesma definição permanece, como no esquema de Arrhenius. A neutralização é uma reação entre um ácido e uma base. As reações podem se processar em outros solventes conforme se observa nas equações seguintes:



Solvólise: O processo específico da ruptura da molécula de água pode ser agora estendido incluindo-se moléculas de outros solventes. Neste caso substitui-se o termo específico hidrólise pela expressão mais geral solvólise. Podemos, por exemplo, comparar as reações em amônia com as aquosas.



Comentários: Embora as definições de Brønsted-Lowry tenham uma aplicação mais ampla, o formalismo torna-as um tanto mais restritas e, como resultado, os detalhes de terminologia adquirem maior importância. Você deve ter notado que estas definições envolvem considerações sobre o mecanismo da transferência protônica, embora, na maioria dos casos, desconheçamos esse mecanismo. Identificamos apenas os reagentes iniciais e os produtos finais e há uma certa incerteza quanto aos produtos, pelo fato de desconhecermos o número de moléculas de H₂O associados a cada íon em solução. Escrevemos H₃O⁺ por uma questão de conveniência, pois são poucas as evidências de sua existência. Poderíamos representar mais exatamente essa situação, escrevendo [H(H₂O)_n]⁺. O aspecto mecanístico faz parte de nosso formalismo. O conceito de Brønsted-Lowry pode também ser aplicado a outros processos, não em solução, como sugere a reação NH₃(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH₄Cl(s). Uma das grandes vantagens do conceito de Brønsted-Lowry é reconhecer e ressaltar o papel do solvente nos processos de ionização. Pela experiência sabemos que

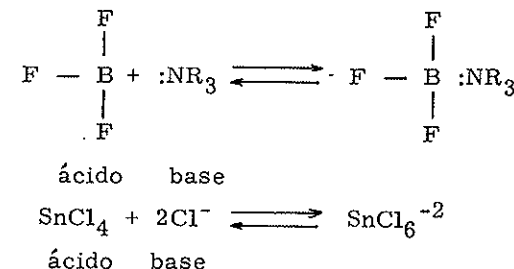


O solvente é de grande importância.

Definições de Lewis

As definições propostas por G.N. Lewis se aplicam aos solventes protônicos, aos não protônicos e igualmente às reações que se realizam na ausência de solventes. O formalismo gira em torno do conceito do par eletrônico e da relação vaga entre o tipo de ligação e comportamento ácido-base.

Ácido: Qualquer ânion, cátion ou molécula neutra que tenha uma configuração eletrônica operacionalmente incompleta, e que possa aceitar um ou mais pares de elétrons para formar uma ligação coordenada. Entre os exemplos mais simples, temos



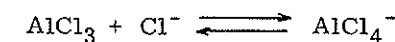
Base: Qualquer ânion, cátion ou molécula neutra que possa doar um par de elétrons para formar uma ligação coordenada. Você deve notar que num dos exemplos acima, a triálquilamina básica doa ou compartilha um par de elétrons com o BF₃ para formar o composto F₃BNR₃, onde F₃B e NR₃ se unem por uma ligação coordenada. Observe que no sistema de Lewis não é exigido um agrupamento externo de oito elétrons ao redor do ácido, visto que no segundo exemplo o Sn⁴⁺ compartilha doze elétrons com os seis íons cloreto em torno dele.

Sal: Na verdade este termo não é tão adequado ao sistema de Lewis como o é aos anteriores. Se um sal deve ser definido, receberá o nome de sólido iônico.

Neutralização: É a reação entre quantidades equivalentes de ácido e base. O produto pode ser um sal ou qualquer composto de coordenação. (Na realidade não se utiliza o termo neutralização para reações ácido-base de Lewis.) Neste sistema, a reação entre o íon cobre (II) e amônia para formar [Cu(NH₃)₄]²⁺ é do tipo ácido-base.

Solvólise: Não é um termo de significado especial neste sistema.

Comentários: Note que o sistema de pares eletrônicos inclui todos os tipos de comportamento ácido-base descritos nos sistemas anteriores. Conforme inicialmente proposto por Lewis, o sistema era de caráter largamente operacional, concentrando-se em torno das observações descritas. Ele interpreta com eficiência um grande número de dados. Uma certa confusão pode surgir de seu uso quando se procura interpretar a distribuição eletrônica ou superpor os tipos de ligação na definição operacional de Lewis. Por exemplo, a formação de AlCl₄⁻ a partir de Cl⁻ e AlCl₃ não deve ter se originado da ligação de um par de elétrons mas sim de uma atração eletrostática entre um íon Al³⁺ e quatro íons Cl⁻. Se isso for verdade, o processo



escapa da restrita definição de Lewis para processos ácido-base, visto não podermos identificar o compartilhamento de um par de elétrons. Tais problemas, naturalmente, são criados pelo raciocínio humano e não são inerentes à aplicação operacional do sistema. Todavia, os conceitos do comportamento ácido-base são de caráter operacional e as dificuldades surgem quando tentamos impor às definições, interpretações estritas sobre a distribuição de elétrons. Infelizmente não dispomos de dados apropriados para tecer considerações adequadas sobre as questões levantadas.

Definições do Sistema Solvente

As definições do sistema solvente são aplicáveis tanto aos solventes protônicos como aos não protônicos. A importância primordial é dada ao solvente e não à transferência protônica.

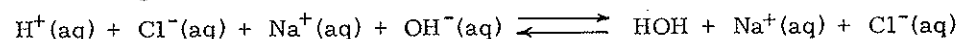
Ácido: Qualquer cátion, ânion ou molécula neutra que produza um cátion característico do solvente. Na água, o cátion característico é H^+ , visto essa molécula se ionizar segundo o equilíbrio $HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. No NH_3 líquido, o cátion que caracteriza o solvente é outra vez H^+ , pois NH_3 se ioniza de acordo com o processo $NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$. No solvente não protônico cloreto de nitrosila, $NOCl$, o cátion NO^+ é característico do solvente, desde que se considere o processo $NOCl \rightleftharpoons NO^+ + Cl^-$.

Base: Qualquer cátion, ânion ou molécula neutra que produza um ânion característico do solvente. As equações dos processos de ionização de HOH , NH_3 e $NOCl$ indicam que os compostos que contêm OH^- , NH_2^- e Cl^- ionizáveis ou reativos, serão bases nos respectivos solventes HOH , NH_3 e $NOCl$.

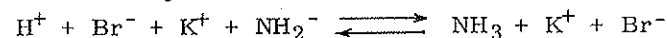
Sal: Como anteriormente, um sal é definido como um sólido iônico.

Neutralização: Mais uma vez, este é um processo que implica uma interação química de quantidades equivalentes de ácido e base para dar um sal e um mol do solvente.

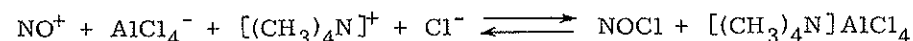
Em água:



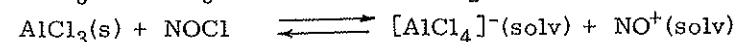
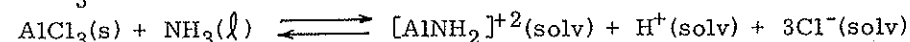
Em NH_3 líquido (cada espécie está em NH_3 líquido):



Em $NOCl$ líquido (cada espécie está em $NOCl$ líquido):



Solvólise: O processo específico para as moléculas protônicas do tipo H_2O e NH_3 pode ser generalizado, incluindo os solventes não protônicos. Solvólise abrange agora qualquer processo que promova a quebra da molécula de solvente em seus íons, um dos quais está geralmente ligado quimicamente. Compare os seguintes exemplos.



Em cada reação, o cátion que caracteriza o solvente resulta de um processo que parece formalmente quebrar a molécula do solvente em um íon positivo e um negativo.

Comentários: Você reconhecerá que este sistema se assemelha ao de Brønsted-Lowry mas sua extensão é maior pelo simples fato de abranger muitos solventes e não apenas a água. Alcançamos também um maior formalismo. Devemos agora considerar a ionização de nossos solventes de acordo com certos padrões e adotar mecanismos iônicos, embora tal concepção possa ser pouco provável ou altamente duvidosa. Note que todos os exemplos considerados nos sistemas de Arrhenius e de Brønsted-Lowry estão automaticamente incluídos nas definições do sistema solvente. Este esquema é bastante próprio para relacionar informações e prever os produtos das reações mas devemos ser cuidadosos em aceitar uma interpretação literal da descrição do processo considerado.

Resumo dos Sistemas Ácido-Base *

Podemos resumir o que foi afirmado anteriormente no seguinte:

	Ácido	Base	Formação de Ácido ou Base
Arrhenius	contém H^+	contém OH^-	Ionização em água.
Brønsted-Lowry	doa H^+	aceita H^+	Doação em água.
Lewis	aceita 1 par de elétrons	doa 1 par de elétrons	Moléculas de ácido e base estão juntas. Pode ser em qualquer solvente, mas nenhum em especial.
Sistema Solvente	fornece um cátion solvente	fornece um ânion solvente	Doação no solvente.

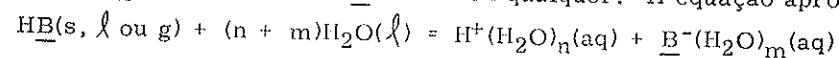
*Esta é uma definição de Brønsted-Lowry generalizada.

Os três primeiros vão se generalizando progressivamente. O primeiro especifica a composição dos ácidos, bases e solventes; o segundo estipula o solvente e, em parte, a composição do ácido; o terceiro implica algo sobre ácidos (capacidade receptiva de elétrons) e sobre bases (capacidade doadora).

FÔRÇA DOS ÁCIDOS E BASES — CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DOS ÁCIDOS

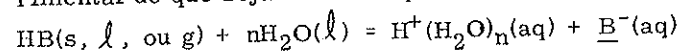
O Livro-Texto considera K_A somente para ionizações simples. Os parágrafos seguintes desenvolvem a relação segundo o ponto de vista de Brønsted-Lowry. Essa matéria complementar, embora não seja necessária à maioria das classes, será de grande utilidade para os alunos mais interessados. O problema da "concentração da água", tratado muito brevemente no Livro-Texto, recebe maior atenção aqui.

O que determina a força de um ácido? Visto não concordarmos em aceitar uma das definições de ácido como sendo a melhor, não constitui surpresa verificarmos que temos uma incerteza muito maior quanto à força de um ácido, considerada em termos gerais. Uma coisa é bastante clara, o conceito de força de um ácido pode ser definido somente em função de alguns parâmetros experimentais selecionados arbitrariamente. Não foram ainda encontrados parâmetros apropriados a todos os sistemas de ácidos e bases mas se restringirmos nossos interesses às soluções aquosas, a situação torna-se mais animadora. A fim de levantar uma discussão, vamos selecionar uma modificação no esquema de Brønsted-Lowry e discutir o ácido HB em água, sendo B um ânion qualquer. A equação apropriada é



Tanto H^+ como B^- devem sua estabilidade em solução aquosa a uma forte interação com o solvente. Na equação mostramos explicitamente as moléculas de H_2O da primeira esfera de hidratação, admitindo que estejam ligadas muito mais fortemente do que quaisquer outras. Os valores de n e m , tanto em $H^+(H_2O)_n$ como em $B^-(H_2O)_m$, são desconhecidos. Vamos investigar o efeito na expressão de equilíbrio para incluir especificamente a hidratação. Concentraremos nossa atenção em $H^+(H_2O)_n(aq)$ pois estamos agora interessados nos ácidos — suprimimos a hidrata-

ção de $B^-(aq)$ (ou de qualquer outro ânion ou cátion) embora não haja prova experimental de que seja menos importante. Dai escrevemos:



Pelo fato de não termos certeza de quantas moléculas de água se associam a cada próton, indicamos por n o número de moléculas envolvidas. Como você verá, o número de moléculas não é essencial, mas é de importância reconhecer que a água serve como base de referência em todos os casos. Estamos comparando todos os ácidos através de uma base padrão e com isto simplificamos tremendamente nosso trabalho. Outra medida simplificadora vem de nossa decisão de usarmos o processo de ionização no solvente água como medida da força de um ácido. Se aceitarmos as limitações antes mencionadas, o problema da força relativa de um ácido fica sujeito a um enfoque experimental direto. A concentração dos cátions e ânions pode ser determinada pela condutibilidade, e a concentração de \underline{HB} não ionizado pela estequiometria. A relação das concentrações de equilíbrio pode ser expressa pela constante de equilíbrio da equação de definição:

$$K' = \frac{[H^+(H_2O)_n][\underline{B}^-]}{[H_2O]^n[\underline{HB}]}$$

Notamos que na relação acima $[H_2O]^n$ é a única quantidade não mencionada especificamente em nossas considerações sobre determinações experimentais. Qual é a concentração da água em uma solução aquosa? Qual o valor de n ? Consideremos antes a segunda pergunta. O valor absoluto de n escapa-nos no momento ($n = 4$ parece ter mais forte apoio que $n = 1$), mas ficamos salvos ao assumirmos que é sempre o mesmo, independentemente da origem do próton. Em outras palavras, o número de moléculas de água em volta do íon H^+ será o mesmo quer o próton venha de HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , etc., em solução aquosa. Vejamos agora a primeira pergunta. As leis da estequiometria permitem-nos calcular a "concentração" da água em várias soluções em função do número de moles de água por litro de solução. Diversos cálculos representativos estão resumidos na Tabela 11-I. Examinando cuidadosamente a coluna "concentração de H_2O em moles/litro" você notará que é relativamente constante, apresentando uma variação de somente cerca de 3,5% quando passamos de água pura a H_2SO_4 1,0 M. Em soluções mais diluídas, as variações são insignificantes. Para simplificar, negligenciamos estas pequenas variações e escrevemos

$$K' = \frac{[H^+(H_2O)_n][\underline{B}^-]}{[H_2O]^n[\underline{HB}]} = \frac{[H^+(H_2O)_n][\underline{B}^-]}{C^n[\underline{HB}]}$$

onde C é a concentração da água, considerada constante (cerca de $55,5^*$ moles/litro). Podemos simplificar a equação anterior

$$K' \times C^n = \frac{[H^+(H_2O)_n][\underline{B}^-]}{[\underline{HB}]} = K_A = \frac{[H^+(aq)][\underline{B}^-]}{[\underline{HB}]}$$

Verificamos então que nos ácidos a concentração da água está incluída na constante de ionização. Por essa razão, é importante notar que não estamos omitindo a concentração da água quando escrevemos nossa constante de equilíbrio, pois C^n está in-

* Devido às incertezas na "atividade" da água em soluções aquosas, não sabemos o valor exato de C^n , mas isso não tem importância visto ser razoavelmente constante. K_A é uma quantidade mensurável, mas seu valor sofre uma alteração gradativa conforme varia a concentração da solução, visto haver modificação nas atividades de \underline{HB} de água, assim como de ambos os íons, positivo e negativo.

corporado a K_A .

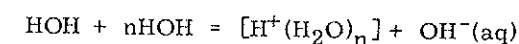
Tabela 11-I. CONCENTRAÇÃO DA ÁGUA EM ALGUMAS SOLUÇÕES ÁCIDAS E BÁSICAS

ÁCIDOS				
Sol. ácida	Densidade (g/litro)	Ácido Presente (g/litro)	H ₂ O (g/litro)	H ₂ O (moles/litro)
Água pura	1000	0	1000	55,5
HCl 0,1M	1001	3,6	997	55,5
H ₂ SO ₄ 0,1M	1005	9,8	995	55,4
HCl 0,5M	1008	18,0	990	55,0
H ₂ SO ₄ 0,5M	1032	48,0	984	54,6
HCl 1,0 M	1018	36,5	981	54,5
H ₂ SO ₄ 1,0M	1061	96,0	965	53,6

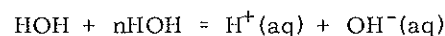
BASES				
Sol. básica	Densidade (g/litro)	Base Presente (g/litro)	H ₂ O (g/litro)	H ₂ O (moles/litro)
Água pura	1000	0	1000	55,5
NaOH 0,1M	1004	4	1000	55,5
Ba(OH) ₂ 0,1M	1015	17	998	55,5
NaOH 0,5M	1021	20	1001	55,5
Ba(OH) ₂ 0,5M	—	—	—	—
NaOH 1,0M	1042	40	1002	55,6
Ba(OH) ₂ 1,0M	—	—	—	—

Nossos valores de K_A fornecem assim uma estimativa quantitativa da força de um ácido. Um grande valor de K_A indica um ácido forte; um pequeno K_A indica um ácido fraco. (Lembre-se que 10^4 é maior do que 10^2 , mas que 10^{-4} é menor que 10^{-2} .) Os ácidos podem agora ser dispostos em ordem decrescente de sua força, como foi mostrado no Livro-Texto pág. 278.

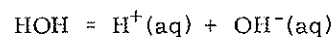
O caso especial da água agindo como um ácido é de grande interesse porque fornece a base de uma escala informativa sobre $[H^+]$ em solução aquosa — a escala de pH. A água é um ácido. Examinemos as implicações desta afirmação. Se for considerada como tal, deve haver uma ionização para produzir H^+ e OH^- de acordo com a equação



ou



Os argumentos anteriores, dados para um ácido geral HB , indicam que podemos es-
crever



A constante de equilíbrio é

$$K' \times C^n = K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HOH}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{C}$$

Logo,

$$K' \times C^n \times C = K_A \times C = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_a$$

que é a expressão dada na equação (8) do Livro-Texto (pág. 267). Note que K_A dife-
re de K_a pelo fator C .

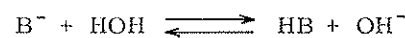
Ao estudar a escala de pH e a conversão de $[\text{H}^+]$ em pH, será neces-
sário fazer uma revisão sobre logaritmos e expoentes. Para isso consulte o Apêndi-
ce 5, volume 1. Uma questão que geralmente surge é: Qual o valor de $[\text{H}^+]$ para
uma solução de pH = 5? Pela definição de pH sabemos que se pH = 5, $[\text{H}^+]$ é 10^{-5} .
Uma questão relacionada é: Quanto valerá $[\text{H}^+]$ para uma solução de pH = 4,75? Te-
mos condições para prever que seu valor será próximo àquele de uma solução de
pH = 5, e com isto podemos grosseiramente testar nossa resposta. Assim, sabe-
mos que $[\text{H}^+] = 10^{-4,75}$. Lembrando que na multiplicação os expoentes são soma-
dos, podemos escrever

$$10^{-4,75} = 10^{0,25} \times 10^{-5,00}$$

ou

$$[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

Se usarmos a definição de Brønsted-Lowry para bases, devemos no-
vamente selecionar um ácido comum e um solvente padrão a fim de comparmos a fôr-
ça das bases. Aproveitando o fato da água poder perder ou ganhar um próton, pode-
remos usá-la como um ácido padrão, assim como o fizemos ao tomá-la como base
padrão em nosso estudo sobre os ácidos. A equação chave torna-se



(Note que esta equação simplesmente representa a hidrólise do íon B^- , segundo Ar-
rhenius.) Se a equação acima estiver bastante deslocada para a direita, B^- será uma
base forte; se a reação não se processar de maneira mensurável, B^- será uma base
fraca. A constante de equilíbrio será novamente útil.

Podemos escrever

$$K' = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-][\text{HOH}]}$$

e tirar partido do valor relativamente constante de $[\text{HOH}]$, dando

$$K' [\text{HOH}] = K \times C = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = K_{\text{hidr.}} \text{ ou } K_B$$

Consideremos em seguida a expressão $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ e escrevemos

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Substituindo esse valor na expressão anterior, temos

$$K_B = \frac{[\text{HB}] 10^{-14}}{[\text{B}^-][\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{K_A}$$

Novamente, um grande valor de K_B indica uma base forte, e um pequeno, uma base
fraca.

A NATUREZA DE $\text{H}^+(\text{aq})$

A grande importância prática das soluções ácidas aquosas provocou um vasto estu-
do para identificação das espécies existentes nessas soluções. A questão tem recaí-
do sobre o esclarecimento da estrutura representada por $\text{H}^+(\text{aq})$. Recebe grande apoio
a suposição de que corresponde a uma espécie química de fórmula H_3O^+ . Uma das
grandes vantagens de H_3O^+ é pedagógica, embora não seja justo usar exclusiva e per-
sistentemente esse simbolismo pois o estudante pode ficar com a impressão de que a
questão já tenha sido totalmente esclarecida. Na verdade, em vista das incertezas
que realmente existem, a discussão sobre $\text{H}^+(\text{aq})$ apresenta uma boa oportunidade pa-
ra salientar os vários e importantes problemas químicos ainda sem solução.

Existe uma grande variedade de métodos apropriados para a identifi-
cação de espécies moleculares. Damos a seguir alguns deles, fazendo breves comen-
tários quanto às suas aplicações ao problema $\text{H}^+(\text{aq})$. As referências (indicadas por
números) estão no final deste capítulo.

Ressonância Magnética Nuclear

Dois grupos de pesquisadores (1, 2) têm feito estudos de RMN em so-
luções de ácidos fortes. Eles interpretam seus dados em termos de H_3O^+ mas não
consideram a ligação de hidrogênio, cujo efeito se espera seja tão grande quanto os
efeitos atribuídos a H_3O^+ .

O $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sólido fornece um modelo RMN cuja interpretação (3) su-
gere a existência de H_3O^+ no cristal. Além de preferirmos conhecer a estrutura do
íon em solução ao invés de sólido, os dados fornecem apenas as distâncias interprotô-
nicas médias em torno de um átomo central de oxigênio.

Infravermelho

A publicação baseada nesta técnica (4) tem sido criticada (5) porque al-
gumas soluções estavam concentradas a tal ponto que havia uma deficiência de H_2O
para formar espécies do tipo H_9O_4^+ e H_3O^+ , e as amostras de menor concentração
não apresentaram as bandas atribuídas a H_3O^+ .

Espectroscopia de Massa

As soluções ácidas foram vaporizadas e o gás demonstrou possuir
quantidades relativamente grandes de H_9O_4^+ e H_3O^+ , e quantidades menores de
 H_5O_2^+ e H_7O_3^+ . Assim, mostra-se a existência de espécies hidratadas também no
estado gasoso.

Métodos de Relaxação

Os dados de adsorção sonora, dispersão dielétrica e medidas simila-

res foram revistos (4), concluindo-se que H_9O_4^+ é a espécie predominante em solução (desde que haja água suficiente). Não foi ainda esclarecido se as quatro moléculas de água apresentam um arranjo piramidal ou tetraédrico.

Este apanhado de dados mostra que a existência de H_3O^+ , como a única espécie predominante em ácidos aquosos, não pode ser considerada mais do que uma hipótese de trabalho. A revisão de 1958 (5) concluiu que a melhor evidência é para H_9O_4^+ , embora não seja a única espécie.

REFERÊNCIAS

1. H.S. Gutowsky and A. Saika, Dissociation, chemical exchange, and the proton magnetic resonance in some aqueous electrolytes, *J. Chem. Phys.*, 21, 1688 (1953).
2. G.C. Hood, O. Redlich, and C.A. Reilly, Ionization of strong electrolytes III. Proton magnetic resonance in nitric, perchloric, and hydrochloric acids, *J. Chem. Phys.*, 22, 2067 (1954).
3. J.A.S. Smith and R.E. Richards, Nuclear magnetic resonance spectra of some inorganic hydrates, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 307, 675 (1952).
4. M. Falk and P.A. Giguere. Infrared spectrum of the H_3O^+ ion in aqueous solutions, *Can. J. Chem.*, 35, 1195 (1957).
5. M. Eigen and L. De Maeyer, Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 247, 505 (1958).

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 11-1. Demonstre que acrescentando 0,010 mol de NaOH sólido a 1,0 litro de água, a concentração de $\text{H}^+(\text{aq})$ se reduz a $1,0 \times 10^{-12}\text{M}$.

Resposta

A concentração dos íons formados do eletrólito forte NaOH será igual ao número de moles de NaOH acrescentado, dividido pelo volume.

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{0,010 \text{ mol}}{1,0 \text{ litro}} = 0,010\text{M}$$

A adição dos íons hidróxidos eleva $[\text{OH}^-]$ a 0,010 M e, de acordo com a expressão (16) do Livro-Texto, $[\text{H}^+]$ deve cair.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,010} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Ex. 11-2. Suponha que 3,65 g de HCl sejam dissolvidos em 10,0 litros de água. Qual o valor de $[\text{H}^+]$? Use a expressão (15) para mostrar que $[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-12}\text{M}$.

Resposta

As concentrações dos íons formados do eletrólito forte HCl serão iguais ao número de moles de HCl dividido pelo volume.

$$3,65 \text{ g HCl} = \frac{3,65 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} = 0,100 \text{ mol de HCl}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{0,100 \text{ mol}}{10,0 \text{ litros}} = 0,0100 \text{ M} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Sendo adicionados íons $\text{H}^+(\text{aq})$, a concentração de OH^- cai.

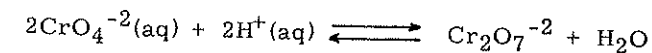
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,00 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Ex. 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, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, quando se acrescentam algumas gotas de solução de HCl. Escreva a equação balanceada da reação entre $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ e $\text{H}^+(\text{aq})$ para produzir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e explique a modificação de cor baseando-se no Princípio de Le Chatelier.

Resposta

A equação balanceada é



Vemos que $H^+(aq)$ é um reagente. A adição de HCl, altera sua concentração por um fator muito grande e, por conseguinte, modifica a concentração de equilíbrio favorecendo o produto $Cr_2O_7^{-2}$.

Em discussão de classe isto pode ser desenvolvido em função da expressão de equilíbrio, preparando assim o estudante para problemas quantitativos.

$$K = \frac{[Cr_2O_7^{-2}]}{[CrO_4^{-2}][H^+]^2}$$

ou

$$\frac{[Cr_2O_7^{-2}]}{[CrO_4^{-2}]^2} = K \times [H^+]^2$$

Assim, um aumento de $[H^+]$ faz com que $[Cr_2O_7^{-2}]$ torne-se maior e $[CrO_4^{-2}]$ menor. Saliente bem este ponto, mostrando como as concentrações de equilíbrio podem ser controladas pela variação de $[H^+(aq)]$.

Ex. 11-4. Suponha que se acrescente 0,099 mol de NaOH sólido a 0,100 litro 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 de excesso de $H^+(aq)$.
- Calcule a concentração do excesso de $H^+(aq)$ a partir da diferença entre as concentrações iniciais de HCl e NaOH.
- Calcule a concentração de $OH^-(aq)$ no equilíbrio (veja os cálculos do Exercício 11-2).

Resposta

- Há 0,100 mol de HCl em 0,100 litro de HCl 1,00 M. Adicionamos 0,099 mol de NaOH. Há um excesso de $0,100 - 0,099 = 0,001$ mol de HCl.
- A concentração do excesso de $H^+(aq)$ é

$$\text{excesso de } [H^+] = \frac{\text{moles de } H^+ \text{ em excesso}}{\text{volume}} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,100 \text{ litro}} = 0,01 \text{ M}$$

- A concentração inicial de $H^+(aq) = 1,00$ M. A concentração inicial de NaOH(aq) é

$$\frac{\text{moles de NaOH adicionados}}{\text{volume}} = \frac{0,099}{0,100} = 0,99 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{excesso de } [H^+] &= [H^+] \text{ inicial} - [OH^-] \text{ inicial} \\ &= 1,00 - 0,99 \\ &= 0,01 \text{ M} \end{aligned}$$

- Vimos no Ex. 11-2 que se uma solução em equilíbrio contém $H^+(aq) = 0,01$ M, a concentração do íon hidróxido será igual a 1×10^{-12} M. Note que este exercício justifica uma discussão em classe a fim de que os estudantes entendam porque no cálculo do excesso de $[H^+]$ é permitido subtrair concentrações em moles/litros.

Ex. 11-5. Dos ácidos mencionados a seguir, qual o mais forte e qual o mais fraco?

Ácido nitroso, HNO_2	$K_{HNO_2} = 5,1 \times 10^{-4}$
Ácido sulfuroso, H_2SO_3	$K_{H_2SO_3} = 1,7 \times 10^{-2}$
Ácido fosfórico, H_3PO_4	$K_{H_3PO_4} = 7,1 \times 10^{-3}$

Resposta

A força de um ácido é revelada por K_A . O mais forte dos três deve ter o maior K_A . Portanto, o ácido sulfuroso é o mais forte e o nitroso o mais fraco.

Pr. 1. Qual é a concentração de $H^+(aq)$ em uma solução aquosa, na qual $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-3}$ M?

Resposta

$$[H^+] = \frac{K_a}{[OH^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,00 \times 10^{-3}} = 1,00 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Pr. 2. Dilui-se com água, 100 ml da solução de HCl descrita no Exercício 11-2 (página 269), até obter-se 1,00 litro. Qual é a concentração de $H^+(aq)$? E $[OH^-]$ quanto vale nessa solução?

Resposta

A solução de HCl no Exercício 11-2 é 0,0100 M. A diluição reduz $[H^+]$ a 0,00100 M, ou $1,00 \times 10^{-3}$ M.

$$[OH^-] = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,00 \times 10^{-3}} = 1,00 \times 10^{-11}$$

Pr. 3. Vinagre, suco de limão e leite coalhado têm sabor azêdo. Que outras propriedades acha você que eles têm em comum?

Resposta

- Devem possuir compostos que contenham hidrogênio.
- Suas soluções aquosas devem conduzir eletricidade.
- Suas soluções aquosas em contacto com zinco metálico devem libertar hidrogênio.
- Suas soluções aquosas devem tornar vermelho o papel de tornassol.

Pr. 4. Dê os nomes e fórmulas de três compostos que contenham 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.

Resposta

Prováveis respostas:

Hidrogênio gasoso, H ₂	A solução aquosa não é condutora.
Açúcar, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Não possui sabor azêdo. A solução aquosa não é condutora.
Metano, CH ₄	Não desprende hidrogênio em contacto com zinco.
Hidróxido de sódio	Não tem sabor azêdo.

Pr. 5. Quando se mistura uma solução de hidróxido de bário com uma solução de ácido sulfúrico forma-se um precipitado branco e a condutibilidade elétrica decresce acentuadamente. Escreva as equações das reações que ocorrem e explique a variação na condutibilidade.

Resposta

Precipita-se BaSO₄(s) e há formação de H₂O. Em ambos há redução do número de íons. A condutibilidade elétrica diminui porque há menos íons para conduzir a corrente.

Nota: Esta questão se baseia na demonstração sugerida na pág. 442.

Pr. 6. Calibra-se um conta-gotas contando quantas gotas são necessárias para formar 1 ml. O resultado são 20 gotas.

- Qual é o volume de uma gota?
- Admita que uma dessas gotas de HCl 0,20 M seja adicionada a 100 ml de água. Qual o valor de [H⁺]?
- Por que fator variou [H⁺] quando se acrescentou essa gota?

Resposta: (c) 1000.

Resposta

(a) Se 20 gotas = 1,0 ml, 1 gota = $\frac{1,0}{20} = 0,050$ ml (média)

(b) 0,050 ml = $5,0 \times 10^{-2}$ ml = $5,0 \times 10^{-5}$ litro

$$(5,0 \times 10^{-5} \text{ litro}) \left(0,20 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right) = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol de HCl}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,100 \text{ litro}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(c) [H⁺] passou de $1,0 \times 10^{-7}$ M a $1,0 \times 10^{-4}$ M. O fator de variação corresponde a

$$\frac{1,0 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-7}} = 1000$$

Pr. 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.

- Qual será o valor de [H⁺] depois de se ter acrescentado uma gota?

- Depois de 2 gotas?
- Depois de 3 gotas?

Resposta

A solução contém inicialmente $1,0 \times 10^{-5}$ mol de HCl e com a adição de base ocorre a reação $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Cada gota acrescenta 0,050 ml, ou $5,0 \times 10^{-5}$ litro da solução básica:

$$(5,0 \times 10^{-5}) \times \left(0,10 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right) = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol de NaOH}$$

- Depois de adicionada 1 gota de NaOH, a solução passa a ter um excesso de H⁺(aq), cujo valor é $1,0 \times 10^{-5}$ mol de HCl - $0,50 \times 10^{-5}$ mol de NaOH. A reação consome a maior parte de OH⁻ adicionado, deixando um excesso de $0,50 \times 10^{-5}$ mol de H⁺(aq) nos 100 ml.

$$[\text{H}^+] = \frac{0,05 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,100 \text{ litro}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

- Após terem sido adicionadas duas gotas, não haverá excesso de H⁺(aq) ou de OH⁻(aq).

$$\text{Sendo } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \text{ temos } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

- Com três gotas da solução de NaOH, haverá um excesso de OH⁻(aq), pois $1,5 \times 10^{-5}$ mol de NaOH foi adicionado a $1,0 \times 10^{-5}$ mol de HCl inicial. O excesso, $0,5 \times 10^{-5}$ mol de OH⁻(aq), está presente em 100 ml, assim a concentração do íon hidróxido é

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,5 \times 10^{-5}}{0,100} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Daí,

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-5}} = 2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Pr. 8. Calcule [H⁺] e [OH⁻] em uma solução preparada com a mistura de 50,0 ml de HCl 0,200 M e 49,0 ml de NaOH 0,200 M.

Resposta: [OH⁻] = 5×10^{-12} M.

Resposta

$$\text{Moles de HCl} = \left(\frac{50,0}{1000} \text{ litro}\right) \times \left(0,200 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right) = 1,00 \times 10^{-2}$$

$$\text{Moles de NaOH} = \left(\frac{49,0}{1000} \text{ litro}\right) \times \left(0,200 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right) = 0,980 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de HCl em excesso} &= (1,00 \times 10^{-2} - 0,98 \times 10^{-2}) \\ &= 0,02 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0,02 \times 10^{-2}}{0,099} = 0,002 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,002} = 5 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Pr. 9. Calcule $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ 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.

Resposta

$$\text{Moles de HCl} = \left(\frac{50,0}{1000} \text{ litro} \right) \times \left(0,200 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right) = 1,00 \times 10^{-2}$$

$$\text{Moles de NaOH} = \left(\frac{49,9}{1000} \text{ litro} \right) \times \left(0,200 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right) = 0,998 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles em excesso de HCl} &= (1,00 \times 10^{-2} - 0,998 \times 10^{-2}) \\ &= 0,002 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2 \times 10^{-5}}{0,0999} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-4}} = 5 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Pr. 10. Quanto se deve acrescentar de NaOH 0,200 M à solução do problema 9 para se ter $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$?

Resposta

O suficiente para que o número de moles de HCl e de NaOH sejam exatamente iguais. Este número é $50,0 - 49,9 = 0,1 \text{ ml}$ de NaOH.

Pr. 11. Ácidos são substâncias do tipo HB capazes de formar $\text{H}^+(\text{aq})$ no equilíbrio:



- (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 ?

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}_1^-]}{[\text{HB}_1]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}_2^-]}{[\text{HB}_2]}$$

Resposta

- (a) Produtos.
 (b) Reagentes.
 (c) K_1 é maior do que K_2 .

Pr. 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 $[\text{H}^+]$ é mais elevado e em qual, mais baixo?

Resposta

- (a) Encontramos na Tabela 11-IV do Livro-Texto

$$K_{\text{HSO}_4^-} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ (o mais forte dos três);}$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 1,0 \times 10^{-7};$$

$$K_{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10} \text{ (o mais fraco dos três).}$$

- (b) $[\text{H}^+]$ é maior na solução de HSO_4^- .
 $[\text{H}^+]$ é menor na solução NH_4^+ .

Pr. 13.

- (a) O ácido nítrico é um ácido muito forte. Qual o valor de $[\text{H}^+]$ 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 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em uma solução 0,050 M?

Resposta

- (a) Sendo HNO_3 um ácido forte, os produtos da reação são mais favorecidos, e o ácido se encontra praticamente quase que todo em forma de íons, $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{NO}_3^-(\text{aq})$. Logo, $[\text{H}^+] = 0,050 \text{ M}$.
 (b) Sendo H_2O_2 um ácido muito fraco, os reagentes são mais favorecidos, e o ácido se encontra praticamente quase que todo na forma não dissociada, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Logo, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,050 \text{ M}$.

Pr. 14. Estudando o Apêndice 8, que generalização se pode fazer a respeito dos ácidos que contêm mais de um átomo de hidrogênio em suas moléculas ou íons?

Resposta

O ácido doador do primeiro próton é muito mais forte do que o segundo que, por sua vez, é mais forte do que o terceiro. Pauling atribuiu o valor 10^5 para a razão entre etapas sucessivas, isto é,

$$\frac{K_A(1^\circ \text{H})}{K_A(2^\circ \text{H})} \text{ é cerca de } 10^5 \quad \frac{K_A(2^\circ \text{H})}{K_A(3^\circ \text{H})} \text{ é cerca de } 10^5$$

Pr. 15. Uma solução 0,25 M de ácido benzóico (vamos simbolizá-lo por HB) tem $[\text{H}^+] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

- (a) Admitindo a reação simples $\text{HB}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq})$, calcule K_A para o ácido benzóico.

- (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.

Resposta

- (a) Visto que a única fonte de $H^+(aq)$ produz uma quantidade igual de $B^-(aq)$, podemos escrever $[H^+] = [B^-]$. Além disso, a quantidade de $H^+(aq)$ formada é insignificante comparada a 0,25 M. Temos

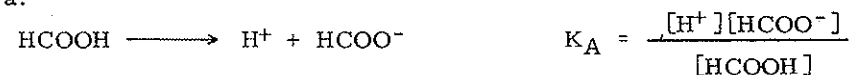
$$K_A = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{[H^+]^2}{[HB]} = \frac{(4 \times 10^{-3})^2}{(0,25)} = \frac{16 \times 10^{-6}}{0,25} = 6,4 \times 10^{-5}$$

- (b) Usados neste problema,
 $[HB] = 0,25 \text{ M}$
 $[H^+] = [B^-] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $K_A = 6,4 \times 10^{-5}$
 Usados na Seção 11-3.2,
 $[HB] = 0,010 \text{ M}$
 $[H^+] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $K_A = 6,4 \times 10^{-5}$

- Pr. 16. Se 23 g de ácido fórmico, $HCOOH$, são dissolvidos em 10,0 litros de água a $20^\circ C$, verifica-se que $[H^+]$ é $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Calcule K_A .

Resposta

Como as concentrações são conhecidas, podemos determinar K_A da seguinte maneira:



Sabemos que $[H^+] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Sabemos também que $[HCOO^-] = [H^+]$.

Podemos achar $[HCOOH]$ da seguinte maneira:

$$\frac{23 \text{ g}}{10 \text{ litros}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = 0,50 \frac{\text{mol}}{10 \text{ litros}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

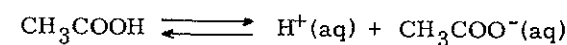
Como $[H^+] = 3,0 \times 10^{-3}$, e todo êle é proveniente do $HCOOH$, o valor de $[HCOOH]$ deve mudar de 0,050 para $(0,050 - 0,0030) = 0,047 \text{ M}$. Então,

$$K_A = \frac{(3,0 \times 10^{-3})^2}{4,7 \times 10^{-2}} = 1,9 \times 10^{-4}$$

- Pr. 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.

Resposta

$$\frac{25 \text{ g}}{\text{litro}} \times \frac{1 \text{ mol}}{60 \text{ g}} = 0,42 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \text{ ou } 0,42 \text{ M}$$



$$K_A = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Façamos $y = [H^+]$. Então, $[H^+] = [CH_3COO^-] = y$

$$[CH_3COOH] = 0,42 - y$$

Como podemos desprezar y , escrevemos

$$\frac{y^2}{0,42} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$y = \sqrt{7,56 \times 10^{-6}} = 2,75 \times 10^{-3} \text{ M} = [H^+]$$

- Pr. 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 competido com HF pelos íons H^+ ?

Resposta:(b) O ácido acético, CH_3COOH .

Resposta

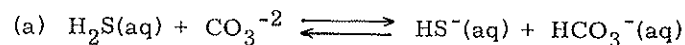
- (a) $HF(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons F^-(aq) + CH_3COOH(aq)$
 (b) CH_3COOH

Pr. 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 êsses dois ácidos (veja tabela 11-IV), diga se o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos.

Resposta: (c) Os produtos.

Resposta

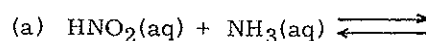


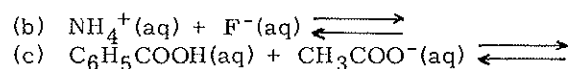
(b) H_2S e HCO_3^- , sulfeto de hidrogênio e íon bicarbonato.

(c) K_A para $H_2S = 1,0 \times 10^{-7}$.
 K_A para $HCO_3^- = 4,7 \times 10^{-11}$.

Desde que o H_2S desprende H^+ muito mais facilmente do que HCO_3^- , a reação favorece os produtos, $HS^-(aq)$ e $HCO_3^-(aq)$.

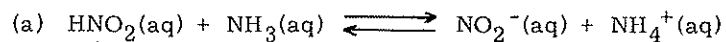
- Pr. 20. Escreva as equações para a reação entre cada um dos seguintes pares ácido-base e diga, em cada caso, se o equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos (usando os valores de K_A dados no Apêndice 8).





Resposta: (a) $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$. Os produtos são favorecidos.

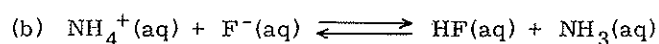
Resposta



$$K_A(\text{HNO}_2) = 5,1 \times 10^{-4}$$

$$K_A(\text{NH}_4^+) = 5,7 \times 10^{-10}$$

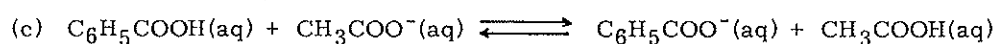
Os produtos são favorecidos.



$$K_A(\text{NH}_4^+) = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$K_A(\text{HF}) = 6,7 \times 10^{-4}$$

Os reagentes são favorecidos.

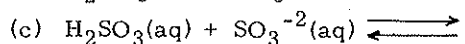
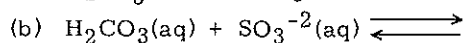
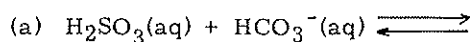


$$K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,6 \times 10^{-5}$$

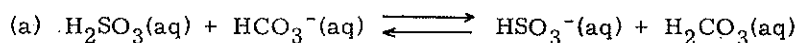
$$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

A reação favorece os produtos, mas muito pouco, porque os valores de K são muito próximos.

Pr. 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.



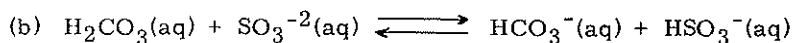
Resposta



$$K_A(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,7 \times 10^{-2}$$

$$K_A(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \times 10^{-7}$$

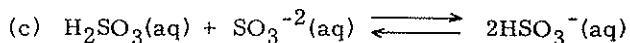
Os produtos são favorecidos.



$$K_A(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \times 10^{-7}$$

$$K_A(\text{HSO}_3^-) = 6,2 \times 10^{-8}$$

Os produtos são favorecidos, mas muito pouco.



$$K_A(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,7 \times 10^{-2}$$

$$K_A(\text{HSO}_3^-) = 6,2 \times 10^{-8}$$

Os produtos são favorecidos.

Pr. 22. Se o pH de uma solução é 5, qual o valor de $[\text{H}^+]$? A solução é ácida ou básica?

Resposta

Sendo $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ e $\text{pH} = 5$, temos

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

A solução é ácida, porque 10^{-5} é maior do que 10^{-7} M.

Pr. 23. Qual o valor de $[\text{H}^+]$ em uma solução de $\text{pH} = 8$? A solução é ácida ou básica? Qual o valor de $[\text{OH}^-]$ nessa solução?

Resposta

Sendo $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ e $\text{pH} = 8$, temos

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

A solução é básica, porque $[\text{H}^+]$ é menor do que 10^{-7} M.

Como, a 25°C ,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ M}$$

Pr. 24. Procure uma definição operacional e uma conceitual de um gás.

Resposta

Definição operacional: Gases são facilmente compressíveis, possuem baixa densidade, e difundem-se até ocuparem uniformemente o recipiente. A definição pode abranger outras propriedades.

Definição conceitual: Gases consistem de partículas moleculares que possuem muito pouca atração entre si.

SUGESTÃO DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que suficiente, o que torna necessário uma seleção.

1. Qual das seguintes propriedades será apresentada por uma solução de um ácido?

- (1) A solução torna azul o papel de tornassol.
- (2) A solução tem sabor amargo.
- (3) A solução tem uma concentração de íon hidrogênio igual a 10^{-13} M.
- (4) A solução é muito boa condutora de eletricidade.
- (5) A solução é escorregadia ao tato.

Resposta: (4)

2. Qual das seguintes afirmações serve tanto para uma solução fortemente ácida como para uma fortemente básica?

- (1) A solução tem uma concentração de íon hidrogênio igual a 10^{-7} M.
- (2) A solução torna vermelho o papel de tornassol.
- (3) A solução tem sabor azêdo.
- (4) A solução é muito boa condutora de eletricidade.
- (5) A solução reage com Mg despreendendo hidrogênio.

Resposta: (4)

3. Se uma solução desconhecida pode ser tanto de ácido nítrico, clorídrico como sulfúrico diluídos, qual dos reagentes abaixo deve ser usado para identificá-la como ácido sulfúrico?

- (1) $\text{NH}_3(\text{aq})$ para produzir $\text{NH}_4^+(\text{aq})$.
- (2) Um indicador que determine $[\text{H}^+]$.
- (3) Uma gota de AgNO_3 em solução, para verificar se há formação de um precipitado.
- (4) Solução de CH_3COONa para formar $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$.
- (5) Solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ para verificar se há formação de um precipitado.

Resposta: (5)

4. Dada uma solução de HCl 0,1 M,

- (1) Qual o valor de $[\text{H}^+]$?
- (2) Qual o valor de $[\text{OH}^-]$?

Resposta:

- (1) $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
Supondo-se que o HCl esteja 100% dissociado, temos
 $[\text{H}^+] = 0,1$ mol/litro
- (2) $K_a = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Assim,

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol/litro}$$

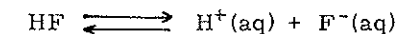
5. Dada uma solução de NaOH 0,01 M,

- (1) Qual o valor de $[\text{OH}^-]$?
- (2) Calcule $[\text{H}^+]$.

Resposta

- (1) Supondo-se que o NaOH esteja 100% dissociado, temos
 $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ mol/litro
- (2) $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$
 $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ mol/litro

6. $[\text{H}^+]$ de uma solução 0,1 M de um ácido fraco, HF, é $8,2 \times 10^{-3}$ M. Considere a seguinte equação representativa da reação entre o ácido e a água:



- (1) Qual é a concentração do íon fluoreto, $\text{F}^-(\text{aq})$?
- (2) Escreva a expressão da constante de equilíbrio, K_A , e ache o seu valor numérico.

Resposta

- (1) $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 8,2 \times 10^{-3}$ mol/litro

- (2) $K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$
 $= \frac{(8,2 \times 10^{-3})(8,2 \times 10^{-3})}{10^{-1}}$
 $= 6,7 \times 10^{-4}$

7. Quatro gramas de NaOH(s) são dissolvidos em quantidade suficiente de água para preparar 1 litro de solução.

- (1) Qual a concentração molar da solução?
- (2) Qual o valor de $[\text{OH}^-]$?
- (3) Qual o valor de $[\text{H}^+]$?

Resposta

- (1) $\frac{4 \text{ g/litro}}{40 \text{ g/mol}} = 0,1$ M
- (2) $[\text{OH}^-] = 0,1$ mol/litro = 0,1 M
- (3) $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$ M

8. Calcule $[\text{H}^+]$ nas soluções preparadas pela mistura de 100 ml de HNO_3 1,00M e

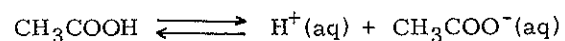
- (1) 100 ml de KOH 0,100 M
- (2) 100 ml de KOH 0,990 M
- (3) 100 ml de KOH 1,010 M

Resposta

- (1) Em cada solução a molaridade será reduzida à metade.
 $[H^+]$ inicial = 0,500
 $[OH^-]$ inicial = 0,050
 $[H^+]$ final = 0,500 - 0,050 = 0,450
- (2) Mais uma vez as molaridades serão reduzidas à metade
 $[H^+]$ inicial = 0,500
 $[OH^-]$ inicial = 0,495
 $[H^+]$ final = 0,500 - 0,495 = 0,005 = 5×10^{-3}
- (3) Novamente as molaridades serão reduzidas à metade.
 $[H^+]$ inicial = 0,500
 $[OH^-]$ inicial = 0,505
 $[OH^-]$ final = 0,505 - 0,500
 = 0,005

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-12} \text{ M}$$

9. Considere a reação

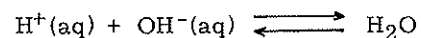


Usando o Princípio de Le Chatelier decida se a adição de acetato de sódio à mistura de reação fará com que $[H^+(aq)]$ aumente ou diminua. Justifique sua resposta.

Resposta

$[H^+(aq)]$ será menor. A dissolução do $NaCH_3COO$ provocará um aumento de $[CH_3COO^-(aq)]$. Com isto é perturbada a condição de equilíbrio, e uma ação parcialmente anuladora surgirá para reduzir o $CH_3COO^-(aq)$. Essa ação consumirá $H^+(aq)$.

10. Quantos mililitros HCl 0,02 M são necessários para reagir completamente com 100 ml de NaOH 0,01 M?

Resposta

Um mol de HCl reage com um mol de NaOH.

$$\frac{100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/litro}} \times \frac{0,01 \text{ mol}}{\text{litro}} = 0,001 \text{ mol de NaOH}$$

0,001 mol de NaOH exige 0,001 mol de HCl. O volume de HCl que contém 0,001 mol é

$$\frac{0,001 \text{ mol}}{0,02 \text{ mol/litro}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{litro}} = 50 \text{ ml de HCl}$$

11. Se 100 ml de
- HNO_3
- 0,020 M forem adicionados a 100 ml de
- $Ba(OH)_2$
- 0,110 M, qual o valor de
- $[H^+(aq)]$
- em equilíbrio na solução resultante?

Resposta

A molaridade das duas soluções será reduzida à metade.

$$[H^+] \text{ inicial} = 0,010$$

$$[OH^-] \text{ inicial} = 0,110$$

$$[OH^-] \text{ final} = 0,110 - 0,010 = 0,100 \text{ M}$$

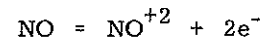
$$\text{Sendo } [H^+][OH^-] = 10^{-14},$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

CAPÍTULO 12REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃOOBJETIVO

De um modo geral, este Capítulo se assemelha bastante ao de número 11. Novamente, partindo de um grupo relativamente simples de observações que envolvem fenômenos facilmente mensuráveis (i. e. potenciais celulares), procuramos meios para organizá-las e adotamos definições arbitrárias tais como a de agente oxidante, ácido, número de oxidação, etc. Em seguida, sistematizamos os valores (tabela de valores para E^0) e usamos os conceitos já definidos para fazer previsões que possam ser testadas por experimentos. Como está mencionado na seção Discussão dos Princípios Fundamentais, algumas vezes nossas previsões são válidas (como por exemplo, na reação entre HI e Zn) e outras vezes não, como na reação entre HI e Ag. Quando erramos em nossas previsões é porque estendemos nosso modelo além dos seus limites de aplicabilidade e devemos então procurar uma nova variável que tenha se tornado importante mas que foi negligenciada anteriormente. (Veja, como um outro exemplo deste fato, as leis dos gases e a discussão sobre as atrações entre moléculas.)

Em geral, as definições de oxidação, redução, ânion, cátion, anodo e catodo são muito mais padronizadas do que as de ácido e base. Acharmos contudo que neste capítulo existem muitas convenções arbitrárias tais como o sinal de E^0 para o cálculo do número de oxidação, etc. Felizmente, são regras amplamente aceitas, embora isso não as torne menos arbitrárias. Importa é que são de grande utilidade. Chame a atenção do aluno para as diferenças entre convenção, modelo e fato experimental. Assim, o fluxo de corrente elétrica de um eletrodo ao outro, é um fato. O processo que concebemos para a origem da corrente em termos de reações de semi-células em cada eletrodo, é um modelo. Chamamos anodo ao eletrodo no qual admitimos uma perda de elétrons, isto é uma convenção. A primeira afirmação não está sujeita a debates ou acórdos, ela foi observada. A segunda, envolvendo o modelo, é consistente com os fatos, mas não é absoluta. Podemos admitir outros modelos para explicar as observações. Por exemplo, a distribuição de cargas nas espécies químicas não precisa necessariamente ser aquela indicada em nossas reações de semi-células. O processo de transferência de elétrons pode ser concebível de modo completamente diferente daqueles que escrevemos. Assim, na redução do íon permanganato, dizemos que o número de oxidação do Mn é +7, embora ninguém acredite que o manganês possua essa carga. Isso se torna mais pronunciado ao consideramos a reação $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ em termos de um processo de semi-células. Duvidamos realmente que o processo de oxidação eletrônica esteja precisamente ilustrado pela equação



embora seja conveniente escrever dessa maneira. As convenções, tal como a nossa definição de anodo, são as afirmações mais arbitrárias de todas e de modo geral estão intimamente relacionadas com os modelos escolhidos.

Neste capítulo balanceamos as reações de oxi-redução por meio de processos de semi-células ou por números de oxidação. Tomamos decisões arbitrárias nos dois métodos, decisões essas bastante úteis. Da mesma maneira que não podemos dizer que haja um conjunto de definições para ácidos ou bases, também não podemos afirmar que haja apenas um modo de balancear equações de oxi-redução.

RESUMO

1. O processo que ocorre em uma célula eletroquímica é analisado em função de

- duas reações de semi-células. As perdas e ganhos de elétrons em semi-reações são apresentadas como oxidação e redução. (12-1.1)
- Os conceitos desenvolvidos para semi-células são aplicáveis a processos eletroquímicos que ocorrem em uma única solução (12-1.2) e são ilustrados por exemplos.
- Muitos processos de oxi-redução são convenientemente considerados em termos da competição por elétrons (12-1.3). Uma análise mais detalhada da célula eletroquímica permite-nos avaliar a competição eletrônica em termos da voltagem celular (12-1.4).
- Na Seção 12-2.1 aprendemos que a voltagem de uma célula eletroquímica mede a tendência da reação celular ocorrer; a voltagem depende da concentração. Para células diferentes, as voltagens são aditivas. Esta observação nos conduz aos potenciais de semi-células, que devem ser adicionados a fim de se obter os potenciais celulares.
- Os potenciais de semi-células podem ser convenientemente medidos e tabelados desde que sejam aceitas certas convenções arbitrárias experimentais [a semi-célula de H_2 corresponde a 0,00 volt e os valores representados são os de concentrações unitárias (ou atividades)] (12-2.1).
- A tabela dos potenciais de semi-células nos dá condições para prever reações e voltagens celulares (12-2.2). A concentração da solução é de importância em tais previsões (12-2.3).
- Os fatores que determinam o equilíbrio são relacionados a E^0 (12-2.4).
- A Seção 12-2.5 introduz os números de oxidação e reforça sua natureza arbitrária. A definição de oxi-redução é dada aqui em termos de números de oxidação.
- O balanceamento das reações de oxi-redução é estudado pelo método de semi-células e de números de oxidação. (12-3— 12-3.3).
- Se um processo eletroquímico espontâneo é forçado em sentido inverso através da imposição de uma voltagem maior, ele é conhecido como eletrólise (12-4).

CONCEITOS NOVOS

- A reação de semi-célula e sua aplicação na descrição de uma célula eletroquímica.
- Transferência de elétrons, como uma maneira de expressar oxidação e redução.
- Potenciais celulares e competição por elétrons.
- Tabelas de potenciais de oxidação e suas aplicações na previsão de reações.
- Balanceamento de equações de oxi-redução.
- O significado do número de oxidação.

DESENVOLVIMENTO

Exp. 20. INTRODUÇÃO À OXI-REDUÇÃO,
entra aqui. Veja pág. 489 deste Guia.

Exp. 21. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS,
entra aqui. (Pode ser dada como demonstração.)
Veja pág. 494 deste Guia.

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Trabalho de classe		Ex. Fáceis	Problemas		Tópicos
	Aula	classe		Médios	Difíceis	
Exp. 20	1	Exp. 20				Reações Redox
S 12-1/12-1.4 (págs. 286-294) Exp. 21	2-3	Exp. 21* Filme: CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	1, 2	3-5, 7, 8	6, 9**	Células
S 12-2/12-2.1 (págs. 294-299)	4	Discussão	3	10, 11	12, 13	Tendência para Perder Elé- trons, E ₀
S 12-2.2/12-2.4 (págs. 300-302)	5	Discussão Filme: ÁCIDO NÍ- TRICO	4-6	14	15, 17	Previsão de Reações
S 12-2.5/12-3.3 (págs. 302-307)	6-7	Discussão	7-9	18	23	Números de Oxidação, Balan- ceamento de Reações Redox
S 12-4 (págs. 307-309)	8	Discussão de Problemas	10		24	Eletrólise
	9	Revisão por meio de testes				

Nota: As experiências 22 e 23 (Capítulo 13) exigem o preparo de um grande número de soluções.

* Pode ser dada em demonstração, caso os voltímetros não sejam suficientes.

** Os problemas assinalados com um traço abaixo do número têm a resposta dada no Livro-Texto.

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS (12-1)

A Química de uma Célula Eletroquímica (12-1.1)

O tema central de todo o capítulo é a sistematização de observações experimentais através da construção de um formalismo útil mas um tanto arbitrário. Nesta seção nos ocupamos com o desenvolvimento de experimentos que são a base pa- ra todo o capítulo. Aproveitando o conhecimento do aluno, obtido através da Exp. 21, dê relevada importância aos aspectos experimentais e mostre-lhes como esses aspectos nos levam a uma definição de oxidação em termos da perda de elétrons. Vo- cê talvez ache interessante dizer que a palavra oxidação surgiu de processos que en- volvem combinações com o oxigênio. A queima do Mg em O₂ é facilmente identifica- da como oxidação. As substâncias Mg e O₂ se combinam para dar Mg⁺² e O⁻², for- mando um retículo do tipo do NaCl. Quando o Mg é oxidado, forma-se Mg⁺² pela per- da de elétrons. Podemos agora generalizar num sentido mais formal.

Veja a nota ao rodapé da página 289 do Livro-Texto, sobre o sistema de numeração usado para as equações. Os números consecutivos (à direita) facili- tam a localização correta da equação. O outro número refere-se a uma discussão anterior da mesma.

Reações de Oxi-redução em um Béquero (12-1.2)

Acentue que a reação entre cobre e nitrato de prata discutida em 12-1.1 foi realizada em condições especiais mas que se processará igualmente bem num béquero comum. O Exercício 12-1 é dado com a finalidade de lembrar o aluno a Experiência 7, já executada. Insistimos na conveniência de usar os concei- tos são ainda aplicáveis. Nossas observações e formalismo são assim estendidos, de certa forma, além dos experimentos originais da Seção 12-1.1.

A reação entre Zn e H⁺, usada para caracterizar experimentalmente um ácido, é facilmente interpretada em termos de oxidação e redução. Nosso esque- ma formal vem de encontro a um terreno experimental comum. Ressalte os aspec- tos experimentais desta seção e lembre-se que fazemos experiências para chegar- mos aos fatos que serão mais tarde organizados de maneira sistemática. As experi- ências são facilmente executadas e interpretadas. Em outras palavras, não é difí- cil descobrir quais reagentes darão determinados produtos em condições indicadas.

Competição por Elétrons (12-1.3)

Consideramos dois metais competindo por elétrons, e os tabelamos de acôrdo com sua capacidade em soltar elétrons. Note outra vez que, fazendo isto, es- tamos organizando sistematicamente os fatos observados. A tabela expressa uma re- gularidade. Sua utilização nos permite fazer previsões úteis, assim como fizemos com os ácidos. A lista desenvolvida nesta seção é qualitativa; a lista quantitativa vi- rá mais adiante.

Funcionamento de uma Célula Eletroquímica (12-1.4)

Aqui são explicados os detalhes do funcionamento da célula. Esta é

uma das seções mais importantes. Se tomarmos o cuidado de evitar a designação convencional de dar um sinal a cada eletrodo, podemos nos esquivar de um problema que freqüentemente atinge o aluno — isto é, os íons positivos movem-se em direção ao eletrodo "positivo" e os negativos em direção ao "negativo". Esta questão é geralmente inoportuna e de pouca valia; evite, se possível, colocá-la diante do aluno. O quadro é simples; o processo caminha segundo a tendência inerente da reação se realizar, sendo que a tendência é medida pelos valores da voltagem.

A nomenclatura usada em reações de oxidação-redução pode causar alguma confusão. Damos a seguir dois artifícios mnemônicos que talvez possam ajudar:

(1) Ânions são íons negativos

Â N I O N S
 n e
 i g
 o a
 n t
 s i
 v
 o
 s

(2) A Oxidação se dá no Anodo
(vogais juntas)

A Redução se dá no Catodo
(consoantes juntas)

Acentue que a voltagem de uma célula mede a tendência de uma reação celular ocorrer. Iremos precisar deste conceito nas seções seguintes.

TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS E PREVISÃO DE REAÇÕES

Tendência para Perder Elétrons (12-2.1)

Construímos duas células e as colocamos em oposição. Note que ao passar a corrente elétrica, apenas uma funciona como célula eletroquímica. A outra é forçada a operar como célula eletrolítica! Esta última é estudada na Seção 12-4.

A adição dos potenciais medidos pode ser usada para desenvolver uma justificativa experimental lógica para a aditividade dos valores das semi-células. Em situações especiais, são necessárias algumas precauções para se adicionar esses valores. Especificamente, o número de elétrons envolvidos em cada reação a ser adicionada deve ser o mesmo. Por exemplo, veja na Discussão dos Princípios Fundamentais a obtenção do valor para $\text{Cr} \longrightarrow \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$ a partir de $\text{Cr} \longrightarrow \text{Cr}^{+2} + 2\text{e}^-$ e $\text{Cr}^{+2} \longrightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{e}^-$.

O problema de separar uma quantidade física entre dois componentes, tal como a voltagem de uma célula a fim de se obter os valores para duas partes imaginárias (semi-células, por exemplo), é muito comum em química, porém difícil. Encontramos o mesmo problema quando calculamos raios iônicos, calores iônicos de dissolução e tantas outras quantidades. Esse problema pode ser resolvido de várias maneiras; nesta situação particular, decidimos arbitrariamente atribuir o valor 0,00 volt para a semi-célula $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ e compará-lo a todos os outros valores. Trata-se de uma convenção arbitrária e conveniente, porém sem sentido absoluto.

Saliente a utilidade do Princípio de Le Chatelier ao considerar os efeitos da concentração sobre a voltagem celular. Uma vez que a voltagem mede a tendência da reação ocorrer (12-2.1), e visto que mudanças de concentração alteram essa tendência, as mudanças de concentração devem ter um efeito previ-

sível sobre a voltagem. Seria útil uma ilustração com uma pilha seca de lanterna. A voltagem é alta quando as concentrações são bem diferentes daquelas da pilha descarregada, ou em equilíbrio, porém cai gradualmente a zero quando as concentrações de equilíbrio são alcançadas. Visto a concentração ser uma variável importante na determinação da voltagem, devemos fixar arbitrariamente as concentrações para todos os componentes da célula se quisermos fazer uma comparação realista dos valores de E para diferentes reações. Por esta razão, os valores de E^0 que constam das tabelas estão baseados em uma célula na qual a concentração efetiva de cada íon na superfície do eletrodo sólido é de um mol por litro. Usando-se essa convenção, podemos comparar diferentes processos químicos em condições tais em que a concentração não seja uma variável. Os detalhes sobre as medidas serão dados mais tarde.

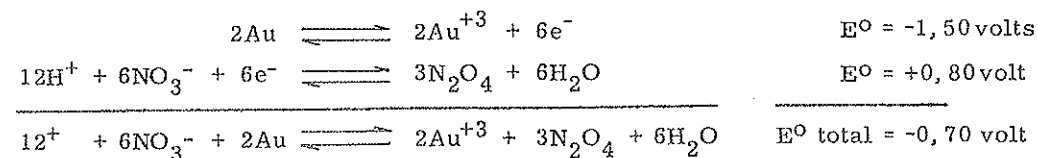
Não faça confusão com os sinais. Um valor positivo de E^0 indica que a equação, como escrita, (por exp. $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$; $E^0 = +0,76$) tem maior tendência para se processar do que o processo de referência $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Se a equação for invertida, $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, o valor de E^0 para o processo será negativo. Isto significa que a reação tem uma tendência menor para se processar do que a reação $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Deixe bem claro que a Tabela 12-II do Livro-Texto se aplica somente a soluções cujas espécies iônicas sejam 1 M. Esta convenção é seguida quase que universalmente.

Dê vários exercícios para frisar bem o cálculo correto do valor de E^0 para uma dada equação. Esta prática é necessária através de todo este capítulo e mais tarde será usada nos capítulos descritivos.

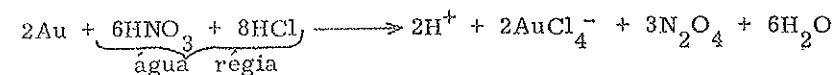
Previsão de Reações a Partir da Tabela 12-II (12-2.2)

É de grande ajuda fixar o ponto principal desta seção. Se E^0 para o processo total for positivo, o processo será espontâneo desde que as concentrações estejam próximas às estabelecidas na tabela. Se E^0 for negativo, o processo será espontâneo no sentido inverso. Se E^0 for zero, o processo estará no equilíbrio se as concentrações forem as da tabela. Dê ênfase às regras básicas dadas na pág. 300 do Livro-Texto.

Nem tudo que reluz é ouro! Algumas vezes, as concentrações podem diferir significativamente das tabeladas. As previsões feitas a partir da tabela sem se considerar outros fatores podem, portanto, ser erradas. A reação de Ag e H^+ , dada na Seção 12-2.2, é um exemplo; outro é a ação de HBr sobre cobre, $2\text{HBr} + \text{Cu} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{H}^+ + \text{CuBr}_2^-$. Mais um exemplo é a dissolução do ouro na água régia. O valor E^0 total para a ação de HNO_3 sobre ouro é negativo. O processo não é espontâneo quando escrito da seguinte maneira (com as concentrações padrões):



Contudo, se a concentração do Au^{+3} for reduzida pela formação do íon complexo AuCl_4^- , a reação tornar-se-á espontânea.



O E^0 a ser considerado é o do processo que realmente ocorre e pode obviamente

diferir daqueles que constam da tabela. Outros exemplos mais complexos aparecem na Discussão dos Princípios Fundamentais. Os sistemas de correlação não substituem a necessidade do raciocínio e a experimentação.

Desde que demos a entender que E° está relacionado com a tendência da reação se processar, e que K mede o estado no qual a reação alcança o equilíbrio, alguns estudantes podem pensar numa relação entre E° e K . Isto está tratado na Discussão dos Princípios Fundamentais, sem se levar em conta uma derivação termodinâmica, visto nesta ocasião não ser de grande utilidade uma abordagem mais avançada.

Podemos Confiar nas Previsões? (12-2.3)

Esta seção pretende mostrar que as considerações sobre equilíbrio não são suficientes para se determinar se uma reação se realizará a uma velocidade útil ou não. Em particular, desejamos reafirmar que K (ou E° , outra maneira para expressar K) nada informa sobre a velocidade da reação.

E° e os Fatores que Determinam o Equilíbrio (12-2.4)

Este pequeno trecho refere-se à energia livre e sua relação com a energia e entropia, mas somente a expressão descritiva deve ser usada. Alerta o estudante para as duas tendências opostas, sem usar os nomes ou equações da termodinâmica. Veja, para sua informação, nos capítulos 9, 10 e 12 deste Guia, o material referente a este assunto.

Filme, ÁCIDO NÍTRICO,

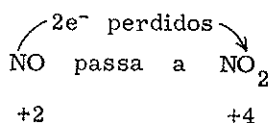
entra aqui. Veja o sumário na pág. 499 deste Guia.

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

O título desta seção e a abordagem feita pretendem salientar que os números de oxidação não representam verdadeiramente as cargas reais. Eles são nada mais do que um conjunto de números que facilitam o balanceamento das equações. Não obstante sua natureza não absoluta, são muito úteis.

Eles nos permitem, por exemplo, lidar com reações como a de número 76, que se encontra na pág. 303 do Livro-Texto. Não se espera nesse caso uma transferência real de elétrons entre SO_2 e O_2 . Por esse motivo é que fomos cuidadosos ao dizer que a transferência de elétrons é apenas uma espécie de reação de oxirredução.

É preferível evitar a notação que associa diretamente transferência eletrônica à espécies iônicas:



BALANÇO DE REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO (12-3)

O Uso de Semi-Reações para Balancear Reações de Oxi-Redução (12-3.1)

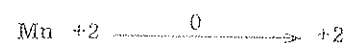
Balanceando Semi-Reações (12-3.2) (tipo reduzido)

O Uso de Número de Oxidação para Balancear Reações de Oxi-Redução (12-3.3)

Não há só um único meio correto para o balanceamento de reações de oxirredução. Descrevemos aqui dois deles com alguns detalhes. Os procedimentos não necessitam ser ampliados; ambos se baseiam na conservação de carga e massa em um processo real. Se se dispuser de semi-reações, o método das semi-reações será provavelmente o melhor, caso contrário, utilizam-se os números de oxidação. Existem outros esquemas para a conservação da carga e massa. Veja a Discussão dos Princípios Fundamentais.

É importante salientar que os números de oxidação considerados no balanceamento de equações redox têm valores arbitrários, obtidos por meio de regras arbitrárias. Os estudantes devem ser advertidos de que esses valores não representam cargas reais do íon na molécula. Não sabemos onde os elétrons estão precisamente localizados na molécula, mas estamos quase certos que a distribuição não corresponde àquela indicada pelos números de oxidação. Estes números são usados por conveniência. Podem ser inclusive aplicados à moléculas orgânicas desde que estejamos nossas definições arbitrárias; eles não têm significado verdadeiro quanto à distribuição de carga.

Para ilustrar a natureza fictícia dos números de oxidação, você pode balancear uma equação usando um outro conjunto de regras, diferente daquelas dadas na pág. 306. Usando, por exemplo, a reação entre permanganato de potássio e íon ferroso, podemos atribuir o valor constante +2 para o número de oxidação do manganês e variar o do oxigênio:



Já que o aumento do número de oxidação deve ser igual à diminuição do mesmo, temos para quatro átomos de oxigênio a variação $[4 \times (-\frac{5}{4}) = -5]$. Assim, devem reagir cinco átomos de ferro, $[5 \times (+1) = +5]$.



Daqui para frente basta apenas acertar os átomos de H e O.



Acerte agora a mesma equação, usando os números de oxidação convencionais. O resultado será o mesmo.

Tome outro exemplo:



Vamos agora atribuir o número de oxidação $+\frac{3}{2}$ para o oxigênio. O hidrogênio será então $-\frac{3}{4}$. Note que escolhemos arbitrariamente o oxigênio e, como consequência, o hidrogênio não varia, deixando H_2O sem carga. Não podemos escolher a êsmo todos os números de oxidação.

$$\begin{aligned} \text{No } \text{H}_2\text{SO}_4, \quad & 2 \left(-\frac{3}{4} \right) + \text{S} + 4 \left(+\frac{3}{2} \right) = 0 \\ & \text{S} = -6 + \frac{3}{2} = -\frac{9}{2} \end{aligned}$$

e no H_2S

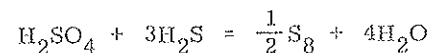
$$\text{S} = +\frac{3}{2}$$



$$-\frac{9}{2} \quad +\frac{9}{2} \longrightarrow 0$$

$$+\frac{3}{2} \quad -\frac{3}{2} \longrightarrow 0$$

Logo, deve haver três moléculas de H_2S para uma de H_2SO_4 , dando:



Esta é a mesma resposta que teríamos obtido, usando os valores comuns O^{-2} e H^+ .

Eletrólise (12-3.4)

O assunto desta seção pode ser convenientemente relacionado ao material sobre células em oposição (12-2.1). Refira-se àquele estudo antes de entrar nesta seção. As leis estequiométricas para o processo que ocorre nos eletrodos apresentam-se bastante lógicas desde que tomemos o valor 96.500 coulombs (ampères x segundos) como a carga de um mol de elétrons. As leis da estequiometria (Leis de Faraday) são estudadas no Capítulo 14.

EXPERIÊNCIA 20 - INTRODUÇÃO À OXI-REDUÇÃO

OBJETIVO. Estabelecer experimentalmente a tendência relativa de três metais perderem elétrons e a tendência relativa de três halogênios ganharem elétrons.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Praticamente não será necessária se o estudante tiver lido cuidadosamente a experiência. Instrua-o a conservar as soluções utilizadas na Parte I e a examiná-las a cada 5 ou 10 minutos enquanto executa a Parte II.

OCASIÃO OPORTUNA. Esta experiência é prevista como uma introdução ao Capítulo 12.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU PAR)

12 tubos de ensaio 13 x 100 mm
2 rólhas de borracha dura (ou de cortiça) para os tubos acima
6 lâminas de metal (aproximadamente 1 x 11 cm)
2 de cobre
2 de chumbo

2 de zinco
[As mesmas lâminas metálicas podem ser usadas por alunos de períodos diferentes (veja Sugestão 1) ou ser reservadas para a Exp. 21.]
palhinha de aço ou lixa de papel.

Soluções e reagentes:

9 ml de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M
(24,2 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /litro)
9 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M
(33,1 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ /litro)
9 ml de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M
(29,8 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /litro)
6 ml de NaBr 0,1 M
(10,3 g de NaBr /litro)
6 ml de NaI 0,1 M
(15 g de NaI /litro)

6 ml de NaCl 0,1 M (5,8 g de NaCl /litro)
5 ml de água de cloro saturada (veja Sugestão 2)
4 ml de água de bromo, 1 ml de Br_2 /200 ml de H_2O (veja Sugestão 3)
4 ml de iôdo em solução de água e etanol (veja Sugestão 4)
9 ml de tetracloreto de carbono

DURAÇÃO. Será necessário um período completo de 45 a 50 minutos.

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. Duas lâminas de cada metal serão suficientes se o metal não for testado com seu respectivo nitrato, caso contrário serão necessárias três.
2. Para preparar água de cloro saturada, utilize uma garrafa de gás comprimido e lentamente passe uma corrente do gás através da quantidade de água necessária, ou monte um gerador de cloro. Para isto necessita-se de um fu-

nil de haste longa e um tubo de saída, introduzidos em uma rólha com dois furos, inserida em um frasco de 250 ml. Adicione cerca de 40 ml de HCl concentrado a mais ou menos 10 g de MnO_2 já colocados no frasco e aqueça ligeiramente. Trabalhe em capela. Estas quantidades são suficientes para preparar 1 litro de água clorada.

3. A solução de bromo pode ser preparada dissolvendo-se cerca de 1 ml de bromo em 200 ml de água. Bromo pode também ser obtido aquecendo-se 10 g de KBr com 2 g de MnO_2 e 15 ml de H_2SO_4 9 M em uma retorta de vidro, deixando que o bromo flua para um recipiente contendo água. Para esta experiência basta uma concentração suficiente para colorir ligeiramente a solução.

CUIDADO: Evite derramar bromo em sua pele pois isto ocasiona queimaduras extremamente doloridas.

4. Dissolva cerca de 0,25 g de $I_2(s)$ em 50 ml de etanol e acrescente 350 ml de água.

RESULTADOS ESPERADOS

PARTE I

Não há reação evidente quando uma lâmina de um metal é imersa em uma solução de seus próprios íons, embora o Zn possa reagir com H^+ numa solução de $Zn(NO_3)_2$. Cristais brilhantes de chumbo poderão ser observados na tira de zinco colocada em Pb^{+2} e uma camada de cobre se depositará na lâmina de zinco mergulhada em Cu^{+2} . O chumbo metálico mergulhado em Cu^{+2} também ficará com uma camada de cobre. Não haverá reação quando o cobre ou o chumbo forem colocados em Zn^{+2} , ou quando o cobre for mergulhado numa solução de Pb^{+2} .

PARTE II

O cloro não colore o CCl_4 . O iodo em CCl_4 produz uma solução vermelho-púrpura (se estiver muito concentrado) embora se tenha procurado obter uma solução suficientemente diluída para que a cor seja rosa claro. O bromo em CCl_4 é vermelho quando concentrado e cor de palha quando diluído. Se essas diferenças de cores não forem bem observadas, pode-se falhar na identificação do bromo em CCl_4 .

Uma vez que Cl_2 oxida tanto I^- como Br^- , a cor na camada de CCl_4 mostrará I_2 e Br_2 . Quando se adiciona água de bromo, não há reação com Cl^- , embora o aluno não possa ter certeza disso porque a cor do Br_2 no CCl_4 ocultaria qualquer Cl_2 se este fosse produzido. Você poderá esclarecer este ponto fazendo posteriormente uma demonstração quantitativa. Com as concentrações recomendadas, todo o Br_2 será usado para deslocar o I^- , e a cor no CCl_4 será exclusivamente devida ao I_2 .

Não há reação com a solução de iodo e apenas será notada sua cor em CCl_4 . Adicionando-se 5 gotas de uma solução de iodo a 5 ml de NaI e a 1 ml de CCl_4 e comparando-se as cores, pode-se convencer os alunos que nada do I_2 reagiu com Cl^- ou com Br^- .

CONCLUSÕES E PERGUNTAS

1. Qual dos metais testados foi oxidado por ambas as soluções dos outros íons metálicos?

Resposta: Zinco.

Qual foi oxidado apenas por um dos íons metálicos?

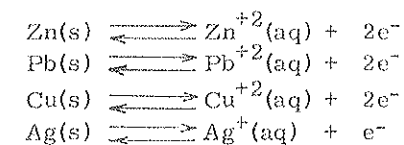
Resposta: Chumbo.

Qual não foi por nenhum dos outros íons metálicos?

Resposta: Cobre.

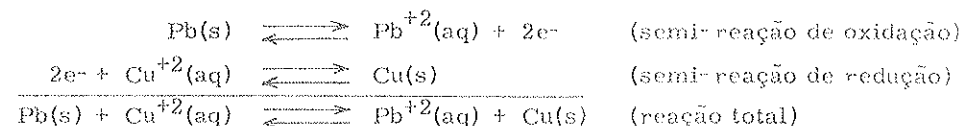
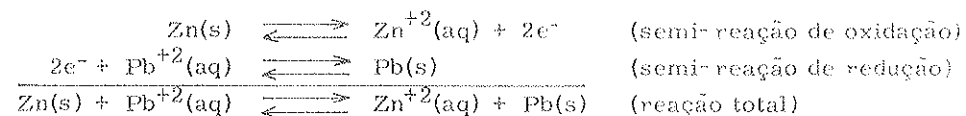
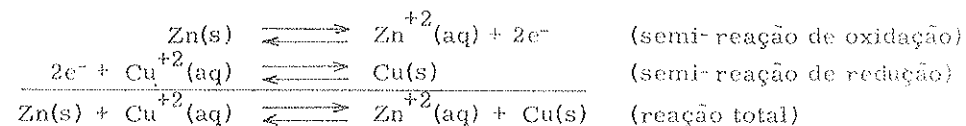
2. Disponha numa coluna, por ordem decrescente de facilidade de oxidação, as semi-reações metal-íon metálico $M(s) \rightleftharpoons M^{+2}(aq) + 2e^-$. Como você sabe, pela Experiência 7, que $Cu(s)$ foi oxidado por $Ag^+(aq)$, acrescente a semi-reação $Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + e^-$ à sua lista, no lugar apropriado.

Resposta



3. Escreva equações completas balanceadas para os casos em que foram observadas reações de oxirredução entre metais e íons metálicos [veja o exemplo para $Cu(s)$ e $Ag^+(aq)$ na seção introdutória desta experiência].

Resposta



4. Qual dos íons haleto foi oxidado pelos dois outros halogênios?

Resposta: Iodeto.

Qual íon haleto foi oxidado por apenas um halogênio?

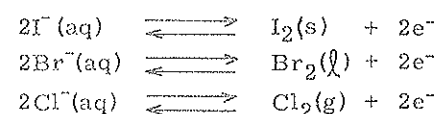
Resposta: Brometo.

Qual íon haleto não foi oxidado por nenhum dos halogênios usados?

Resposta: Cloreto.

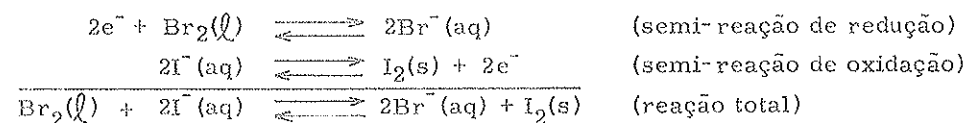
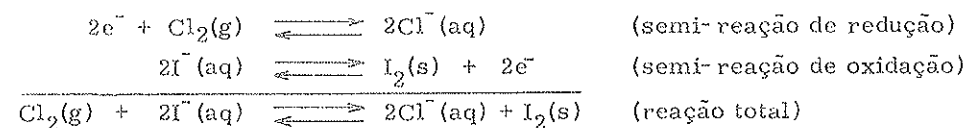
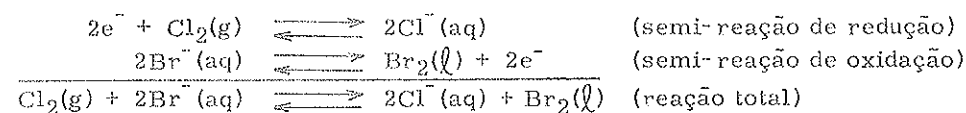
5. Disponha numa coluna por ordem decrescente de facilidade de oxidação as semi-reações entre íon haleto e halogênio elementar.

Resposta



6. Escreva as reações totais completas para os casos em que se verificaram reações de oxirredução entre íons haletos e halogênios elementares.

Resposta

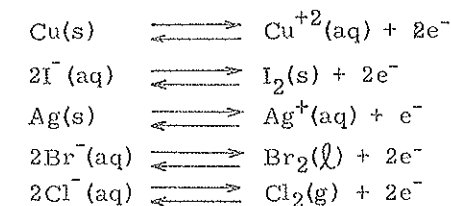
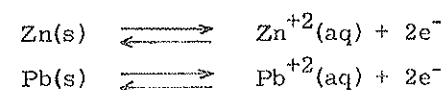


7. Use as informações adicionais dadas abaixo para construir a série das sete semi-reações discutidas nesta experiência, por ordem decrescente de facilidade de oxidação.

(a) $\text{Ag}^+(\text{aq})$ é um agente oxidante mais forte do que $\text{I}_2(\text{s})$, mas é mais fraco do que $\text{Br}_2(\text{l})$.

(b) $\text{I}^-(\text{aq})$ é um agente redutor mais fraco do que $\text{Cu}(\text{s})$, mas é mais forte do que $\text{Ag}(\text{s})$.

Resposta



8. Seria possível guardar uma solução de sulfato de cobre em um recipiente feito de zinco metálico ou de prata metálica? Justifique sua resposta.

Resposta: Uma solução de sulfato de cobre conteria $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$ e reagiria com o recipiente feito de $\text{Zn}(\text{s})$, visto que $\text{Zn}(\text{s})$ é um agente redutor mais forte (é oxidado mais facilmente) do que $\text{Cu}(\text{s})$. A solução de CuSO_4 não reagiria com $\text{Ag}(\text{s})$, porque $\text{Ag}(\text{s})$ é um agente redutor mais fraco (é oxidado menos facilmente) do que $\text{Cu}(\text{s})$.

9. Espera você que uma jóia feita de liga de prata e cobre perca o brilho (se oxide) em um laboratório onde existem vapores de bromo? Explique.

Resposta: Sim. A jóia escureceria porque tanto $\text{Ag}(\text{s})$ como $\text{Cu}(\text{s})$ se oxidam mais facilmente do que $\text{Br}_2(\text{g})$. Assim sendo, o $\text{Br}_2(\text{l})$ ou $\text{Br}_2(\text{g})$ oxidariam esses elementos. Deve-se lembrar, contudo, que um laboratório com uma concentração apreciável de vapores de bromo seria inabitável.

DISCUSSÃO POSTERIOR. Analise os resultados obtidos na Parte II. Talvez você queira demonstrar algumas das interações halogênio-haleto de uma maneira mais quantitativa. Esta experiência leva naturalmente à discussão das seções 12-1.2 e 12-1.3, além da Tabela 12-I do Livro-Texto.

EXPERIÊNCIA 21 - CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

OBJETIVO. Proporcionar fundamentos experimentais para a tabela de E^0 e dar maior experiência quanto às reações de oxi-redução.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. A introdução da Seção 12-2 conduz facilmente a esta experiência. Chame a atenção tanto para a tabela desenvolvida na Exp. 20, que possibilita fazer previsões qualitativas, como para o fato de ser desejável ter-se uma medida quantitativa da tendência de perder elétrons. Se forem usados copos porosos faça uma demonstração com uma ponte salina (veja Sugestão 1).

OCASIÃO OPORTUNA. Esta experiência é dada depois da Seção 12-2.1, cujos exemplos ajudarão a resolução das questões e deve anteceder a Seção 12-2.2 sobre as previsões de reações a partir de E^0 .

MATERIAL NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU PAR)

3 béquers de 250 ml	100 ml de nitrato de zinco 0,5 M (146,7 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /litro)
1 copo poroso (ou como substituto um tubo em U para ponte salina; veja Sugestão 2)	100 ml de nitrato cúprico 0,5 M (120,8 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ /litro)
1 voltímetro (D.C.), 20.000 ohm/volt, escala de 0-5 volt	100 ml de nitrato de chumbo 0,5 M (165,5 g de $Pb(NO_3)_2$ /litro)
2 fios de conexão, com jacarés	100 ml de nitrato de prata 0,5 M (85,0 g de $AgNO_3$ /litro)
1 lâmina de cobre (1 x 11 cm; veja Exp. 20)	50 ml de sulfeto de sódio 2 M (460 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ /litro, para a demonstração feita pelo professor)
1 lâmina de zinco (1 x 11 cm; veja Exp. 20)	50 ml de nitrato de amônia* 0,5 M (40 g NH_4NO_3 /litro)
1 lâmina de prata (1 x 11 cm)	
1 lâmina de chumbo (1 x 11 cm; veja Exp. 20)	

DURAÇÃO. Será necessário um período de 45-50 minutos ou apenas meio período se a experiência for dada como demonstração. (Veja Sugestão 1)

PRECAUCÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. A Fig. 21-1 do Manual de Laboratório mostra um copo poroso. Embora seu uso seja conveniente, é extremamente importante que o estudante entenda que estão envolvidas duas semi-reações. Este conceito será mais facilmente entendido se cada uma for realizada em um béquer separado. Quando o

* NH_4NO_3 pode ser substituído por KNO_3 dissolvido em uma solução aquosa de agar-agar, ficando assim com uma consistência gelatinosa.

copo poroso é colocado em um béquer, a ocorrência das semi-reações não é tão clara. Uma demonstração com a ponte salina, como indicado na Fig. 21-2, evidencia suficientemente este ponto. Esta demonstração torna-se desnecessária se os estudantes usarem pontes salinas.

2. Constrói-se uma ponte salina dobrando-se um tubo de vidro de 10 mm em forma de U. Evite qualquer estreitamento ao dobrar o vidro. Encha-o com uma solução de NH_4NO_3 0,5 M e coloque um tampão de algodão em cada ponta. Em seguida, inverta-o e use-o para unir as duas soluções.

Pode-se usar em vez de vidro um tubo plástico e recurvá-lo imergindo-o em água quente e em seguida resfriá-lo enquanto curvo. Outra alternativa seria usar rolmos de algodão encontrados em casas de artigos dentários (15 cm de comprimento por 1 de diâmetro) e impregná-los com a solução de NH_4NO_3 . São necessários três ou quatro para dar uma boa conexão. As leituras de voltagens para as pilhas unidas com ponte salina quase sempre são mais baixas do que as obtidas com o copo poroso.

3. Para economizar tempo nas classes seguintes, conserve intactas as semi-células do primeiro período.
4. Se forem usados copos porosos, embeba-os antecipadamente com a solução de NH_4NO_3 0,5 M. Depois de usá-los deixe-os durante a noite mergulhados em HNO_3 6 M a fim de limpá-los.
5. Esta experiência dá uma excelente oportunidade para demonstrar que a voltagem independe da quantidade do sólido. Use primeiro eletrodos grandes e depois pequenos ou retire parcialmente um eletrodo da solução. A voltagem constante demonstra que E^0 não depende da quantidade e portanto não será duplicada quando a semi-reação for dobrada.

RESULTADOS ESPERADOS

PARTE I

(c) Não é possível fazer-se leitura. (d) A leitura máxima é 1,10 volts. Provavelmente estará um pouco abaixo desse valor e cairá com a polarização. Instrua os estudantes para que façam a leitura logo que o circuito seja completado. A polarização resulta da acumulação dos produtos da reação no eletrodo. Isso altera a concentração e, em consequência, a voltagem. Uma corrente de alta intensidade em geral aumenta a polarização.

PARTE II

Prenda o eletrodo de cobre ao terminal negativo do medidor. A leitura máxima é 0,46 volt mas será um pouco mais baixa na prática.

PARTE III

Prenda o eletrodo de chumbo ao terminal negativo do medidor. A leitura máxima é 0,47 volt mas na prática será pouco mais baixa.

PARTE IV

Outras combinações possíveis são: chumbo com solução de zinco, chumbo com

prata e zinco com prata.

PARTE V

A adição da solução de sulfeto de sódio causa a formação de um precipitado preto, e a voltagem cai.

CONCLUSÕES E PERGUNTAS

- (a) A célula funcionará quando disposta de acordo com a Fig. 21.1? Por que?
(b) Qual a finalidade do copo poroso (ou da ponte salina)?

Resposta: (a) Não, porque não há passagem para os elétrons fluírem do anodo (onde se dá a oxidação) para o catodo (onde se dá a redução).

(b) Os poros do copo permitem o movimento dos íons, que são os transportadores de cargas na solução. Não haveria circuito completo sem o copo poroso (ou a ponte salina, que serve para o mesmo fim).

- (a) Qual é a semi-reação espontânea que se dá na semi-célula que contém
(i) $Zn(s) - Zn^{+2}(0,5 M)$?
(ii) $Cu(s) - Cu^{+2}(0,5 M)$?
(b) Escreva a reação total.

Resposta: (a) $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{+2}(aq) + 2e^-$
 $2e^- + Cu^{+2}(aq) \rightleftharpoons Cu(s)$

(b) $Zn(s) + Cu^{+2}(aq) \rightleftharpoons Zn^{+2}(aq) + Cu(s)$

- (a) Em que direção os elétrons fluem no fio que liga os eletrodos de zinco e cobre?
(b) Em que direção os íons negativos atravessam o copo poroso (ou a ponte salina)?

Resposta: (a) Os elétrons são libertados pelos átomos de zinco e em seguida fluem através do fio até o eletrodo de cobre onde reduzem os íons de cobre.

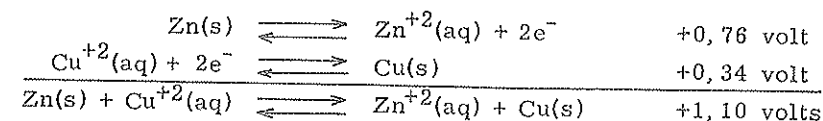
(b) Os íons negativos migram para eletrodo de zinco (anodo).

- Prediga o E^0 para a célula formada pelas semi-células $Zn(s) - Zn^{+2}(0,5 M)$ e $Cu(s) - Cu^{+2}(0,5 M)$. Use os potenciais de oxidação dados no Apêndice 9. Compare o resultado que você obteve experimentalmente com o valor calculado.

Resposta

$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{+2}(aq) + 2e^-$ +0,76 volt
 $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{+2}(aq) + 2e^-$ -0,34 volt

Subtraindo a segunda semi-reação da primeira dá:

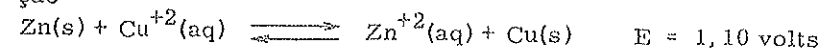


Compare o resultado que você obteve experimentalmente com o valor calculado.

Resposta: Resposta do aluno. O uso das soluções 0,5 M não altera a previsão de E^0 pelo fato de as concentrações de Cu^{+2} e Zn^{+2} serem as mesmas e $K = \frac{Zn^{+2}}{Cu^{+2}}$. Veja Discussão dos Princípios Fundamentais.

- Que explicação dá você para o resultado obtido quando a solução de sulfeto de sódio foi acrescentada à semi-célula que contém $Cu(s) - Cu^{+2}(0,5 M)$?

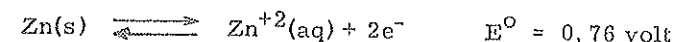
Resposta: Sendo o CuS muito pouco solúvel, os íons sulfeto precipitam os íons cobre da solução. Isto causa o estabelecimento de nova condição de equilíbrio, com uma concentração mais baixa de $Cu^{+2}(aq)$. Assim diminui a tendência para que se realize a reação



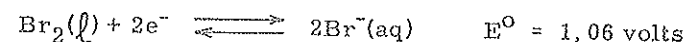
e a voltagem cai.

- (a) Faça um esquema da célula que usa a semi-reação $Zn(s) - Zn^{+2}(0,5 M)$ como um eletrodo e a semi-reação $Br^-(0,5 M) - Br_2(l)$, 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.
(b) Há despreendimento de calor quando zinco reage com bromo. O potencial dessa célula seria maior ou menor se ela fosse aquecida? Explique.

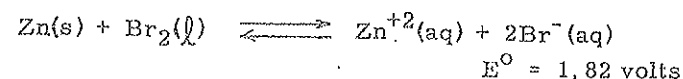
Resposta: (a) Os elétrons fluiriam do zinco para o eletrodo inerte. O potencial seria 1,82 volts. No eletrodo de zinco,



No outro eletrodo:



Somando,



- (b) Havendo despreendimento de calor, o aquecimento da pilha favorece os reagentes. O potencial seria menor.

DISCUSSÃO POSTERIOR. Como as voltagens quase sempre são menores do que as anotadas na tabela de E^0 , é necessário que se dê alguma explicação. A mais simples é apontar a resistência da ponte salina ou do copo poroso ao fluxo de íons. Isso pode ser demonstrado pela queda da voltagem quando se usa uma ponte salina de diâmetro menor. O acúmulo de produtos nos polos (polarização) pode reduzir a voltagem.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Filmes

PARA INFORMAÇÕES VEJA A Lista de Filmes NO TERCEIRO VOLUME DO GUIA DO PROFESSOR, EDIÇÃO BRASILEIRA.

ÁCIDO NÍTRICO

Um filme CHEM Study

Tempo de projeção: 18 minutos.

Este filme, feito em colaboração com o Dr. H. H. Sisler, usa a química do ácido nítrico para uma revisão dos conceitos dos capítulos 8-12. Mostra a obtenção e usos do HNO_3 , além de ilustrar o valor do Princípio de Le Chatelier e fazer considerações sobre velocidade da reação, K e E^0 .

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Um filme CHEM Study

Tempo de projeção: 23 minutos.

O tema central do filme é o equilíbrio numa célula eletroquímica. Experiências e desenhos animados ilustram a migração dos íons e o fluxo de elétrons numa pilha prata-cobre. O efeito da variação das concentrações das espécies reagentes é demonstrado numa pilha prata-hidrogênio. Colaboraram na execução os professores J. A. Campbell do Harvey Mudd College e June S. Ewing, do comitê do CHEM Study.

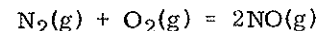
DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

A queima de Mg pelo O₂ (oxidação tradicional) para dar Mg⁺² e O⁻² num retículo do tipo do cloreto de sódio (Mg⁺² no lugar de Na⁺ e O⁻² no lugar Cl⁻), pode ser citada para estabelecer uma definição racional para este capítulo. Se houver perda de elétrons em uma reação, diz-se que houve oxidação; se houver ganho de elétrons, diz-se que houve redução. Se o fato de usarmos células eletroquímicas como introdução ao estudo de oxi-redução lhe parecer estranho tendo em vista sua experiência anterior, imagine qualquer outra alternativa que possa tão facilmente dar um acúmulo lo quantitativo de conhecimentos experimentais sobre este tópico. Lembre-se que uma célula eletroquímica é simplesmente um processo de oxi-redução realizado em condições especiais. A sistematização dos dados é o nosso objetivo básico.

AS DEFINIÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Você notará que tanto no Livro-Texto como no Guia, houve o cuidado de não se afirmar de uma maneira categórica que "oxidação é uma perda de elétrons" ou mais genericamente, que "oxi-redução é uma transferência de elétrons". Além do mais, existe a definição, "oxi-redução é uma variação do número de oxidação". Damos com muita cautela essas definições, porque existem reações aceitas como exemplos de oxidação embora haja realmente dúvida se houve ou não transferência de elétrons. Examine a reação:



Você não pode argumentar que o nitrogênio tenha dado algum elétron ao oxigênio por que o momento dipolar do NO é muito baixo (0,15 D). Ao considerar uma reação deste tipo, use ambas as definições dadas e indique que cada uma é apenas uma espécie de descrição para a oxi-redução.

ASPECTOS TERMOQUÍMICOS DO FUNCIONAMENTO DA CÉLULA

Em nossos estudos anteriores (págs. 375 e 411) notamos que o balanço entre a estabilidade e a desordem determina se uma reação ocorre espontaneamente ou não. Esse balanço é representado pela equação

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

sendo ΔF a energia livre. Um processo espontâneo a uma pressão e temperatura constantes tem um valor negativo para ΔF .

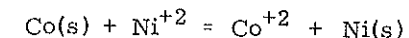
Podemos usar a relação entre E^o e K para mostrar alguns cálculos quantitativos. Use a equação

$$\log K = \frac{nE^o}{0,0591}$$

válida a 25°C, temperatura para a qual demos os valores de E^o. Nesta equação, n = número de elétrons envolvidos na equação da reação total.

Aplicaremos esta equação à reação (14) do Livro-Texto, onde o equi-

líbrio foi alcançado quando ainda restavam grandes quantidades tanto de reagentes como de produtos.



Na Tabela 12-II encontramos

Co	→	Co ⁺² + 2e ⁻	E ^o = +0,28 volt
Ni	→	Ni ⁺² + 2e ⁻	E ^o = +0,25 volt
<hr/>			<hr/>
Co(s) + Ni ⁺²	↔	Co ⁺² + Ni(s)	E ^o = +0,03 volt

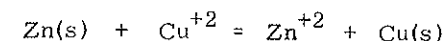
Dois elétrons são envolvidos na reação total. Aplicando nossa equação temos:

$$\log K = \frac{2 \times 0,03}{0,0591} = \frac{2 \times 0,03}{0,06} = 1$$

$$K = 10^1 = 10$$

Este valor de K está de acordo com a observação de que no equilíbrio não há um exa-gerado excesso de produtos ou de reagentes.

A título de confronto, calculemos o valor de K para a reação (11).



Sabemos experimentalmente que o estado de equilíbrio favorece de tal maneira os produtos, que não conseguimos detectar qualquer formação de Cu⁺² ao tentarmos atingir o estado de equilíbrio a partir dos produtos. Temos, pela Tabela 12-II do Livro-Texto,

Zn(s)	→	Zn ⁺² + 2e ⁻	E ^o = +0,76 volt
Cu(s)	→	Cu ⁺² + 2e ⁻	E ^o = -0,34 volt
<hr/>			<hr/>
Zn(s) + Cu ⁺²	↔	Zn ⁺² + Cu(s)	E ^o = +1,10 volts

Substituindo este valor na expressão de K, temos

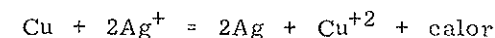
$$\log K = \frac{2 \times 1,10}{0,0591} = 35,5$$

$$K = 10^{35,5}$$

ou aproximadamente 3 x 10³⁵. Este grande valor de K está perfeitamente de acordo com nossas observações experimentais.

Uma vez que tanto os valores de E^o (Capítulo 12) como os de K (Capítulo 9) indicam a tendência para a reação se realizar, parece-nos lógico que devam ser relacionados a ΔF . Isto é possível se considerarmos um processo sob condições bastante específicas.

Um simples exame da equação



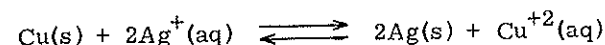
e a aplicação do Princípio de Le Chatelier indicam que uma grande concentração de Ag^+ e uma pequena de Cu^{+2} devem aumentar a tendência para ocorrer o processo



Parece óbvio, então, que ΔF possa ser usado para comparar a força motriz para uma série de processos químicos, somente se conseguirmos uma padronização quanto à concentração em cada processo. Como E^0 foi definido em termos de concentrações unitárias de íons, parece-nos lógico a comparação dos valores de ΔF quando todos os termos de concentração forem também unitários (1 mol/litro) e todas as pressões dos gases fixadas a uma atmosfera. O valor de ΔF sob essas condições é designado como ΔF^0 e se relaciona à constante de equilíbrio do sistema através da equação *

$$\Delta F^0 = -RT \ln K = -(RT)(2,303 \log K)$$

onde K é o valor da constante de equilíbrio, R a constante dos gases (2 cal mol⁻¹ grau⁻¹) e T a temperatura absoluta. Para o processo



podemos escrever $\Delta F^0 = -2,303RT \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Ag}^+]^2}$. A variação de energia livre, ΔF^0 , está relacionada ao E^0 do processo acima pela expressão

$$\Delta F^0 = -nFE^0$$

onde n é o número de moles de elétrons transferidos na reação conforme escrita e F é o valor do Faraday (96.500 coulombs ou 23.000 cal/volt x moles de elétrons).

Visto que K e E^0 se equacionam com ΔF^0 , podemos escrever

$$\begin{aligned} 2,303RT \log K &= nFE^0 \\ \log K &= nE^0 \times \frac{F}{2,303 \times RT} \\ &= nE^0 \times \frac{23.000}{2,303 \times 2 \times 298} \\ \log K &= \frac{nE^0}{0,059} \end{aligned}$$

A relação acima é importante e estabelece uma conexão direta entre

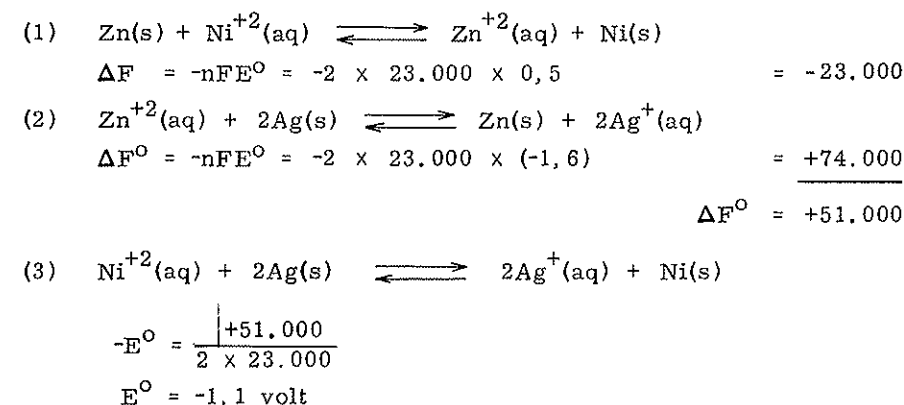
* Evidentemente existe alguma conexão entre a energia livre (ΔF), a constante de equilíbrio (K) e o potencial padrão da célula (E^0). As expressões quantitativas para essa correlação não são, contudo, muito óbvias mas podem ser derivadas de maneira lógica a partir de definições básicas e de uma seqüência que não reproduzimos aqui mas que pode ser encontrada em textos de físico-química. Nós simplesmente utilizamos os resultados finais.

K e E^0 , mas para o assunto deste capítulo interessa mais a relação básica entre ΔF^0 e E^0 :

$$\Delta F^0 = -nFE^0$$

Exploremos a natureza de ΔF^0 revendo o que sabemos sobre ΔH . O valor de ΔH depende da quantidade de material tomado. Depende também dos estados inicial e final do sistema; varia com a temperatura; pode ser acrescentado quando somamos as equações do processo (veja pág. 291). Como já deve ter sido percebido, devido a semelhança entre ΔF e ΔH na equação para ΔF , está claro que este também apresenta todas as características evidenciadas para ΔH .

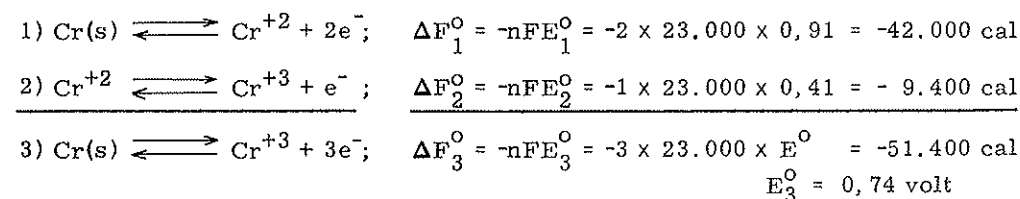
A aditividade é uma propriedade particularmente importante. Como ilustração, vamos considerar alguns processos tratados no Livro-Texto.



Considere dois aspectos dessas equações. Primeiro, pelo fato do valor de ΔF^0 ser positivo e E^0 negativo, sabemos que o processo não é espontâneo. A conclusão corresponde a toda nossa experiência. Segundo, multiplicamos E_1^0 e E_2^0 por nF , adicionamos os valores de ΔF^0 e, em seguida, dividimos a soma por nF para obtermos o E_3^0 do processo total.

$$\begin{aligned} \Delta F_3^0 &= \Delta F_1^0 + \Delta F_2^0 \\ -nFE_3^0 &= -nFE_1^0 - nFE_2^0 \end{aligned}$$

Como mostra a relação acima, poderíamos ter cancelado o fator nF e simplesmente adicionado E_1^0 e E_2^0 para obtermos E_3^0 . A adição dos valores de E^0 é legítima desde que os valores de nF se cancelem. Isto é verdade, também, na adição dos potenciais de semi-células para se obter os potenciais totais ou quando se adicionam dois potenciais totais de células. Há diversas circunstâncias, contudo, nas quais os valores de nF não se cancelam e, nesses casos, deve-se adicionar os valores de ΔF e não os de E^0 . Considere o exemplo seguinte. Temos os valores de E^0 de duas semi-reações, denominadas 1 e 2, e procuremos o E^0 da reação 3.



$$\Delta F_1 + \Delta F_2 = \Delta F_3$$

$$-2 \times 23.000 \times 0,91 - (1 \times 23.000 \times 0,41) = -3 \times 23.000 \times E_3^{\circ}$$

O valor de n nos processos 1, 2 e 3 é diferente. Assim, é necessário que convertamos os valores de E° em ΔF° antes da adição, porque somente os valores de ΔF° são realmente aditivos.

Para as finalidades deste curso, todas as equações são tais que nF é cancelado e assim os valores de E° são aditivos.

Uma reflexão sobre a equação

$$\Delta F^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

responde uma pergunta que freqüentemente confunde os alunos. Suponhamos a reação $Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$, cujo valor de E° é 0,80 volt. Quando a duplicamos para balancear uma reação completa [i.e., $2Ag^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s)$], por que não dobramos o valor de E° ? Está claro que dobramos ΔF° quando tomamos dois moles de Ag^+ ao invés de um, mas note que ao fazermos isto dobramos também o número de elétrons que são transferidos e, portanto, E° permanece invariável. Isto é,

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta F^{\circ}}{nF} = \frac{-1 \times \Delta F^{\circ}}{1 \times F} = \frac{-2 \times \Delta F^{\circ}}{2 \times F} = \frac{-3 \times \Delta F^{\circ}}{3 \times F}$$

e assim por diante. Por conseguinte, vemos que E° é uma medida da tendência da reação e não uma medida do conteúdo total de energia do sistema. De certo modo E° pode ser comparado à temperatura nos sistemas térmicos. Se tivermos 100g de água a 100°C e adicionarmos a esta outras 100g de água à mesma temperatura, o sistema permanecerá a 100°C. Não alteramos o fator intensidade variando a quantidade de água mas modificamos a quantidade de calor (energia) armazenada no sistema. Assim, não variamos o E° quando duplicamos o tamanho da pilha, mas dobramos a quantidade de energia armazenada no sistema. As pilhas pequenas têm a mesma voltagem das grandes mas não podem produzir corrente por muito tempo.

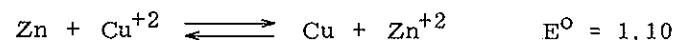
EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO SOBRE OS VALORES DE E° DE UM PROCESSO

Tivemos cuidado ao definirmos E° como a voltagem produzida pela célula quando as concentrações efetivas são um mol por litro e as pressões dos gases uma atm. Chamamos também a atenção para o fato de que o valor de E não corresponderá a E° em condições diferentes de pressão e concentração. Seria conveniente se pudéssemos somar ou subtrair do valor de E° um fator de correção para compensar as mudanças de concentração. Felizmente tais cálculos são possíveis. Podemos obter, por métodos que preferimos não detalhar, uma expressão que relaciona E e E°

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

o termo subtraído é a correção para o efeito da concentração. A expressão que relaciona produtos e reagentes é a mesma da constante de equilíbrio.

Consideremos novamente a equação



O valor de E , em concentrações diferentes de 1 M é

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

Se reduzirmos a concentração de Zn^{+2} , o segundo termo da expressão torna-se menor; subtraímos de E° um número menor e assim E aumenta, o que também seria esperado pelo princípio de Le Chatelier. Se $[Zn^{+2}]$ e $[Cu^{+2}]$ forem iguais a 1, o segundo termo se torna nulo e portanto $E = E^{\circ}$, como exige a nossa definição de E° . Finalmente, se Zn^{+2} e Cu^{+2} estiverem nas suas concentrações de equilíbrio, temos $\frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]} = K$ e nossa equação torna-se

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log K = 0$$

de acordo com o que foi discutido à pág. 485. A voltagem é zero quando o sistema atinge o equilíbrio.

O valor de E não é muito afetado por pequenas variações de concentração. Por exemplo, se mantivermos a concentração unitária para Cu^{+2} e diluirmos Zn^{+2} para um décimo do seu valor inicial, teremos para E

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]} = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{1}$$

$$E = 1,10 - \frac{0,059}{2} \times -1 = 1,10 + 0,030$$

$$= 1,13 \text{ volts}$$

Uma queda de 10 vezes na concentração do Zn^{+2} acarreta uma variação de apenas de 0,03 volt no valor de E° .

FATÔRES QUE DETERMINAM A GRANDEZA DO VALOR DE E°

Seus alunos estarão naturalmente curiosos a respeito dos fatores que fazem E° ser grande ou pequeno. A grandeza E° é uma medida da variação da energia livre, e ΔF é um balanço entre a variação da estabilidade (ΔH) e a variação da desordem ($T\Delta S$).

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

Assim, a grandeza de E° é fixada pelos fatores que determinam a estabilidade relativa (ΔH) (tais como forças de ligações, energias de ionização, energias de hidratação) e pelos fatores que determinam a desordem (ΔS) (sobre os quais temos falado menos). No Capítulo 17 deste Guia serão dados mais detalhes sobre os fatores que afetam ΔH (e logo ΔF).

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Foram apresentados dois métodos para o balanceamento de equações de oxidação-redução e salientou-se que o mecanismo de ambos é muito arbitrário. Não temos evidências da validade dos métodos de semi-reações ou dos números de oxidação. Eles simplesmente consideraram que no final há conservação da massa e da carga. Para provar esse ponto poderíamos levar adiante um processo algébrico para balancear equações redox, tomando por base apenas as leis da conservação.

Usando coeficientes a, b, c, d, etc., para cada termo da equação, podemos escrever equações algébricas que indiquem a conservação de cada elemento envolvido. Resolvendo os sistemas de equações, encontramos os valores para a, b, c, d, etc. Como este método representa um formalismo algébrico, satisfaz qualquer equação. Devemos salientar, então, que o fato de balancearmos as equações por meio de números de oxidação e de semi-reações não significa que realmente acreditemos que as cargas eletrônicas estejam verdadeiramente descritas pelos formalismos desses esquemas.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 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.

Resposta

Resposta do estudante. Pela amostra de dados apresentados na pág. 85 do vol. I deste Guia, temos:

$$\text{moles de Cu} = 0,0120 \pm 2,6\%$$

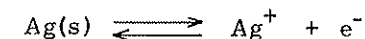
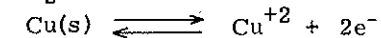
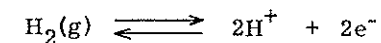
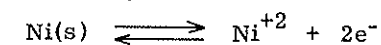
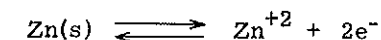
$$\text{moles de Ag} = 0,0237 \pm 0,8\%$$

o que nos dá a razão Ag/Cu = $1,99 \pm 3,4\%$.

Ex. 12-2. Decida onde deve ser colocada a semi-reação Ni-Ni⁺² na Tabela acima, considerando que o metal níquel reage com H⁺ dando H₂(g) e que o metal zinco reage facilmente com solução de sulfato de níquel.

Resposta

A semi-célula Ni-Ni⁺² deve ser colocada acima do hidrogênio, mas abaixo do zinco. Logo,

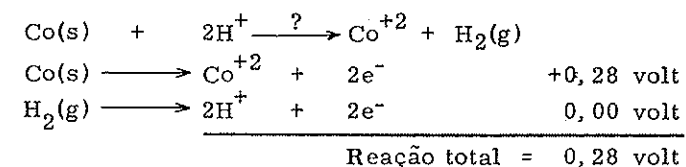


Ex. 12-3. No Exercício 12-2, você colocou a semi-reação Ni-Ni⁺² na Tabela 12-I. Compare a colocação com o potencial dado na Tabela 12-II à semi-célula dessa semi-reação.

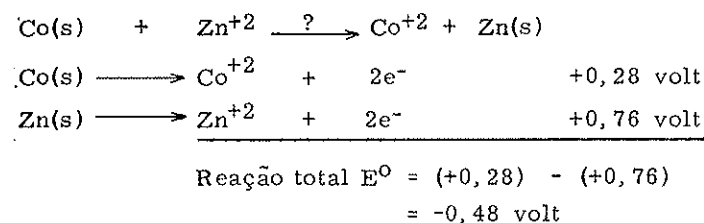
Resposta

A semi-reação do níquel foi colocada entre as do zinco e do hidrogênio. O potencial da semi-reação do níquel é +0,25 volt, o do zinco +0,76 volt e o do hidrogênio 0,00 volt.

Ex. 12-4. Use os valores de E^o 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 Zn⁺²).

Resposta

Como o valor de E^0 é positivo, os produtos são favorecidos no equilíbrio. O cobalto se dissolverá em H^+ .

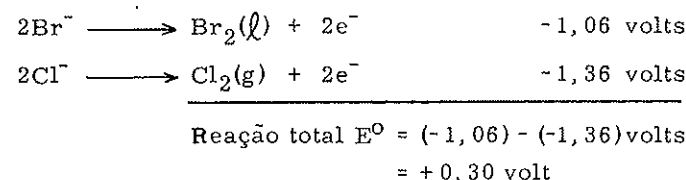
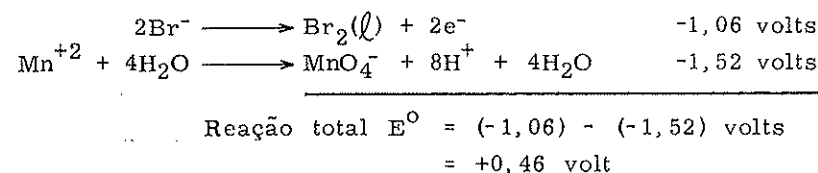


Como o valor de E^0 total é negativo, no equilíbrio os reagentes são favorecidos. O cobalto não se dissolverá em extensão apreciável numa solução contendo Zn^{+2} .

Ex. 12-5. Use a Tabela 12-II para decidir quais das seguintes substâncias tendem a oxidar o íon brometo, Br^- : $Cl_2(g)$, H^+ , Ni^{+2} , MnO_4^- .

Resposta

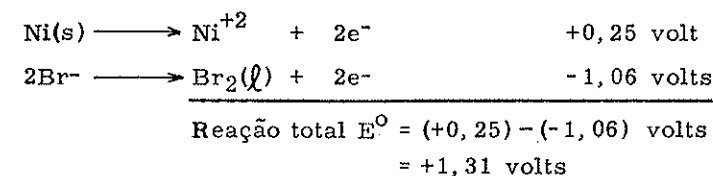
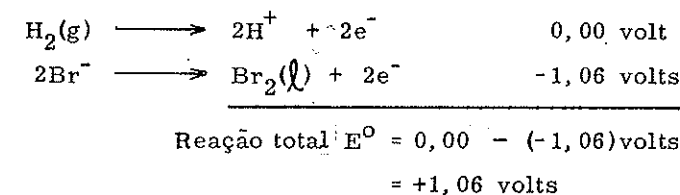
Para oxidar o íon brometo é necessário empregar uma semi-reação cuja tendência a perder elétrons seja menor do que a da semi-reação $2Br^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 2e^-$. Equivale a dizer que para oxidar o íon Br^- , os elétrons devem ser removidos por outra semi-reação. Concluindo, precisamos de uma semi-reação cujo valor de E^0 seja menor do que $-1,06$ volts. Neste caso temos somente MnO_4^- e Cl_2 , cujas semi-reações têm E^0 inferior a $-1,06$ volts.



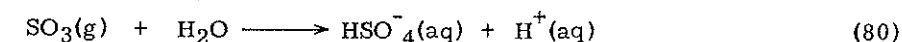
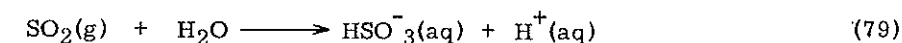
Ex. 12-6. Use a Tabela 12-II para decidir quais das seguintes substâncias tendem a reduzir $Br_2(l)$: Cl^- , $H_2(g)$, $Ni(s)$, Mn^{+2} .

Resposta

Para reduzir $Br_2(l)$ é necessário usar uma semi-reação cuja tendência a perder elétrons seja maior do que a da semi-reação $2Br^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 2e^-$. Para isto será preciso uma semi-reação cujo E^0 seja maior (mais positivo) do que $-1,06$ volts. Satisfazem este requisito somente $H_2(g)$ e $Ni(s)$.



Ex. 12-7. As reações pelas quais SO_2 e SO_3 se dissolvem em água não são consideradas de oxi-redução:



Convença-se de que nenhum dos átomos em (79) ou (80) muda de número de oxidação.

Resposta

Assumiu-se o valor -2 para o número de oxidação de oxigênio nos compostos SO_2 , H_2O , HSO_3^- , SO_3 e HSO_4^- . Logo o seu número de oxidação não varia. Assumiu-se o mesmo para o hidrogênio. Devemos então investigar se há mudança no número de oxidação do enxofre nas duas reações.

Reação (79):

$$\begin{aligned} SO_2: (\text{n}^\circ \text{ de oxid. de S}) &= (\text{carga do } SO_2) - 2(\text{n}^\circ \text{ de oxid. do oxigênio}) \\ &= 0 - 2(-2) \\ &= -(-4) = +4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HSO_3^-: (\text{n}^\circ \text{ de oxid. de S}) &= (\text{carga do } HSO_3^-) - (\text{n}^\circ \text{ oxid. de H}) - \\ &\quad 3(\text{n}^\circ \text{ oxid. de O}) \\ &= (-1) - (+1) - 3(-2) \\ &= -1 - 1 + 6 = +4 \end{aligned}$$

Assim na transformação de SO_2 em HSO_3^- , o número de oxidação do enxofre é constante, $+4$.

Reação (80):

$$\begin{aligned} \text{SO}_3: (\text{n}^\circ \text{ de oxid. de S}) &= (\text{carga do SO}_3) - 3(\text{n}^\circ \text{ de oxid. do oxigênio}) \\ &= 0 - 3(-2) = +6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HSO}_4^-: (\text{n}^\circ \text{ de oxid. de S}) &= (\text{carga do HSO}_4^-) - (\text{n}^\circ \text{ de oxid. de H}) - \\ &\quad 4(\text{n}^\circ \text{ de oxid. de O}) \\ &= (-1) - (+1) - 4(-2) \\ &= -1 - 1 + 8 = +6 \end{aligned}$$

Logo, na transformação de SO_3 em HSO_4^- , o número de oxidação do enxofre permanece constante, +6.

Ex. 12-8. Na reação (76), o número de oxidação do enxofre varia de +4 para +6. De acordo com isto, são liberados dois elétrons para cada átomo de enxofre oxidado. Mostre que esses elétrons são ganhos pelo oxigênio, admitindo-se que o oxigênio tem número de oxidação zero em O_2 .

Resposta

Se admitimos o valor zero para o número de oxidação do oxigênio em O_2 , a carga atribuída ao oxigênio varia de zero a -2, adquirindo 2 elétrons por átomo de oxigênio. Este é justamente o número de elétrons libertados por átomos de enxofre quando sua carga fictícia passa de +4 a +6. Assim, admitindo estas cargas, não há produção nem consumo de elétrons na equação balanceada.

Ex. 12-9. Mostre que o número de oxidação do nitrogênio tanto em NO_3^- como em N_2O_5 é +5.

Resposta

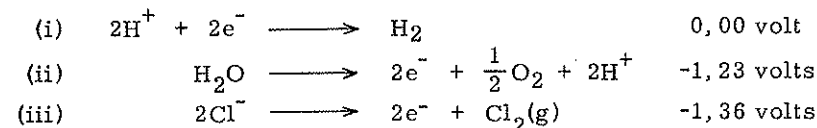
Íon NO_3^- : pela regra nº 4, cada átomo de oxigênio tem número de oxidação -2. Portanto, o número total de oxidação do oxigênio é $3(-2) = -6$. Como a carga do NO_3^- é -1, deve ser atribuído o valor +5 para o número de oxidação do nitrogênio.

Algebricamente, considerando $y = \text{n}^\circ$ de oxidação do nitrogênio, temos

$$\begin{aligned} y + 3(-2) &= -1 && \text{Raciocínio semelhante se} \\ y &= -1 + 6 = +5 && \text{aplica ao N}_2\text{O}_5. \end{aligned}$$

Ex. 12-10. Usando os dados do Apêndice 9, avalie a voltagem mínima necessária para produzir a eletrólise de HCl 1 M, formando-se $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ à pressão de 1 atm. Mostre que com essa voltagem não haverá eletrólise produzindo $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{Cl}_2(\text{g})$.

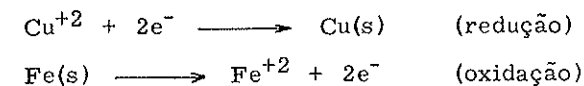
Resposta



As semi-reações envolvidas estão acima. Combinando (i) e (ii) vemos que -1,23 volts é a voltagem mínima necessária para eletrolisar uma solução 1 M de $\text{H}^+(\text{aq})$ produzindo $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$. A produção de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{Cl}_2(\text{g})$ requer uma voltagem mínima de 1,36 volts. Logo, estes produtos não se formam na voltagem requerida para produzir $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$.

Pr. 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.

Resposta



Pr. 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.

Resposta

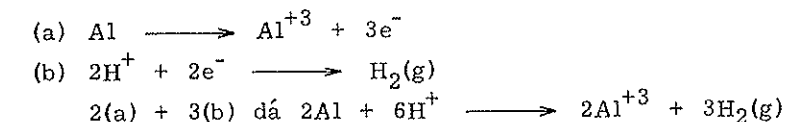
- (a) Oxidado; $\text{M} \longrightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$
O átomo M perdeu um elétron, logo sofreu um tipo de oxidação.

- (b) Reduzido; $\text{X}^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{X}^{-2}$
O íon X^- recebeu um elétron, logo sofreu um tipo de redução.

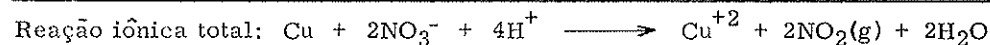
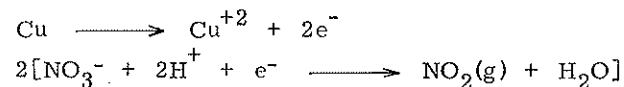
Dizemos "tipos" de oxidação e redução porque há outros. Os exemplos acima são casos típicos de perda e ganho de elétrons. Mais tarde consideramos outros casos nos quais as transferências de elétrons não são claras (por exp. quando NO se transforma em NO_2).

Pr. 3. O metal alumínio reage com soluções aquosas ácidas libertando gás hidrogênio. Escreva as duas semi-reações e a reação iônica reduzida.

Resposta



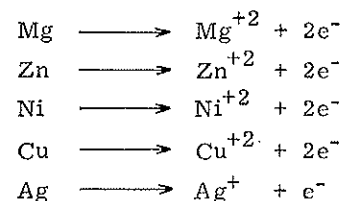
Pr. 4. Quando se coloca cobre em ácido nítrico concentrado, desprende-se um gás marrom em meio a um forte borbulhamento. O cobre desaparece e a solução, de incolor, passa a um azul esverdeado. O gás marrom é o dióxido de nitrogênio, NO_2 , e a cor da solução é devida à formação do íon cúprico, Cu^{+2} . Usando as semi-reações do Apêndice 9, escreva a equação iônica reduzida para essa reação.

Resposta

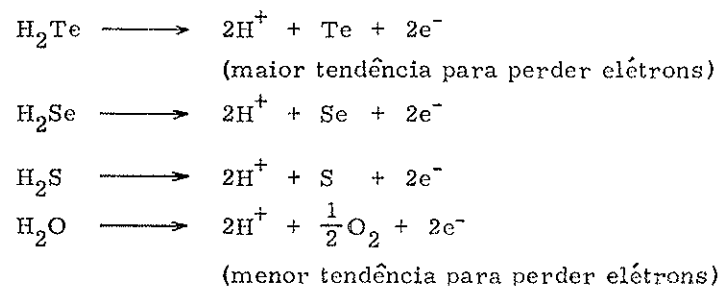
Pr. 5. O metal níquel reage com íons cúpricos, Cu^{+2} , mas não com íons zinco, Zn^{+2} ; o metal magnésio reage com Zn^{+2} . Nas duas reações formam-se íons com carga +2. Use estes dados para ampliar a tabela de reações da pág. 298.

Resposta

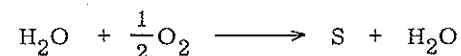
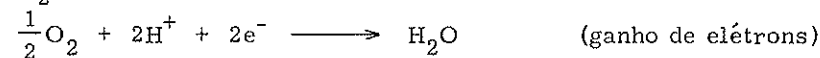
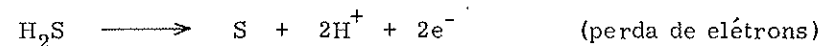
A tabela ampliada será



Pr. 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 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 .

Resposta

Por exemplo,

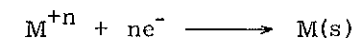


Assim, as reações acima mostram que H_2S tem maior tendência a perder elétrons do que H_2O . Por raciocínio semelhante coloca-se H_2Se acima de H_2S e H_2Te acima de H_2Se .

Pr. 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?

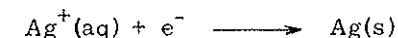
Resposta

Para obter um depósito de qualquer metal, os íons metálicos positivos devem ser transformados em átomos neutros.



Esta reação representa uma redução. Como a redução se processa no catodo, a colher deve ser o catodo.

Neste caso a redução catódica seria



Para determinar quantos moles de elétrons são necessários para reduzir 1,0 grama de Ag(s):

g Ag/massa atômica de Ag

$$1,0 \text{ g} / (108 \text{ g/mol}) = \frac{1,0}{108} \text{ mol de Ag}$$

$$\text{mol de Ag} \times \frac{\text{mol de } e^-}{\text{mol de Ag}}$$

$$\frac{1,0}{108} \times \frac{1}{1} = 0,0093 \text{ mol de elétrons}$$

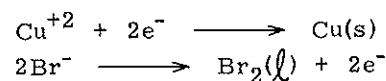
Pr. 8. A Fig. 12-5 mostra elétrons saindo de $\text{Cu}(\text{s})$ e indo para $\text{Ag}(\text{s})$. Verifica-se experimentalmente que as duas semi-células estão eletricamente neutras antes da corrente passar e assim permanecem enquanto a célula funciona. Explique isto.

Resposta

As semi-células permanecem neutras (igual número de cargas positivas e negativas) devido ao movimento dos íons. À medida que mais íons Cu^{+2} se formam, íons NO_3^- se dirigem para a semi-célula do cobre. Ao mesmo tempo, íons Ag^+ estão sendo removidos e por isso não há acúmulo de cargas positivas na semi-célula de prata.

Pr. 9. Na eletrólise do brometo cúprico aquoso, CuBr_2 , depositam-se 0,500 g de cobre em um dos eletrodos. Quantos gramas de bromo são formados no outro eletrodo? Escreva as semi-reações para o anodo e o catodo.

Resposta: 1,26 g de $\text{Br}_2(\ell)$.

Resposta

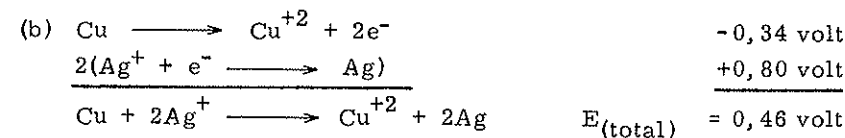
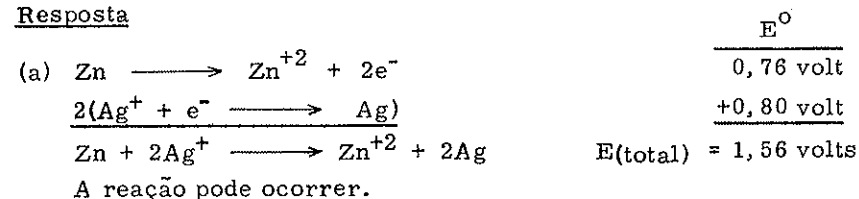
$$\begin{aligned} \text{ETAPA I: } 0,500 \text{ g de Cu} &= \frac{0,500 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} \\ &= 7,87 \times 10^{-3} \text{ mol/Cu} \end{aligned}$$

ETAPA II: Forma-se um mol de Br_2 para cada mol de Cu. Assim formar-se-á também $7,87 \times 10^{-3}$ mol de Br_2 .

$$\begin{aligned} \text{ETAPA III: } 7,87 \times 10^{-3} \text{ mol} &\text{ corresponde a } 7,87 \times 10^{-3} \\ \text{mol} \times 159,8 \text{ g/mol} &= 1,26 \text{ g de } \text{Br}_2(\ell). \end{aligned}$$

Pr. 10. Complete as equações abaixo, determine os potenciais das células correspondentes e decida se as reações podem ocorrer.

- (a) $\text{Zn} + \text{Ag}^+ \longrightarrow$
 (b) $\text{Cu} + \text{Ag}^+ \longrightarrow$
 (c) $\text{Sn} + \text{Fe}^{+2} \longrightarrow$
 (d) $\text{Hg} + \text{H}^+ \longrightarrow$

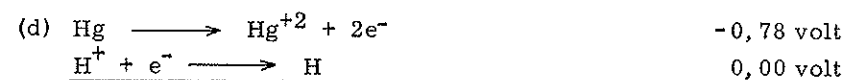
Resposta

A reação pode ocorrer.



$$E_{(\text{total})} = -0,30 \text{ volt}$$

A reação praticamente não pode ocorrer.



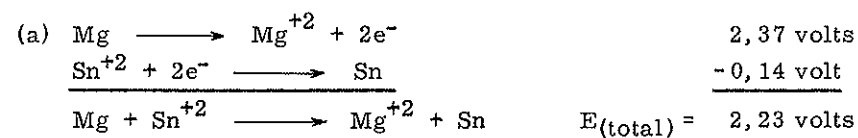
$$E_{(\text{total})} = -0,78 \text{ volt}$$

A reação praticamente não pode ocorrer.

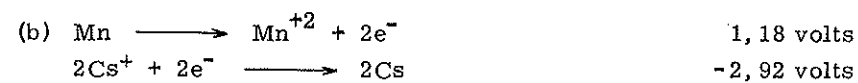
Pr. 11. Para cada uma das equações abaixo,

- (i) escreva as semi-reações;
 (ii) determine a reação total;
 (iii) verifique se a reação pode ocorrer e justifique sua previsão.

- (a) $\text{Mg(s)} + \text{Sn}^{+2} \longrightarrow$
 (b) $\text{Mn(s)} + \text{Cs}^+ \longrightarrow$
 (c) $\text{Cu(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 (d) $\text{Zn(s)} + \text{Fe}^{+2} \longrightarrow$
 (e) $\text{Fe(s)} + \text{Fe}^{+3} \longrightarrow$

Resposta

A reação pode ocorrer.



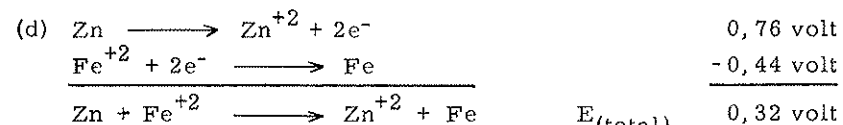
$$E_{(\text{total})} = -1,74 \text{ volts}$$

A reação praticamente não pode ocorrer.



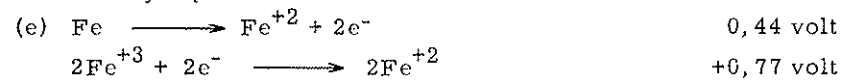
$$E_{(\text{total})} = 1,02 \text{ volts}$$

A reação pode ocorrer.



$$E_{(\text{total})} = 0,32 \text{ volt}$$

A reação pode ocorrer.



$$E_{(\text{total})} = 1,21 \text{ volts}$$

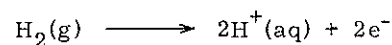
A reação pode ocorrer.

Pr. 12. A uma semi-célula padrão de hidrogênio, liga-se uma outra formada por uma barra de paládio mergulhada em solução 1 M de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. A voltagem da célula é 0,99 V e o eletrodo de platina da semi-célula de hidrogênio é o anodo. Determine E° para a reação

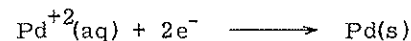


Resposta

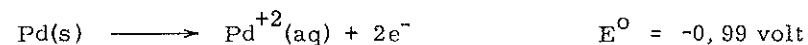
A oxidação ocorre no anodo, que é o eletrodo de hidrogênio. A reação anódica deve ser



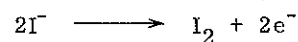
Os elétrons libertados devem ser usados no catodo, segundo a reação



Como a voltagem dada para a célula é 0,99 volt, temos

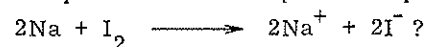


Pr. 13. Suponha que os químicos resolveram considerar zero o potencial da semi-célula



(a) Qual seria o valor de E° para $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$?

(b) De quanto variaria o potencial para a reação

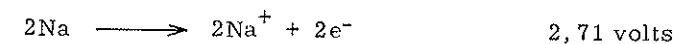


Resposta

(a) $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ seria 0,53 volt mais positivo ou seja, $E^\circ = 2,71 + 0,53 = 3,24$ volts. Todas as outras semi-células teriam seus valores de E° acrescidos de 0,53 volt.

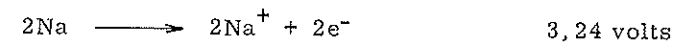
(b) Não haveria variação.

Sendo o potencial do hidrogênio = 0 volt:



$$\underline{\quad 3,24 \text{ volts} \quad}$$

Sendo o potencial do iodo = 0 volt:



$$\underline{\quad 3,24 \text{ volts} \quad}$$

Pr. 14. O que acontecerá se mergulharmos um pedaço de cobre em uma solução que contenha íons Cr^{+3} ? Explique usando valores de E° .

Resposta: Nada acontecerá.



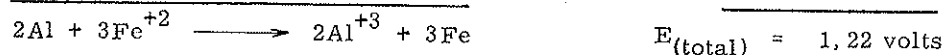
$$E_{(\text{total})} = -1,08 \text{ volts}$$

Praticamente não ocorre reação espontânea. Poderíamos usar a semi-reação $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$, mas esta tem um E° mais negativo (-0,52 volt), o que daria um valor -1,26 volts para a reação total.

Pr. 15. O que aconteceria se uma colher de alumínio fosse usada para agitar uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$? O que aconteceria se uma colher de ferro fosse usada para agitar uma solução de AlCl_3 ?

Resposta

A colher de alumínio se dissolveria.

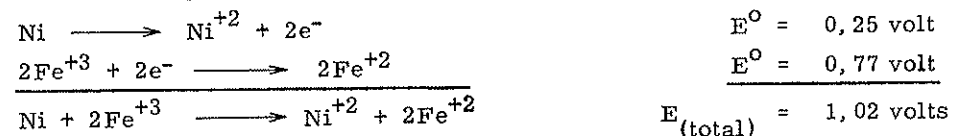


Nada aconteceria com a colher de ferro. A reação contrária não ocorre em extensão significativa.

Pr. 16. Pode uma solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 M ser guardada em um recipiente de níquel? Explique sua resposta.

Resposta

Não. O recipiente se dissolveria.

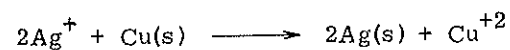


O valor de $E_{(\text{total})}$ é positivo, logo a reação de dissolução do níquel ocorre espontaneamente.

Pr. 17. Suponha que se acrescente água aos dois béqueres da Fig. 12-4, que contém sulfato de cobre. Que variação ocorrerá na voltagem de cada célula? Explique.

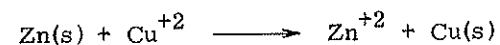
Resposta

Na célula da esquerda a reação que ocorre espontaneamente é



Uma diluição da solução de sulfato de cobre aumenta a tendência do Cu(s) perder elétrons e se dissolver. A voltagem tornar-se-á portanto maior.

Na célula da direita a reação espontânea é



A diluição do sulfato de cobre diminui a tendência do Cu^{+2} aceitar elétrons para formar cobre metálico. A voltagem diminuirá.

Pr. 18. Determine os números de oxidação do carbono nos compostos: monóxido de carbono, CO ; dióxido de carbono, CO_2 ; e diamante.

Resposta

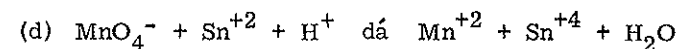
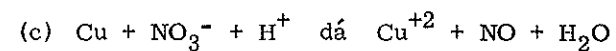
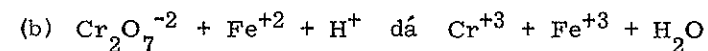
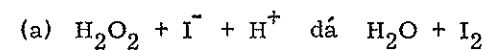
CO	$\text{O} = -2$	$\text{C} = +2$
CO_2	$\text{O} = -2$	$\text{C} = +4$
diamante		$\text{C} = 0$

Pr. 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 , $\text{Mg}_2\text{U}_2\text{O}_7$

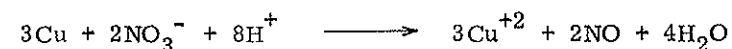
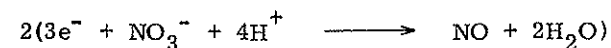
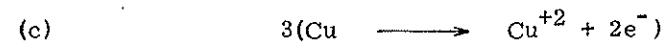
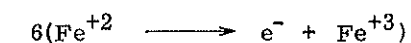
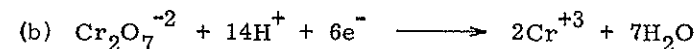
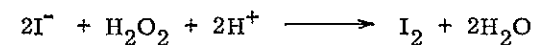
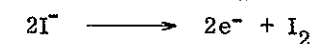
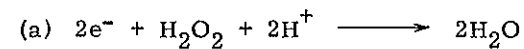
Resposta

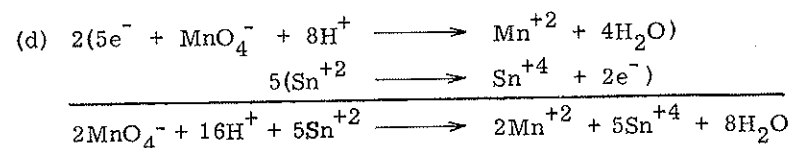
UO_3	$3\text{O} = -6$	$\text{U} = +6$
U_3O_8	$8\text{O} = -16$	$\text{U} = +\frac{16}{3}$
U_2O_5	$5\text{O} = -10$	$\text{U} = +5$
UO_2	$2\text{O} = -4$	$\text{U} = +4$
UO	$\text{O} = -2$	$\text{U} = +2$
K_2UO_4	$4\text{O} = -8$	$\text{U} = +6$
	$2\text{K} = +2$	
	-6	
$\text{Mg}_2\text{U}_2\text{O}_7$	$7\text{O} = -14$	$\text{U} = +5$
	$2\text{Mg} = +4$	
	-10	

Pr. 20. Usando semi-reações, dê uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações:



Resposta





Pr. 21. Usando os números de oxidação, dê uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações:

- (a) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ dá $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 + \text{SO}_2$
 (b) $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ dá $\text{NO} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$ dá $\text{Zn}^{+2} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (d) BrO^- dá $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^-$

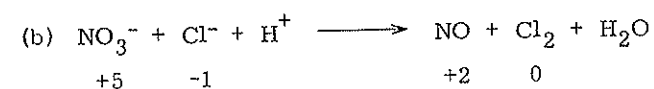
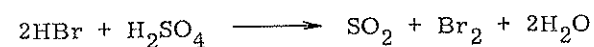
Resposta



Para o bromo: $-1 \xrightarrow{+1} 0$

Para o enxôfre: $+6 \xrightarrow{-2} +4$

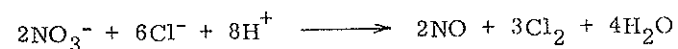
Para igualar as variações nos números de oxidação multiplique o bromo por 2 e o enxôfre por 1. Coloque êstes coeficientes na equação e complete o balanceamento:



Para o nitrogênio: $+5 \xrightarrow{-3} +2$

Para o cloro: $-1 \xrightarrow{+1} 0$

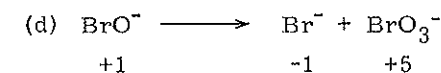
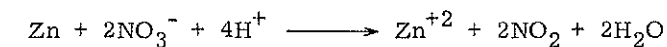
Para igualar as variações nos números de oxidação, multiplique o nitrogênio por 1 e o cloro por 3. Coloque êstes coeficientes na equação e complete o balanceamento:



Para o zinco: $0 \xrightarrow{+2} +2$

Para nitrogênio: $+5 \xrightarrow{-1} +4$

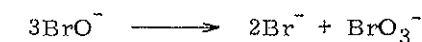
Para igualar as variações nos números de oxidação, multiplique o zinco por 1 e o nitrogênio por 2. Coloque êstes coeficientes na equação e complete o balanceamento:



Para o Br^+ passar a Br^- : $+1 \xrightarrow{-2} -1$

Para o Br^+ passar a Br^{+5} : $+1 \xrightarrow{+4} +5$

Para igualar as variações nos números de oxidação, dois íons Br^{+1} devem transformar-se em Br^{-1} para cada um que se transforma em Br^{+5} .



Pr. 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} .

Resposta



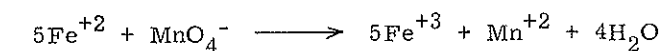
Para o ferro: $+2 \xrightarrow{+1} +3$

Para o manganês: $+7 \xrightarrow{-5} +2$

Para igualar as variações dos números de oxidação, multiplique o ferro por 5 e escreva



Acerte então o oxigênio



e depois o hidrogênio



Finalmente confira as cargas

$$8(+1) + 5(+2) + (-1) = 5(+3) + (+2)$$

$$+8 + 10 - 1 = +15 + 2$$

$$+17 = +17$$

Pr. 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.

Resposta

Se o número de oxidação do manganês no MnO_4^- é +2, devemos atribuir ao oxigênio um número de oxidação diferente do usual. Chamêmo-lo y.

$$\begin{array}{rcl} \left(\begin{array}{c} \text{n}^\circ \text{ oxid.} \\ \text{Mn} \end{array} \right) & + & \left(\begin{array}{c} 4 \text{ n}^\circ \text{ oxid.} \\ \text{O} \end{array} \right) & = & \left(\begin{array}{c} \text{carga do íon} \\ \text{MnO}_4^- \end{array} \right) \\ (+2) & + & 4(y) & = & -1 \\ & & 4y & = & -3 \\ & & y & = & -\frac{3}{4} \end{array}$$

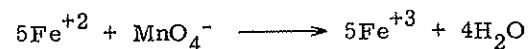
Desde que o número de oxidação do oxigênio no MnO_4^- é $-\frac{3}{4}$ e no H_2O é -2, houve uma diminuição de $\frac{5}{4}$ por átomo. Os quatro átomos de oxigênio do MnO_4^- variam no total de $4 \times \frac{5}{4} = 5$. Assim temos para o oxigênio:

$$-\frac{3}{4} \xrightarrow{-\frac{5}{4}} -2$$

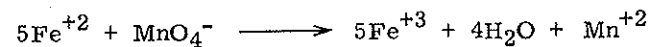
Para o ferro:

$$+2 \xrightarrow{+1} +3$$

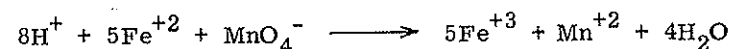
Para igualar as variações dos números de oxidação multiplique o oxigênio por 4 e o ferro por 5 e escreva



Acerte o manganês



e em seguida o hidrogênio



Esta é, evidentemente, a mesma equação do problema 22. O fato da equação correta ter sido obtida admitindo-se números de oxidação diferentes, mostra que esses números não correspondem a uma realidade física; isto é, não indicam a localização da carga nas partículas iônicas.

de $\text{NaCl}(\ell)$. O que faz a energia fornecida a essa reação?

Resposta

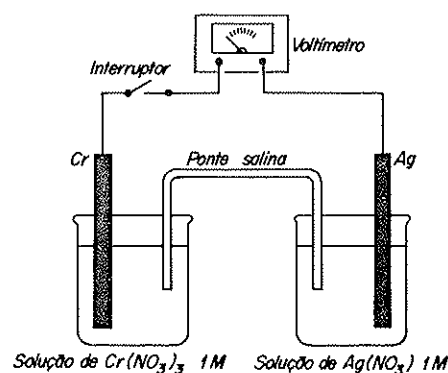
A energia fornecida é usada para remover elétrons do Cl^- e entregá-los ao Na^+ . No NaCl fundido, a quantidade de energia gasta para remover um elétron do Cl^- é maior do que a liberada quando Na^+ ganha um elétron.

Pr. 24. Para obter $\text{Na}(s)$ e $\text{Cl}_2(g)$, faz-se passar uma corrente elétrica através

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

As questões de 1 a 9 referem-se à seguinte experiência: Com o objetivo de montar uma célula, um estudante coloca uma lâmina de cromo num béquer contendo solução 1 M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Noutro béquer contendo solução 1 M de AgNO_3 , coloca uma lâmina de prata. Os eletrodos são ligados como se vê no diagrama do circuito. As soluções são unidas por uma ponte salina.



1. Quando o circuito é fechado, ocorre oxidação no eletrodo (Ag, Cr) _____.

Resposta: Cr.

2. Os elétrons fluem no circuito externo (fios e medidor) do eletrodo (Ag, Cr) _____ para (Ag, Cr) _____.

Resposta: Do eletrodo de Cr para Ag.

3. (a) O eletrodo (Ag, Cr) _____ é o catodo.
(b) Os íons positivos na solução migram em direção ao (catodo ou anodo) _____.

Resposta: (a) Ag.
(b) Catodo.

4. Após a célula operar algum tempo, qual eletrodo apresentará um acréscimo de massa? (Ag, Cr) _____.

Resposta: Ag.

5. Se um mol de elétrons passar pelo circuito, quantos moles de prata se formarão no eletrodo de Ag? Que alteração de massa sofrerá o eletrodo de Cr? (Ag, 107,9; Cr, 52,0)

Resposta

O eletrodo de prata será acrescido de 1 mol, o de Cr perderá 17,3 gramas.

6. Qual a voltagem máxima desta célula?

Resposta: 1,54 volts.

7. Quando o equilíbrio é atingido, a voltagem (a) aumenta até um valor máximo, (b) cai até zero, (c) não se altera.

Resposta: (b) Cai até zero.

8. Removendo-se a ponte salina, a voltagem (a) aumenta até um máximo, (b) cai até zero, (c) não se altera.

Resposta: (b) Cai até zero.

9. Adicionando-se 50 ml de solução 2 M de sulfeto de sódio, Na_2S , à semi-célula que contém íons Ag^+ a fim de precipitar Ag_2S , a voltagem (a) aumenta, (b) diminui, (c) permanece a mesma.

Resposta: (b) Diminui.

As questões de 10 a 12 referem-se às seguintes equações:

- (a) $\text{K(s)} + \text{H}_2\text{O (destilada)}$
- (b) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
- (c) $\text{Cu(s)} + \text{Ni}^{+2}(\text{aq})$ [lembre-se de que Cu se transforma em $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$]
- (d) $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ em solução ácida, H^+ , para formar $\text{Mn}^{+2}(\text{aq})$ e $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.

10. Escreva as reações completas de (a) a (d).

Resposta

- (a) $\text{K(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- (b) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l})$
- (c) $\text{Cu(s)} + \text{Ni}^{+2}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + \text{Ni(s)}$
- (d) $2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{+2}(\text{aq}) + 5\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$

11. Calcule o E^0 das reações completas.

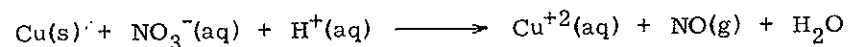
Resposta

- (a) 2,09 volts; (b) 0,30 volt; (c) -0,59 volt; (d) 1,35 volts.

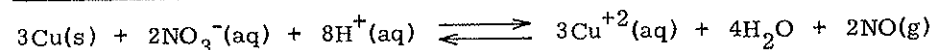
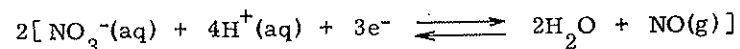
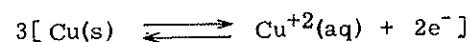
12. Qual das reações, se houver, não ocorre espontaneamente?

Resposta: (c),

13. Escreva a equação balanceada para a seguinte reação redox, usando o método de semi-reações.



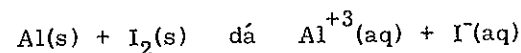
Resposta



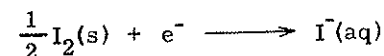
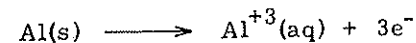
14. Qual o agente oxidante da questão 13?

Resposta: NO_3^- .

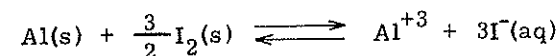
15. Utilize o método de semi-reações para balancear a equação



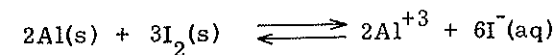
Resposta



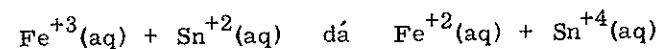
Devem se formar três íons iodeto para cada átomo de alumínio:



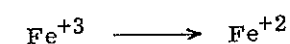
ou



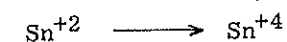
16. Utilize o método dos números de oxidação para balancear a equação



Resposta

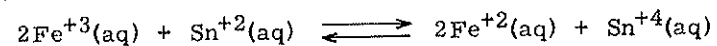


(variação do nº de oxidação = -1)

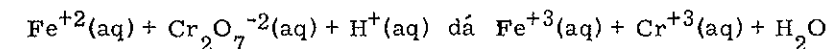


(variação do nº de oxidação = +2)

Logo, dois Fe^{+3} devem ser reduzidos para cada Sn^{+2} que é oxidado:



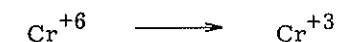
17. Balanceie a equação abaixo, usando o método dos números de oxidação.



Resposta

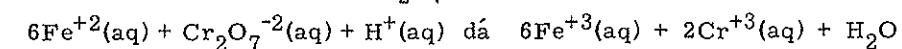


(variação do nº de oxidação = +1)

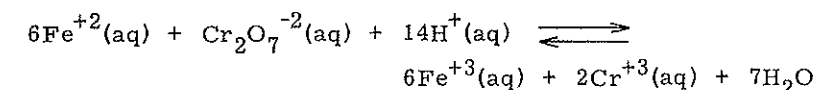


(variação do nº de oxidação = -3)

Logo, três Fe^{+2} devem ser oxidados para cada Cr^{+6} que é reduzido. Note que há dois Cr^{+6} em cada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$.



Balanceando o hidrogênio e o oxigênio, temos:

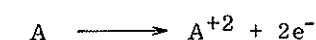
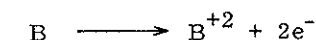
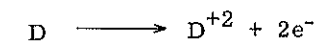
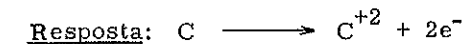
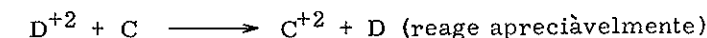
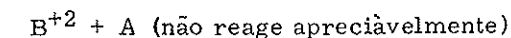
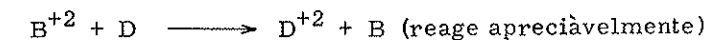


18. Escolha entre os compostos abaixo, aquele que apresenta o cloro com número de oxidação +5.

- (1) HClO_4
- (2) HClO_3
- (3) HClO_2
- (4) HClO
- (5) HCl

Resposta: (2).

19. Quatro elementos hipotéticos A, B, C e D formam em solução aquosa os íons A^{+2} , B^{+2} , C^{+2} e D^{+2} . As seguintes informações relacionam-se a algumas reações que podem ou não ocorrer. Use esses dados para ordenar os pares metal-íon, começando com a semi-reação de oxidação que tem a maior tendência em perder elétrons.



20. Qual dos oxidantes abaixo é capaz de oxidar I^- a I_2 mas não Br^- a Br_2 ?

- (1) Fe^{+3} a Fe^{+2}
- (2) Fe^{+2} a Fe
- (3) Sn^{+2} a Sn
- (4) MnO_4^- a Mn^{+2}
- (5) Na^+ a Na

Resposta: (1).

21. Usando "F" e "V" indique se as proposições abaixo são falsas ou verdadeiras.

- (a) Ferro metálico pode reduzir Fe^{+3} a Fe^{+2} .
- (b) Cobre metálico pode se dissolver no ácido nítrico, libertando H_2 gasoso.
- (c) Oxigênio em ar úmido pode oxidar Fe^{+2} a Fe^{+3} .
- (d) Níquel pode reduzir Sn^{+2} a Sn , mas não reduz Co^{+2} a Co .

Resposta: (a) V.
(b) F.
(c) V.
(d) V.

CAPÍTULO 13

CÁLCULOS QUÍMICOS

Este capítulo pode ser utilizado para resumir grande parte do que foi visto em relação aos problemas. Considerando que boa parte deles está ligada ao trabalho experimental realizado pelo aluno, este tratamento dá grande ênfase à filosofia do CHEM Study, um método que salienta o aspecto experimental da ciência.

OBJETIVO

Este capítulo considera os aspectos mais quantitativos da química. Pode ser usado para acentuar a utilidade do mol como uma quantidade química fundamental. É interessante lembrar que o mol é tão importante para o químico como a dúzia o é para o avicultor. O desenvolvimento de processos mecânicos como rotina para a resolução de problemas poderá atrair os estudantes menos ambiciosos, mas em compensação acresceita muito pouco à compreensão real da química e deve portanto ser evitado.

Os objetivos específicos são os seguintes:

1. Ilustrar mais quantitativamente o significado exato de uma equação química.
2. Ilustrar a aplicação do conceito de mol como um princípio unificador para a resolução de tipos diferentes de problemas relacionados à estequiometria.
3. Ilustrar a manipulação de unidades em problemas químicos (isto é, análise dimensional).

RESUMO

1. Apresentação de uma abordagem em três etapas para a resolução de problemas (13-1). Trata-se do método do mol.
2. A fabricação do ácido sulfúrico e algumas de suas reações são usadas para mostrar a seqüência do raciocínio. A seção 13-2 apresenta as equações básicas para a produção de H_2SO_4 .
3. Em cada uma das seções seguintes é apresentado um problema específico (relacionado ao H_2SO_4) e solucionado de acordo com as três etapas apresentadas na Seq. 13-1.

Cálculos de Massa-Massa (13-2.1)

Cálculos de Massa-Volume de Gás (13-2.2)

Cálculos de Volume-Volume de Gás (13-2.3)

Cálculos de Massa-Volume de Líquido (13.2.4)

Cálculos de Volume-Volume de Líquido (13-2.5)

CONCEITOS NOVOS

Não são apresentados conceitos realmente novos, mas é dada grande ênfase ao seguinte:

1. A utilidade do mol na resolução de muitos tipos de problemas químicos quantitativos.
2. A manipulação de unidades na resolução de problemas.
3. Balanceamento de equações.

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Trabalho de classe		Problemas			Tópicos
	Aula	Ex. Fáceis	Médios	Diffíceis		
S 13-1/13-2.1 (págs. 311-313)	1	Método do mol	1	1, 2, 3*	4, 5	Método do Mol em Problemas de Massas
Exp. 22** (Parte I)	2	Ex. 22 (Parte I)				Previsão do Comportamento de Reações
S 13-2.2/13-2.5 (págs. 313-317)	3	Problemas	2, 3	7-9 13, 14	10-12 15-18, 21	Problemas sobre Volumes
Ex. 23	4	Exp. 23				Titulação
	5	Exp. 23				
Revisão	6	Problemas				
	7	Testes sobre Capítulos 11-13				

* Os problemas com um traço abaixo do número têm a resposta dada no Livro-Texto.

** A parte II é optativa e requer mais uma aula. As experiências 22 e 23 requerem o preparo de muitas soluções.

DESENVOLVIMENTO

Freqüentemente os estudantes consideram a estequiometria difícil e queixam-se de dificuldades com a matemática. Em tais casos, você deve descobrir se a dificuldade é oriunda de deficiências reais em aritmética ou de uma falta de familiaridade com unidades químicas. Geralmente os estudantes são capazes de resolver problemas aritméticos desde que conheçam as unidades. Se fôr o caso, será bastante útil mostrar a analogia entre o mol e a dúzia. A dúzia tem 12 unidades e o mol $6,02 \times 10^{23}$ unidades. Os números envolvidos diferem muito, mas as idéias básicas da utilização são as mesmas.

O valor dêste capítulo será maior se você relacionar os problemas com determinadas experiências já conhecidas do estudante. Algumas correlações específicas são:

Problema	Experiência relacionada
1	7
3	14a
10	14a
12	9
21	10

Convém notar que não mencionamos o "método de proporção". Ele não deve ser usado. O método do mol, empregado no Livro-Texto, é consistente com o que o estudante já conhece a respeito de equações, não exige nova terminologia e é eficaz numa ampla escala de tipos de problema. Isto não quer dizer que as "proporções" não dêem a resposta correta, mas elas contornam a compreensão, que é a meta real de estequiometria.

Se os algarismos significativos criarem dificuldades, sugira uma revisão do Apêndice 4, Vol. I do livro do aluno. Convém lembrar, também, que o número de moles em reação (tirado de uma equação) é um número exato. Este número tem tantos algarismos significativos quantos forem necessários e certamente não devem limitar a precisão da resposta final.

Caso você apresente problemas tirados de outras fontes, esteja atento ante afirmações como "um litro de ..." ou "100 gramas de ...". A rigor, êstes números têm apenas um algarismo significativo. Nós procuramos evitar tais construções.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Nenhum.

EXPERIÊNCIA 22 - REAÇÕES ENTRE ÍONS EM SOLUÇÃO

OBJETIVO. Servir de sumário para o que foi visto nos Capítulos sobre equilíbrios de solubilidade, reações de oxidação-redução e, em escala mais limitada, reações ácido-base. Proporciona também uma exercitação na previsão de resultados de reações, verificação desses resultados e sua interpretação.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Acentue o fator previsão, fazendo com que os estudantes cheguem ao laboratório com as equações antecipadamente escritas. Se tiverem dúvidas, sugira que anotem as espécies presentes na solução e consultem a tabela de valores E^0 e as de solubilidade, procurando assim possíveis reações de oxidação-redução e formação de precipitados. Encoraje-os a fazerem sózinhas este trabalho (Veja Sugestão 4).

OCASIÃO OPORTUNA. Planeje esta experiência após a Seção 12-2.2 do Capítulo 12 ou entre os Capítulos 12 e 13. Pode também ser dada durante o Capítulo 13.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU PAR). As soluções devem ser fornecidas em frascos conta-gotas. Assegure-se de que haja um número suficiente de conjuntos.

Soluções: Os volumes indicados são para 30 estudantes; veja Sugestões 1 e 2.

PARTE I

200 ml de nitrato de magnésio 0,1 M [25,6 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /litro]	100 ml de ácido clorídrico 1,0 M (85,5 ml reagente conc./litro)
100 ml de hidróxido de sódio 0,1 M (4 g/litro)	100 ml de iodeto de potássio 0,1 M (16,6 g/litro)
100 ml de sulfato de sódio 0,1 M (14,2 g anidro/litro)	200 ml de cloreto férrico 0,1 M (27 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ /litro)
200 ml de hidróxido de bário 0,1 M (saturado) [19 g $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ /litro ou 32 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ /litro]	100 ml de brometo de potássio 0,1 M (12 g/litro)
100 ml de ácido sulfúrico 0,1 M (5,6 ml reagente conc./litro)	100 ml de sulfato ferroso 0,1 M, acidificado (27,8 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ / litro de H_2SO_4 0,01 M)
2 ml de ácido sulfúrico 6 M (334 ml reagente conc./litro)	200 ml de sulfato de zinco 0,1 M (29 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ /litro)
100 ml de dicromato de potássio 0,1 M (29,4 g/litro)	100 ml de carbonato de amônio 0,1 M (10 g/litro)
100 ml de sulfito de sódio 0,1 M (recentemente preparado) (12,6 g anidro/litro)	60 ml tetracloreto de carbono
100 ml de permanganato de potássio 0,05 M (8 g/litro)	2 ou mais tubos de ensaio de 13 x 100 mm
100 ml de M permanganato de potás- sio 0,01 M (1,6 g/litro)	2 rólhas (de borracha ou de cortiça, para os tubos acima)

PARTE II (Optativa)

200 ml de sulfato de cromo 0,1 M (60 g de $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ comer- cial/litro)	100 ml de nitrato de chumbo 0,1 M (33 g/litro)
10 ml de ácido sulfúrico 6 M (334 ml reagente conc./litro), também usado na Parte I	100 ml de cloreto de sódio 1,0 M (58,5 g/litro)
400 ml de peróxido de hidrogênio 3% (ver Sugestão 3)	100 ml de iodeto de potássio 0,1 M (16,6 g/litro), também usado na Parte I
10 ml de hidróxido de sódio 6 M (240 g/litro)	100 ml de sulfeto de sódio 0,1 M (7,8 g/litro ou 24 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ /litro)
200 ml de dicromato de potássio 0,1 M (29,4 g/litro), também usado na Parte I	

DURAÇÃO A Parte I pode ser completada em um período de 45-50 minutos. Supõe-se que as previsões sejam feitas antes da aula. A Parte II é opcional e exige um período suplementar. A experiência pode ser interrompida após cada um dos itens assinalados com uma letra. (Veja Sugestão 2).

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório. Evite exalações ao trabalhar com CCl_4 .

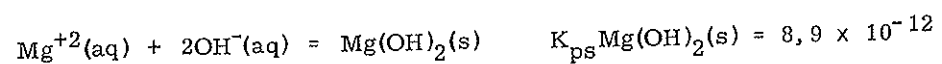
SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

- É essencial que as soluções estejam à mão. Será útil ter à disposição pequenas bandejas de alumínio ou caixas de papelão (de aproximadamente 15 x 25 cm) facilitando assim o agrupamento dos reagentes de algumas etapas [por exemplo, (a), (b) e (c)]. A fim de ganhar tempo, você pode instruir os alunos no sentido de iniciarem a experiência em pontos diferentes. Existem agrupamentos naturais: (a) (b) e (c); (d), (e) e (f); (g) e (h); (i) e (j).
- Outra maneira de organizar a experiência é deixar os estudantes trabalharem em algumas das previsões, discutí-las em classe e depois testá-las em vários períodos de 15-20 minutos. Desta forma, não há necessidade de utilizar todos os reagentes ao mesmo tempo. Obtém-se êxito com este procedimento quando se realiza a experiência concomitantemente com o Capítulo 13, porquanto permite ao professor dedicar mais tempo aos estudantes que requerem uma assistência extra nos cálculos.
- O peróxido de hidrogênio 30% (estabilizado) mantém-se bem e pode ser convenientemente diluído, desde que os recipientes de vidro estejam escrupulosamente limpos (lavados com detergente, H_2O , ácido diluído, e várias vezes com H_2O). Veja as precauções mencionadas à pág. 78, vol. I.
- As tabelas de E^0 usadas nas previsões são estritamente exatas somente para soluções 1 M. Como o efeito da concentração não é grande para estas reações, as tabelas proporcionam uma boa aproximação.
- Mencione que $H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

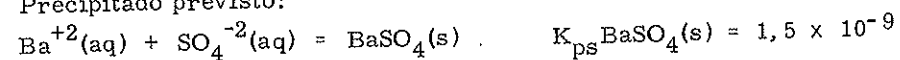
PARTE I

(a) Precipitado previsto:



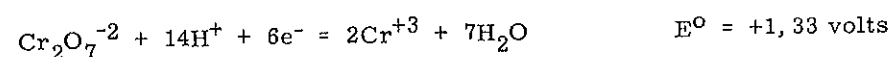
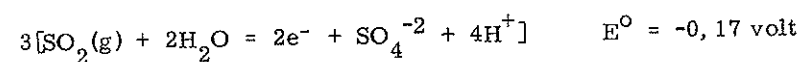
(b) Não é previsto precipitação. Tanto MgSO_4 como NaCl são bastante solúveis. O estudante poderá lembrar-se do baixo grau de solubilidade do BaSO_4 e do SrSO_4 , isto se estes compostos foram incluídos na Experiência 11, mas a solubilidade do MgSO_4 é muito maior.

(c) Precipitado previsto:

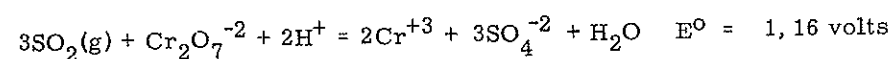


O estudante deve reconhecer que o equilíbrio $\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}$ também favorece os produtos desta reação.

(d) Oxi-redução prevista. É preciso lembrar o estudante sobre a reação II c na Exp. 12, onde $\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_3^{-2}(\text{aq})$ produziram $\text{SO}_2(\text{g})$.

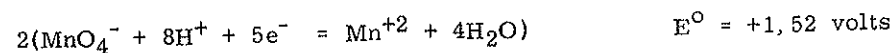
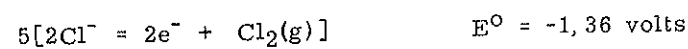


ou

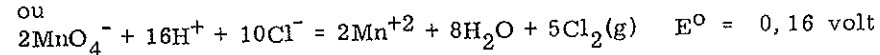


A cor muda de laranja para verde.

(e) Oxi-redução prevista:

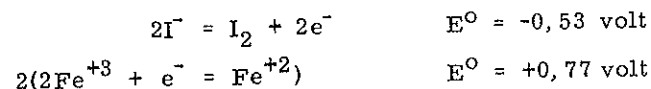


ou

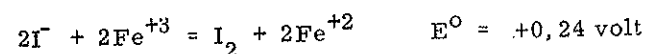


Na introdução, o estudante foi advertido de que as tabelas de E° não prevêem a velocidade da reação e foi-lhe recomendado fazer novas observações caso não percebesse reação de imediato. Esta, a princípio, parece não se processar, mas depois de 5 ou 10 minutos as dúvidas desaparecem ao se notar o cheiro de $\text{Cl}_2(\text{g})$ e o desaparecimento da cor rósea do MnO_4^{-} .

(f) Oxi-redução prevista:



ou



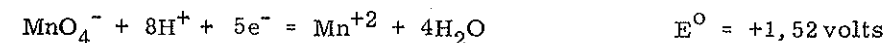
O iodo é marrom-amarelado e, portanto, sua cor não difere muito do Fe^{+3} . Mas ao ser acrescentado o CCl_4 , este extrai o I_2 e torna-se arroxeadado (o aluno sabe isto através da Exp. 20).

(g) Não foi prevista uma reação de oxi-redução:

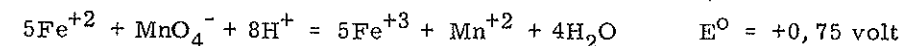


Como os reagentes são favorecidos, o aluno não observará modificação na cor da camada de CCl_4 .

(h) Oxi-redução prevista:

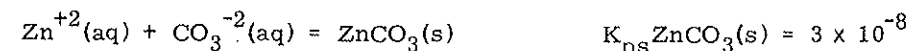


ou



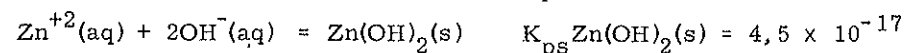
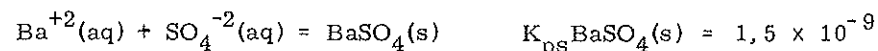
A solução muda de violeta (MnO_4^{-}) para amarelo acastanhado (Fe^{+3}).

(i) Precipitado previsto:



Embora este K_{ps} não seja dado no Livro-Texto, as tabelas de solubilidade levam a esta previsão.

(j) Precipitados previstos:



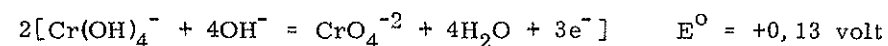
Embora o aluno conheça a primeira [reação (c)] pode falhar na previsão da segunda. Talvez seja difícil reconhecer a presença de um ou dois precipitados, embora muitos alunos percebam uma diferença entre a reação (c) e esta.

PARTE II (OPTATIVA)

Estas reações são mais complicadas que as da Parte I e são apresentadas com a recomendação de que o estudante primeiro as execute e depois procure uma explicação. A primeira estimativa para várias das sugeridas (supomos que exista um conhecimento suficiente quanto a solubilidade e tabelas de oxi-redução) será provavelmente incorreta, exigindo daí uma consideração mais cuidadosa. Os estudantes menos talentosos não serão capazes de tirar conclusões sobre algumas delas e até mesmo os mais aptos poderão precisar de auxílio. É uma boa oportunidade para comentar que a primeira previsão nem sempre é correta e que o resultado final deve ser obtido no laboratório.

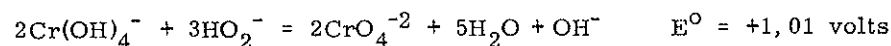
(k) Não há mudança de coloração.

(l) A cor muda de verde para amarelo.

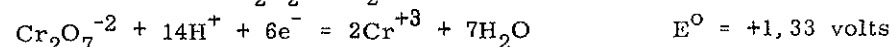
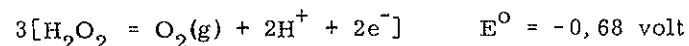




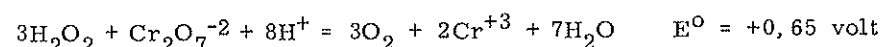
ou



(m) A cor muda de laranja para verde e ocorre um borbulhamento.

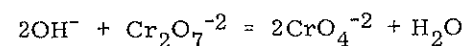


ou



Pode formar intermediariamente uma cor azul escuro devido a um peróxido de cromo(III), >Cr-O-O-Cr< , mudando logo para $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, verde.

(n) Não ocorre mudança de cor, exceto a alteração de alaranjado para amarelo indicada nas considerações. Segundo o que observou com a Exp. 19, o estudante deve lembrar-se da reação de equilíbrio

O Cr^{+6} não é reduzido em solução básica.

(o) Aparece um precipitado branco:

Como foi adicionado um excesso de Cl^- , o Pb^{+2} restante na solução é aproximadamente 4×10^{-6} M.

(p) Aparece um precipitado amarelo.

O Pb^{+2} restante da reação (e) foi suficiente para produzir uma quantidade apreciável de $\text{PbI}_2(\text{s})$, porquanto este tem um K_{ps} menor do que o $\text{PbCl}_2(\text{s})$.

(q) Aparece pequena quantidade de precipitado preto:

Ainda restavam suficientes íons Pb^{+2} para produzir uma pequena quantidade de $\text{PbS}(\text{s})$, porquanto o K_{ps} para este sal é menor que o K_{ps} para $\text{PbI}_2(\text{s})$.

Não foram propostas perguntas, mas espera-se que cada aluno escreva todas as equações. A extensão da Discussão Posterior dependerá do número de alunos que completarem a Parte II. Se este número for grande, será interessante discutir em classe estas reações.

EXPERIÊNCIA 23 - TITULAÇÃO QUANTITATIVAOBJETIVO. Dar ao aluno um certo conhecimento sobre titulação ácido-base, bem como uma experiência adicional em análise quantitativa.DISCUSSÃO PRELIMINAR. A introdução esclarece que a titulação não se limita a reações ácido-base, embora você deva acentuar isto. Mencione também que esta é uma técnica importante, freqüentemente usada na indústria bem como em pesquisas. É um exemplo de técnica quantitativa.

Demonstre como lavar uma bureta e mostre a necessidade de retirar o líquido pela extremidade. Para acentuar a eficácia de várias lavagens utilizando pequenos volumes de cada vez, em vez de uma única com um grande volume, apresente o seguinte problema. Suponha que após cada lavagem reste um mililitro na bureta. Que volume será necessário, em uma única etapa, para ter a eficiência de três de 9 ml cada? Dê a resposta ao fazer a discussão posterior da experiência — são necessários 999 ml, ou 1 litro. Cada alíquota de 9 ml dá uma diluição de 10/1, portanto, três dão uma diluição de 1000/1.

Esteja seguro da familiaridade dos alunos com a seção Cuidado com as Buretas e peça que revejam a Figura 9-3 do Guia de Laboratório, onde há indicação sobre o modo de ler corretamente o volume. Demonstre uma titulação e explique o que se pretende ao obter relações volumétricas de ácido para base dentro de 1-2%. Isto está descrito no Livro-Texto, pág. 432. (Se forem usadas buretas de 25 ml, as quantidades devem ser reduzidas à metade.)

OCASIÃO OPORTUNA. Determine esta experiência após a Seq. 13-2.5.EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU PAR)

2 buretas, ou 1 bureta e uma pipeta de 10 ml	75-100 ml de ácido padronizado (de preferência HCl 0,1 M) (veja Sugestão 1).
1 suporte	100-150 ml base desconhecida (preferivelmente entre 0,1 M e 0,2 M) (veja Sugestão 2)
2 presilhas simples, ou 1 dupla	algumas gotas de solução de fenolftaleína (1 g/100 ml de etanol 50%)
2 béquers de 250 ml (ou um de 400 ml e outro de 250 ml)	1-2 g de ácidos sólidos desconhecidos (veja Sugestão 4)
1 Erlenmeyer de 250 ml	
1 frasco lavador com água destilada (veja Sugestão 3)	
detergente e escovas para buretas	

DURAÇÃO. O aluno provavelmente precisará de dois períodos de 45-50 minutos. Um ponto de interrupção conveniente encontra-se após a Parte I.PRECAUÇÕES. As buretas quebram-se com facilidade. Tome muito cuidado ao lavá-las e assegure-se de que as presilhas estejam bem firmes.SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. O ácido padrão 0,1 M deve ser preparado em grande quantidade a fim de ag

segurar uniformidade. Meça com cuidado 85,5 ml de HCl concentrado, 11,7 M (retirado de um frasco recentemente aberto). Transfira para um balão volumétrico de 1 litro e complete o volume com H₂O destilada. Despeje em um recipiente grande a acrescentar mais 9 litros de água destilada. O ácido diluído desta forma não precisa ser padronizado. Bujões de 12 litros são bastante adequados para misturar e guardar este grande volume.

2. A solução de NaOH a ser padronizada deve ser preparada em diversas concentrações diferentes, de forma que os alunos não recebam todos a mesma concentração. Prepare 8 litros de NaOH a 0,2 M (64 gramas/8 litros). Separe 2 litros para serem usados diretamente e dilua o restante da seguinte maneira:

A 1800 ml de NaOH 0,2 M acrescente 200 ml de água destilada para obter 0,18 M.

A 1600 ml de NaOH 0,2 M acrescente 400 ml de água destilada para obter 0,16 M.

A 1400 ml de NaOH 0,2 M acrescente 600 ml de água destilada para obter 0,14 M.

A 1200 ml de NaOH 0,2 M acrescente 800 ml de água destilada para obter 0,12 M.

Com estas diluições obtêm-se cinco soluções básicas, variando de 0,12 M a 0,2 M. Guarde-as em frascos de reagentes de 2 litros e assegure-se de que foram bem misturadas.

3. Se a água destilada for muito ácida devido ao CO₂, ferva-a para eliminar o gás dissolvido.
4. Ácidos sólidos adequados para uso como desconhecidos são:

Substância ácida	Gramas de ácido necessário para 50 ml de NaOH 0,12 M
hidrogeno-sulfato de potássio (KHSO ₄ , massa molecular = 136,2)	0,8
hidrogeno-tartarato de potássio (KHC ₄ H ₄ O ₆ , massa molecular = 188,2)	1,1
hidrogeno-ftalato de potássio (KHC ₈ H ₄ O ₄ , massa molecular = 204,2)	1,2
hidrogeno-oxalato de potássio KHC ₂ O ₄ , massa molecular = 128,1)	0,8

Os compostos de sódio correspondentes também podem ser usados. Os ácidos sólidos desconhecidos devem ser preparados antecipadamente, colocando-se 1 a 2 gramas do ácido em um pequeno frasco de plástico ou em um tubo de ensaio pequeno. O aluno deve usar uma amostra de 0,5 a 1,0 grama. Dessa forma, mesmo com a base mais diluída, provavelmente não gastará mais de 50 ml em sua titulação. É possível que o hidrogeno-tartarato de potássio somente se dissolva enquanto está sendo consumido durante a titulação. Avise os alunos a este respeito, a fim de não perderem tempo tentando dissolvê-lo.

5. (Para a Parte III - Titulação Optativa). É difícil, se não impossível, preparar todas as substâncias ácidas ou básicas que os alunos possam trazer de

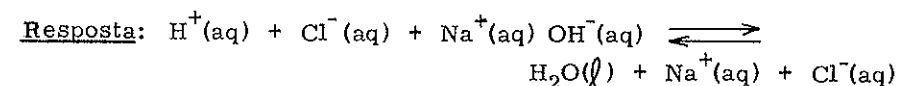
casa. A fenolftaleína, dentro de um erro relativamente pequeno, será adequada para quase todas as substâncias indicadas. Empregue o alaranjado de metila como indicador ao titular NH₃(aq) com HCl. Os alunos precisarão de ajuda a fim de diluírem adequadamente as substâncias a serem tituladas.

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: $10 \text{ ml} \times \frac{0,1 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} = 0,001 \text{ mol}$

2. A partir da equação da reação, quantos moles de base são usados por mol de ácido na Parte I?



É usado um mol de base por mol de ácido.

3. Usando a relação da pergunta 2, calcule o número de moles de base usado.

Resposta: É usado 0,001 mol de base.

4. Calcule a molaridade da base.

Exemplo: $\text{Molaridade} = \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \frac{0,001 \text{ mol}}{8 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{litro}} = 0,125 \text{ M}$

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.

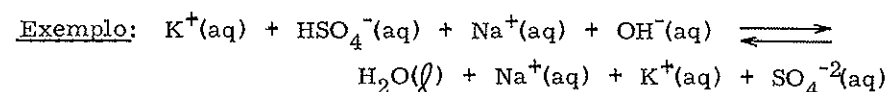
Exemplo: Foram usados 40 ml de base 0,125 M para titular 0,68 grama de ácido desconhecido.

$$40 \text{ ml} \times \frac{0,125 \text{ mol/litro}}{1000 \text{ ml/litro}} = 0,005 \text{ mol de base usada}$$

Desde que 0,68 grama de ácido sólido reagiu com 0,005 mol de base, então

$$\frac{0,68 \text{ grama}}{0,005 \text{ mol}} = \frac{136 \text{ gramas de ácido}}{\text{mol de base}}$$

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.



A massa molecular de KHSO₄ é 136,2 gramas. Desde que um mol de base reage com um mol de ácido, 136,2 gramas do ácido reagirão com um mol de base.

7. Determine o erro percentual, tomando como valor aceito o calculado na pergunta 6 (veja o Apêndice 4, no Vol. I).

Exemplo:

$$\% \text{ erro} = \frac{136,2 - 136}{136,2} \times 100 = 0,15\%$$

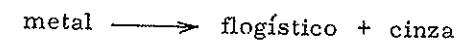
DISCUSSÃO POSTERIOR. Recolha os resultados da pergunta 7 e afixe-os no quadro-negro a fim de mostrar a precisão com que podem ser feitas tais titulações.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Este capítulo deve funcionar como uma revisão sumária de tipos de problemas já vistos pelo estudante. Tem dois objetivos: mostrar a eficácia do método do mol como um sistema único para todos os problemas e fixá-lo na mente do aluno a fim de que possa resolver facilmente problemas de estequiometria.

IMPORTÂNCIA DA OBSERVAÇÃO QUANTITATIVA

Visto que o Capítulo 13 considera certos aspectos do detalhe quantitativo, você poderá encontrar alguma resistência à sua aceitação por parte dos alunos. Ao fazer a apresentação da estequiometria química será útil ter em mente que a química moderna teve origem nas primeiras experiências quantitativas feitas por Lavoisier. Anteriormente à época deste cientista, a oxidação de um metal era assim designada



Foram necessários muitos postulados, abandonados há muito, para justificar tal proposta, mesmo em sentido qualitativo. Uma explicação convincente somente surgiu quando Lavoisier demonstrou quantitativamente que a soma das massas do metal e do oxigênio consumido era igual à massa do óxido formado. Mais adiante demonstrou que HgO podia ser decomposto produzindo gás e metal, de massa total igual a do HgO original. A química quantitativa é literalmente a base de toda a química.

Não se deve concluir do acima exposto que o conceito de mol na estequiometria tenha apenas um interesse histórico. Lembre o aluno de que as idéias expostas neste capítulo proporcionam uma base para a maior parte das análises quantitativas. Como estas de certo modo se relacionam com a caracterização de quase todos os novos compostos, podemos afirmar corretamente que conceitos do tipo apresentado neste capítulo são fundamentais para toda a química sintética moderna. É portanto uma revisão destinada a estabelecer firmemente estas importantes idéias. É mais conveniente reunir os problemas em um único capítulo, onde a utilidade do mol e a análise dimensional podem ser acentuadas.

O MÉTODO DO MOL

Se você ainda não usou o método do mol poderá surpreender-se com a importância que lhe é dada. Examine os vários tipos de problemas e os conceitos que o aluno deve utilizar quando não é enfatizado o conceito do mol — massas que se combinam, massas equivalentes, equações de normalidade, regras de proporcionalidade. Os professores que já testaram o Chem Study chegaram à conclusão quase unânime que utilizando somente o método do mol, os alunos obtiveram uma compreensão muito mais ampla.

Para este método, o aluno precisa saber, no máximo, três itens:

- (a) Como balancear uma equação.
- (b) Como obter o número relativo de moles, partindo da equação balanceada.
- (c) Como calcular o número de moles de uma substância especificada.

Normalmente (a) e (b) são fáceis e nesta altura já não devem constituir dificuldade para o aluno. O item (c) é mais difícil, não em teoria, mas na prática, porque a

quantidade pode ser expressa de muitas maneiras. É nestes cálculos que o uso apropriado das unidades representa uma ajuda efetiva.

O MANUSEIO DE UNIDADES EM PROBLEMAS

Uma das dificuldades mais comuns encontradas pelos alunos na resolução de problemas de química é decidir quais as operações aritméticas a serem feitas a partir de um determinado conjunto de dados numéricos. A análise das unidades proporciona um dos melhores meios possíveis para a obtenção de uma resposta sistemática e adequada para este dilema. Embora você venha apresentando esta idéia em problemas esparsos, convém, nesta altura, rever todo o conceito de unidades e sua manipulação.

Tôdas as medidas físicas podem, basicamente, ser reduzidas a unidades de comprimento, massa, tempo e temperatura.* Em conseqüência, nossos diferentes sistemas de unidades são designados pela primeira letra do nome da unidade usada para comprimento, massa e tempo. Dessa forma, o sistema baseado no centímetro, grama e segundo é o c.g.s. Na Tabela 13-I encontram-se algumas unidades usadas em medidas físicas. Note que tôdas as medidas acima da linha contínua podem ser reduzidas a unidades fundamentais de comprimento-massa-tempo. Ao discutir as unidades químicas registradas abaixo dessa linha, introduzimos a partícula como uma unidade conceitual básica. O mol tem sido definido operacionalmente em termos de massa, mas uma definição em termos de partículas ($6,02 \times 10^{23}$) oferece uma série de vantagens pedagógicas e o resultado final é idêntico ao obtido na definição original.

Uma das maiores vantagens tiradas de uma representação sistemática de unidades em termos de quantidades de comprimento-massa-tempo é que a operação aritmética necessária para transformar uma quantidade medida segundo um conjunto de unidades em outro conjunto de unidades, está claramente indicada pelas dimensões da quantidade procurada. Por exemplo, suponhamos que temos a massa e o volume de uma amostra de laboratório. Qual operação aritmética transformará estes valores em densidade de amostra? Desde que a densidade tem unidades de g/cm^3 , é evidente que a massa medida deve ser dividida pelo volume medido, não o volume pela massa. Observe que as unidades acompanham todos os números usados.

Podemos multiplicar, dividir, somar, subtrair e cancelar unidades como se fôssem números. Por exemplo, se tivermos uma caixa retangular de volume 2000 cm^3 , qual é a área de sua parte superior se a altura for 10 cm ? A solução óbvia envolvendo unidades é a seguinte:

$$\frac{2000 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}} = 200 \text{ cm}^2$$

Note que cm^3 foi dividido por cm para dar cm^2 .

* Através da teoria cinética e das leis dos gases, mesmo a temperatura poderia ser tratada em termos de unidades de massa, comprimento e tempo, mas devido a sua natureza estatística, ela é melhor definida operacionalmente como uma unidade fundamental.

Tabela 13-I. Algumas Unidades Usadas no Estudo de Sistemas Físicos

Propriedade Física ou Quantidade	Nome da Unidade Usada para a Propriedade	Unidades Básicas c.g.s. Usadas para a Propriedade
comprimento	centímetro	cm
massa	grama	g
tempo	segundo	seg
volume	centímetro cúbico	cm^3
densidade	gramas por centímetro cúbico	g/cm^3
velocidade	centímetro por segundo	cm/seg
aceleração	razão entre mudança de velocidade e tempo	cm/seg^2
fôrça	dina	$g \times \text{cm}/\text{seg}^2$
energia-trabalho	erg = dina x cm	$g \times \text{cm}^2/\text{seg}^2$
energia	joule = 10^7 ergs	
energia	caloria = 4,18 joules	
mol	número de Avogadro de partículas	$6,02 \times 10^{23}$ partículas
massa molecular	gramas por mol	g de $6,02 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas
volume molar	centímetros cúbicos por mol	cm^3 de $6,02 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas

Eis alguns exemplos freqüentemente encontrados na resolução de problemas químicos:

$$\frac{g \text{ de reagente}}{g/\text{mol}} = g \times \frac{\text{mol}}{g}$$

= moles de reagente (massa-massa)

$$(\text{moles de produto}) \times \frac{\text{litros}}{\text{mol}}$$

= litros de produto (massa-vol. de gás)
(vol.-vol. de gás)

$$\frac{\text{ml}}{\text{ml/litro}} \times \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

= ml x $\frac{\text{litro}}{\text{ml}} \times \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \text{moles}$ (massa-vol. de líquido)

Êsses exemplos podem ser combinados e estendidos a problemas um tanto mais complexos. Ao discutirmos a teoria cinética fizemos muitas considerações sobre a energia cinética de uma partícula. Por definição, energia cinética é

$$\frac{1}{2} (\text{massa}) \times (\text{velocidade})^2$$

Se a massa for dada em gramas e a velocidade em cm/seg, a unidade da energia cinética será em ergs. (Veja Tabela 13-I.) Se desejarmos transformar em calorias uma energia dada em ergs, devemos aplicar convenientemente as unidades de conversão. Encontramos na tabela 10^7 ergs/joule e 4,18 joules/cal. Devemos somar, multiplicar, subtrair ou dividir êsses fatores? Submetendo nossas unidades a simples operações aritméticas, obtemos uma resposta inequívoca:

$$\text{ergs} \times \frac{\text{joules}}{10^7 \text{ ergs}} \times \frac{\text{calorias}}{4,18 \text{ joules}} = \text{calorias}$$

As unidades, na divisão e multiplicação, são tratadas como se fôsem frações numéricas. A fim de dividir uma fração, invertemos a mesma e prosseguimos como se estivessemos fazendo uma multiplicação. Use o exemplo acima para indicar esta rotina ao aluno.

Discutimos cuidadosamente a multiplicação e a divisão de unidades. É conveniente considerar rapidamente o problema de somar ou subtraí-las. Antes de realizarmos qualquer dessas operações, tôdas as quantidades devem ser expressas na mesma unidade. Por exemplo, sabemos que 100 graus centígrados mais 25 graus centígrados são 125 graus centígrados, mas 100 graus centígrados mais 25 graus Fahrenheit dão uma resposta sem sentido. As unidades da soma ou diferença são idênticas às unidades das quantidades originais.

As vezes, os alunos ficam perplexos diante de um problema em que, digamos, moles de H_2 são adicionados a moles de I_2 e moles de HI para obter os moles totais. Isso é fácil de compreender, pois enfatizamos que não se pode somar galinhas e vacas. Convém notar, portanto, que neste caso nossa unidade real é o mol ou um determinado número de partículas. Por exemplo, podemos verificar que na fachada de uma casa existem 3 metros de vidro, 3 metros de tijolos e 3 metros de madeira. Se somarmos as três quantidades, teremos uma largura total de 9 metros. Observe que estamos somando metros e não vidros, tijolos e madeiras. Uma combinação desses materiais daria uma miscelânea impossível, mas cuja unidade seria o metro. O mesmo processo é válido para o exemplo relativo a moles de HI, moles de I_2 e moles de H_2 . A unidade é o mol, e pode ser tratada como tal.

APLICAÇÃO DO RACIOCÍNIO

Uma verificação usada com freqüência por todo pesquisador ao orientar-se na procura de novos conhecimentos consiste na pergunta: "Esta resposta é razoável?" Inculta este hábito em seus alunos. Ele evita muitos erros flagrantes, além de ajudar a ter em mente uma imagem geral da natureza, porquanto "razoável" na realidade significa "comparado com o que se sabe sobre a natureza". Na verdade esta é a resposta a uma pergunta que geralmente os alunos fazem: "Como saber o que é razoável?" Eles devem usar suas observações, tanto de experiências como de outras fontes.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 13-1. Se o H_2SO_4 custa 22 dólares a tonelada, quantos moles poderão ser comprados por essa quantia?

Resposta

Se a massa de 1 mol é 98 g, 10^6 g (1 tonelada) corresponderão a

$$10^6 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{98 \text{ g}} = 10 \times 10^3 \text{ moles} = 1 \times 10^4 \text{ moles}$$

Ex. 13-2. A reação (19) é realizada a alta temperatura (cêrca de $500^\circ C$ no processo de contato). 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.

Resposta

A alta temperatura favorece os reagentes porque sua formação absorve calor e em parte contrabalança a mudança imposta. A temperatura é mantida alta provavelmente para atingir-se maior velocidade de reação.

Ex. 13-3. Comprove que a reação (23) é uma reação de oxi-redução e que a variação do número da oxidação do carbono é balanceada pela mudança do número da oxidação do enxôfre.

Resposta

Segundo as convenções dadas, o carbono como elemento tem um número de oxidação zero mas no CO_2 é +4. Por outro lado, o enxôfre é +6 no H_2SO_4 e +4 no SO_2 . A variação de +4 para o carbono é contrabalanceada por dois átomos de enxôfre, cada qual mudando em -2.

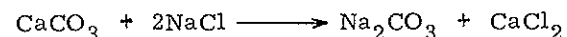
Nas respostas que se seguem enfatizamos o método do mol ao resolvermos cada problema, sempre seguindo as três etapas mencionadas na pág.312 do Livro-Texto. Em cada etapa demos primeiro a manipulação da unidade exigida e depois a equação numérica. Esta é uma técnica de ensino que permite usar o arranjo de unidades para mostrar como "deslindar" um problema.

Pr. 1. Na Experiência 7, a relação entre os moles de átomos de cobre consumidos e os moles de prata formados mudaria, se fôsse empregado o sulfato de prata, Ag_2SO_4 , em vez de nitrato de prata, $AgNO_3$? Explique.

Resposta

Não haveria modificação. Para transformar um mol de Ag^+ em $Ag(s)$ é preciso um mol de elétrons. Quanto ao cobre, cada mol de $Cu(s)$ que se transforma em Cu^{+2} libera dois moles de elétrons. O comportamento dos átomos ou íons depende de sua origem.

Pr. 2. 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?

Resposta

Este problema baseia-se no processo Solvay.

(a) ETAPA I

$$\frac{\text{g de CaCO}_3}{\text{g/mol}}$$

$$1,00 \times 10^3 / 100 = 10,0 \text{ moles de CaCO}_3$$

ETAPA II

$$(\text{moles de CaCO}_3) \left(\frac{\text{moles de NaCl}}{\text{mol de CaCO}_3} \right)$$

$$10,0 \times \frac{2}{1} = 20,0 \text{ moles de NaCl}$$

ETAPA III

$$\text{moles de NaCl} \times \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$20,0 \times 58,5 = 1,17 \times 10^3 \text{ g de NaCl}$$

Portanto, 1,17 kg de NaCl reagem com 1,00 kg de CaCO₃.

(b) ETAPA I

$$\text{moles de CaCO}_3 = 10,0 \text{ [já calculado na parte (a)]}$$

ETAPA II

$$\text{moles de Na}_2\text{CO}_3 = (\text{moles de CaCO}_3) \left(\frac{\text{moles de Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol de CaCO}_3} \right)$$

$$= 10,0 \times \frac{1}{1} = 10,0$$

ETAPA III

$$\text{gramas de Na}_2\text{CO}_3 = (\text{moles de Na}_2\text{CO}_3) (\text{g/mol})$$

$$= 10,0 \times 106$$

$$= 1,06 \times 10^3 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3$$

Portanto, 1,00 kg de CaCO₃ forma 1,06 kg de Na₂CO₃.

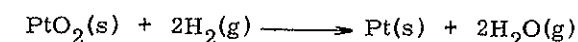
Pr. 3. Alguns catalisadores utilizados na fabricação da gasolina são de platina finamente dividida e incrustada num sólido inerte. Suponha que a platina seja formada pela reação, à alta temperatura, entre dióxido de platina, PtO₂, e hidrogênio gasoso, obtendo-se platina metálica e água.

- (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 H₂O.

Resposta

A equação balanceada é



- (a) Em PtO₂ o número de oxidação de Pt é +4.
 (b) Como H₂ é oxidado, é um agente redutor.

(c) ETAPA I $\frac{\text{grama de Pt}}{\text{g/mol}} = \text{moles de Pt}$

$$\frac{1,0}{2,0 \times 10^2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol de Pt}$$

ETAPA II A produção de $5,0 \times 10^{-3}$ mol de Pt requer $2 \times 5,0 \times 10^{-3}$ mol de H₂. Precisamos então de $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H₂.

ETAPA III $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H₂ pesa $(1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}) (2,02 \text{ g/mol})$

$$= 2,0 \times 10^{-2} \text{ g}$$

(d) Em (c) da ETAPA II verificamos a necessidade de $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H₂. $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H₂ forma $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H₂O.

(e) $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H₂O pesa $(1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}) (18,0 \text{ g/mol})$

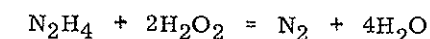
$$= 0,18 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Pr. 4. Hidrazina, N₂H₄, e peróxido de hidrogênio, H₂O₂, juntos formam combustível de foguetes. Os produtos são N₂ e H₂O. 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 H₂O₂.

Resposta

A equação é



ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{g de N}_2\text{H}_4 / \text{massa molecular de N}_2\text{H}_4 &= \text{moles de N}_2\text{H}_4 \\ 1,00 \times 10^3 / 32,1 &= 31,2 \text{ moles de N}_2\text{H}_4 \end{aligned}$$

ETAPA II

$$(\text{moles de N}_2\text{H}_4) \left(\frac{\text{moles de H}_2\text{O}_2}{\text{mol de N}_2\text{H}_4} \right) = \text{moles de H}_2\text{O}_2$$

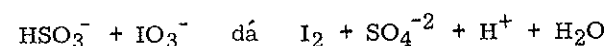
$$31,2 \times \frac{2}{1} = 62,4 \text{ moles de H}_2\text{O}_2$$

ETAPA III

$$(\text{moles de H}_2\text{O}_2) (\text{massa molecular de H}_2\text{O}_2) = \text{g de H}_2\text{O}_2$$

$$62,4 \times 34,0 = 2,12 \times 10^3 \text{ g de H}_2\text{O}_2$$

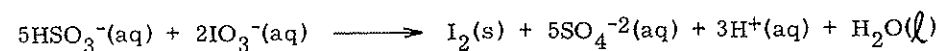
Pr. 5. Iôdo é obtido de iodatos de salitre do Chile pela reação:



- (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?

Resposta

A equação balanceada é



- (a) ETAPA I Foi dado 1,00 mol de HSO_3^- .

ETAPA II

$$(\text{moles de KHSO}_3) \left(\frac{\text{moles de IO}_3^-}{\text{mol de HSO}_3^-} \right) = \text{moles de IO}_3^-$$

$$1,00 \times \frac{2}{5} = 0,400 \text{ mol de IO}_3^-$$

$$0,400 \text{ mol de IO}_3^- \text{ é obtido de } 0,400 \text{ mol de NaIO}_3.$$

ETAPA III

$$\text{Massa de NaIO}_3 = (\text{mol de NaIO}_3) (\text{massa molecular de NaIO}_3)$$

$$= 0,400 \times 198 = 79,2 \text{ g de NaIO}_3$$

- (b) ETAPA I Foi dado 1,00 mol de KHSO_3 .

ETAPA II

$$(\text{moles de KHSO}_3) \left(\frac{\text{moles de I}_2}{\text{mol de KHSO}_3} \right) = \text{moles de I}_2$$

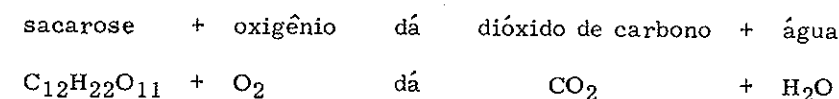
$$1,00 \times \frac{1}{5} = 0,200 \text{ mol de I}_2$$

ETAPA III

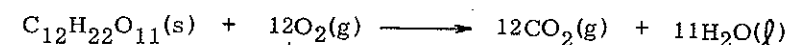
$$(\text{moles de I}_2) (\text{massa molecular de I}_2)$$

$$0,200 \times 254 = 50,8 \text{ g de I}_2 \text{ produzidos}$$

Pr. 6. As necessidades energéticas horárias 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?

Resposta

A equação balanceada é



ETAPA I

$$\text{g de sacarose} / \text{massa molecular de sacarose} = \text{moles de sacarose}$$

$$34 / 340 = 0,10 \text{ mol de sacarose}$$

ETAPA II

$$(\text{moles de sacarose}) \left(\frac{\text{moles de O}_2}{\text{mol de sacarose}} \right) = \text{moles de O}_2$$

$$0,10 \times \frac{12}{1} = 1,2 \text{ moles de O}_2$$

ETAPA III

$$(\text{moles de O}_2) (\text{massa molecular de O}_2) = \text{gramas de O}_2$$

$$1,2 \times 32 = 38 \text{ g de O}_2$$

Pr. 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)?

Resposta

(a) ETAPA I

$$\text{g de Cl}_2 / \text{massa molecular de Cl}_2 = \text{moles de Cl}_2$$

$$355 / 71,0 = 5,00 \text{ moles de Cl}_2$$

ETAPA II

$$(\text{moles de Cl}_2) \left(\frac{\text{moles de NaCl}}{\text{mol de Cl}_2} \right) = \text{moles de NaCl}$$

$$5,00 \times \frac{2}{1} = 10,0 \text{ moles de NaCl}$$

ETAPA III

$$(\text{moles de NaCl}) (\text{massa molecular de NaCl}) = \text{gramas de NaCl}$$

$$10,0 \times 58,5 = 585 \text{ g de NaCl necessários}$$

- (b) Para encontrar o volume ocupado a CNPT:

$$(\text{moles de Cl}_2) \left[\frac{\text{litros de Cl}_2(\text{CNPT})}{\text{mol de Cl}_2} \right] = \text{litros de Cl}_2(\text{CNPT})$$

$$5,00 \times \frac{22,4}{1} = 112 = 1,12 \times 10^2 \text{ litros}$$

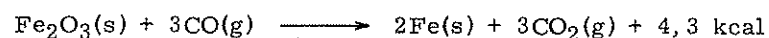
Pr. 8. Uma das reações que ocorrem na produção de ferro a partir de minério de ferro é a seguinte:



- (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 g de Fe?

Resposta

A equação balanceada é



(a) ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{moles de Fe}_2\text{O}_3 \text{ necessários} &= \frac{(\text{calor liberado})}{(\text{calor/mol de Fe}_2\text{O}_3)} \\ &= \frac{13 \text{ kcal}}{4,3 \text{ kcal/mol de Fe}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

$$\text{moles de Fe}_2\text{O}_3 \text{ necessários} = 3,0$$

ETAPA II

$$\begin{aligned} \text{moles de CO} &= (\text{moles de Fe}_2\text{O}_3) \left(\frac{\text{moles de CO}}{\text{mol de Fe}_2\text{O}_3} \right) \\ &= 3,0 \times \frac{3}{1} = 9,0 \text{ moles} \end{aligned}$$

ETAPA III

$$\begin{aligned} \text{massa de CO} &= (\text{moles})(\text{massa molecular}) \\ &= 9,0 \times 28 = 252 \text{ g} \\ &= 2,5 \times 10^2 \text{ g} \end{aligned}$$

(b) ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{moles de Fe} &= (\text{g de Fe}) (\text{massa molecular de Fe}) \\ 1,0 \times 10^3 / 56 &= 18 \text{ moles de Fe} \end{aligned}$$

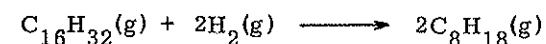
ETAPA II

$$\begin{aligned} \text{moles de CO} &= (\text{moles de Fe}) \left(\frac{\text{moles de CO}}{\text{mol de Fe}} \right) \\ &= 18 \times \frac{3}{2} = 27 \text{ moles} \end{aligned}$$

ETAPA III

$$\begin{aligned} \text{vol. de CO (CNPT)} &= (\text{moles de CO}) (\text{litros/mol}) \\ &= 27 \times 22,4 \\ \text{vol. de CO (CNPT)} &= 6,0 \times 10^2 \text{ litros} \end{aligned}$$

Pr. 9. Pode-se obter mais C₈H₁₈ (hidrocarboneto útil para a gasolina) a partir do petróleo, se ocorrer a reação seguinte:



- (a) Quantos gramas de C₈H₁₈ podem ser obtidos partindo de 224 litros de H₂

em condições normais de temperatura e pressão?

(b) Que condições de pressão favorecem a produção de $C_8H_{18}(g)$?

Resposta: (a) $1,14 \times 10^3$ g de C_8H_{18}

Resposta

(a) O composto C_8H_{18} é o octano.

ETAPA I

$$\frac{\text{litros de } H_2}{(\text{litros/mol})} = \text{moles de } H_2$$

$$\frac{224}{22,4} = 10,0 \text{ moles de } H_2 \text{ (CNPT)}$$

ETAPA II

$$(\text{moles de } H_2) \left(\frac{\text{moles de } C_8H_{18}}{\text{mol de } H_2} \right) = \text{moles de } C_8H_{18}$$

$$10,0 \times 1 = 10,0 \text{ moles de } C_8H_{18}$$

ETAPA III

$$(\text{moles de } C_8H_{18}) (\text{massa molecular de } C_8H_{18}) = \text{gramas de } C_8H_{18}$$

$$10,0 \times 114 = 1,14 \times 10^3 \text{ g de } C_8H_{18}$$

(b) Alta pressão e altas pressões parciais (concentrações) de $C_{16}H_{32}$ e H_2 favorecem a produção de C_8H_{18} .

Pr. 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 $O_2(g) + Cl^-(aq)$ (conforme na Experiência 14a)?

Resposta

A reação envolvida é



ETAPA I

$$\text{gramas/massa molecular} = \text{moles}$$

$$14,9 \text{ g de NaOCl} = 14,9/74,5$$

$$= 0,200 \text{ mol de NaOCl}$$

ETAPA II

$$(\text{mol de NaOCl}) \left(\frac{\text{moles de } O_2}{\text{mol de NaOCl}} \right) = \text{moles de } O_2$$

$$0,200 \times \frac{1}{2} = 0,100 \text{ mol de } O_2$$

ETAPA III

$$(\text{moles de } O_2) \left(\frac{\text{litros em CNPT}}{\text{mol}} \right)$$

$$0,100 \times 22,4 = 2,24 \text{ litros de } O_2 \text{ produzidos}$$

Pr. 11. Um composto encontrado no querosene (mistura de hidrocarbonetos) é o decano, $C_{10}H_{22}$. Um forno poderia queimar 1,0 kg de querosene por hora. Supondo que o querosene corresponde à fórmula $C_{10}H_{22}$, 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?

Resposta



(a) ETAPA I

$$\text{g de } C_{10}H_{22} / \text{massa molecular de } C_{10}H_{22} = \text{moles de } C_{10}H_{22}$$

$$(1,0 \times 10^3) / 142 = 7,0 \text{ moles de } C_{10}H_{22}$$

ETAPA II

$$(\text{moles de } C_{10}H_{22}) \left(\frac{\text{moles de } O_2}{\text{mol de } C_{10}H_{22}} \right) = \text{moles de } O_2$$

$$7,0 \times \frac{15,5}{1} = 108 \text{ moles de } O_2$$

ETAPA III Quantidade de oxigênio necessária para queimar 1,0 kg de $C_{10}H_{22}$:

$$(\text{moles de } O_2) \left[\frac{\text{litros (CNPT)}}{\text{mol}} \right]$$

$$108 \times 22,4 = 2420 \text{ litros}$$

$$= 2,4 \times 10^3 \text{ litros}$$

(b) ETAPA II

$$(\text{moles de } C_{10}H_{22}) \left(\frac{\text{moles de } CO_2}{\text{mol de } C_{10}H_{22}} \right) = \text{moles de } CO_2$$

$$7,0 \times \frac{10}{1} = 70 \text{ moles de } CO_2$$

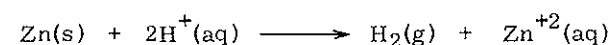
ETAPA III Quantidade de CO_2 produzida com 1,0 kg de $C_{10}H_{22}$:

$$(\text{moles de } CO_2) \left[\frac{\text{litros (CNPT)}}{\text{mol de } CO_2} \right]$$

$$70 \times \frac{22,4}{1} = 1570 \text{ litros}$$

$$= 1,6 \times 10^3 \text{ litros}$$

Pr. 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 $27^\circ C$ e pressão de 680 mm de Hg? Quantos gramas de zinco seriam necessários se fosse usado ácido sulfúrico?

Resposta

(a) ETAPA I

$$\text{moles de } H_2 = [\text{vol. de } H_2(\text{CNPT})] / [\text{litros por mol (CNPT)}]$$

$$11,2/22,4 = 0,500 \text{ mol de } H_2$$

ETAPA II

$$(\text{moles de } H_2) \left(\frac{\text{moles de } Zn}{\text{mol de } H_2} \right) = \text{moles de } Zn$$

$$0,500 \times \frac{1}{1} = 0,500 \text{ mol de } Zn$$

ETAPA III

$$(\text{moles de } Zn)(\text{massa molecular de } Zn) = \text{gramas de } Zn$$

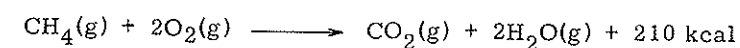
$$0,500 \times 65,4 = 32,7 \text{ g de } Zn$$

$$(b) (11,2 \text{ litros}) \left(\frac{27^\circ K + 273^\circ K}{273^\circ K} \right) \left(\frac{760 \text{ mm}}{680 \text{ mm}} \right)$$

$$= 13,8 \text{ litros nas novas condições}$$

(c) O mesmo que (a). Um mol de Zn dá um mol de H_2 , independentemente da fonte de H^+ .

Pr. 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 $-210 \text{ kcal/mol de } CH_4$. Suponha que o ar contém 20% de oxigênio.

Resposta

ETAPA I

$$\text{moles de } CH_4 = (\text{vol. de } CH_4) / (\text{litros por mol})$$

$$2,2/22,4 = 0,098 \text{ mol de } CH_4$$

ETAPA II (a)

$$(\text{moles de } CH_4) \left(\frac{\text{moles de } O_2}{\text{mol de } CH_4} \right) = \text{moles de } O_2$$

$$0,098 \times \frac{2}{1} = 0,196 \text{ mol}$$

ou

$$0,20 \text{ mol de } O_2$$

ETAPA II (b)

$$(\text{moles de } O_2) \left(\frac{\text{moles de ar}}{\text{mol de } O_2} \right) = \text{moles de ar}$$

$$0,20 \times \frac{5}{1} = 1,0 \text{ mol de ar}$$

ETAPA III

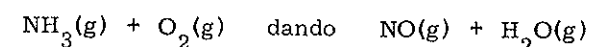
$$(\text{moles de ar}) \left[\frac{\text{litros (CNPT)}}{\text{mol}} \right]$$

$$1,0 \times 22,4 = 22,4 \text{ litros}$$

ou

$$22 \text{ litros}$$

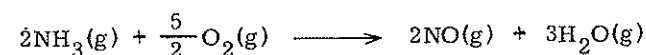
Lembre-se simplesmente da Hipótese de Avogadro e observe na equação que um litro de CH_4 exige 2 litros de O_2 . Neste problema, os 4,4 litros de O_2 necessários corresponderiam a $5 \times 4,4 = 22$ litros de ar.

Pr. 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 O₂ (CNPT).

Resposta

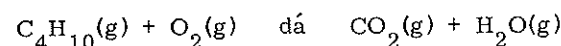


Quando os gases reagentes estão à mesma temperatura e pressão, a relação entre os volumes é igual à relação entre os moles (Hipótese de Avogadro).

$$\left(\frac{\text{volume de O}_2}{\text{necessário}} \right) = \left(\frac{\text{volume de NH}_3}{\text{consumido}} \right) \left(\frac{\text{moles de O}_2}{\text{mol de NH}_3} \right)$$

$$\text{vol. de O}_2 = 4,48 \text{ litros} \times \frac{2,5}{2} = 5,60 \text{ litros}$$

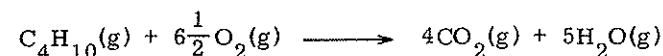
Pr. 15. A seguinte reação é realizada com todos os volumes dos gases à mesma pressão e temperatura:



- (a) Quantos litros de oxigênio são necessários para produzir 2,0 litros de CO₂?
 (b) Se forem usados 15 litros de oxigênio, quantos litros de butano, C₄H₁₀, serão queimados?
 (c) Se se misturarem 8,0 litros de oxigênio e 8,0 litros de butano, quantos litros de CO₂ serão produzidos (supondo a reação completa)?

Resposta: (a) 3,2 litros de O₂.

Resposta



Quando os gases reagentes estão à mesma temperatura e pressão, a relação entre os volumes é igual à relação entre os moles (Hipótese de Avogadro).

$$(a) \left(\frac{\text{volume de O}_2}{\text{consumido}} \right) = \left(\frac{\text{volume de CO}_2}{\text{produzido}} \right) \left(\frac{\text{moles de O}_2}{\text{mol de CO}_2} \right)$$

$$\text{vol. de O}_2 = 2,0 \text{ litros} \times \frac{6,5}{4,0} = 3,2 \text{ litros}$$

$$(b) \left(\frac{\text{volume de C}_4\text{H}_{10}}{\text{queimado}} \right) = \left(\frac{\text{volume de O}_2}{\text{consumido}} \right) \left(\frac{\text{moles de C}_4\text{H}_{10}}{\text{mol de O}_2} \right)$$

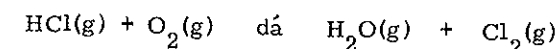
$$\text{vol. de C}_4\text{H}_{10} = 15 \text{ litros} \times \frac{1}{6,5} = 2,3 \text{ litros}$$

- (c) Como inicialmente estão presentes números iguais de moles de C₄H₁₀ e O₂ e como um mol de C₄H₁₀ reage com 6,5 moles de O₂, o C₄H₁₀ está em excesso. A reação continuará até consumir o oxigênio.

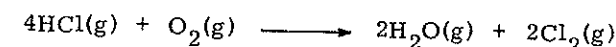
$$\left(\frac{\text{volume de CO}_2}{\text{produzido}} \right) = \left(\frac{\text{volume de O}_2}{\text{consumido}} \right) \left(\frac{\text{moles de CO}_2}{\text{mol de O}_2} \right)$$

$$\text{vol. de CO}_2 = 8,0 \text{ litros} \times \frac{4}{6,5} = 4,9 \text{ litros}$$

Pr. 16. Que volume de Cl₂ 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?



Resposta

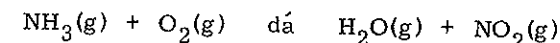


Quando os gases reagentes estão à mesma temperatura e pressão, a relação entre os volumes é igual à relação entre os moles (Hipótese de Avogadro).

$$\left(\frac{\text{volume de Cl}_2}{\text{produzido}} \right) = \left(\frac{\text{volume de HCl}}{\text{consumido}} \right) \left(\frac{\text{moles de Cl}_2}{\text{mol de HCl}} \right)$$

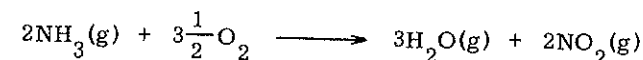
$$\text{volume de Cl}_2 = 58,4 \text{ litros} \times \frac{2}{4} = 29,2 \text{ litros}$$

Pr. 17. Suponha 105 litros de NH₃ e 285 litros de O₂ 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?

Resposta



Como as condições são mantidas a 200°C e 0,30 atmosfera, a relação entre os moles será igual à relação entre os volumes (Hipótese de Avogadro). Quantidade de O₂ necessária para usar 105 litros de NH₃:

$$(\text{litros de NH}_3) \left(\frac{\text{litros de O}_2}{\text{litro de NH}_3} \right)$$

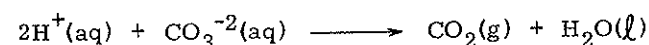
$$105 \times \frac{3,5}{2} = 184 \text{ litros}$$

Este volume de O_2 está disponível e, na verdade, um excesso de $285 - 184 = 101$ litros permanecerão inalterados.

Pr. 18. Um acumulador de chumbo de 6 volts contém 700 gramas de $H_2SO_4(l)$ puro, dissolvidos em água.

- (a) Se o ácido fôsse 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?

Resposta



(a) ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{moles de } H_2SO_4 &= (\text{g de } H_2SO_4) / (\text{massa molecular de } H_2SO_4) \\ &= 700 / 98,1 = 7,14 \text{ moles} \end{aligned}$$

ETAPA II

$$\begin{aligned} \text{moles de } H^+ &= (\text{moles de } H_2SO_4) \left(\frac{\text{moles de } H^+}{\text{mol de } H_2SO_4} \right) \\ &= 7,14 \times \frac{2}{1} = 14,3 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{moles de } CO_3^{2-} &= (\text{moles de } H^+) \left(\frac{\text{moles de } CO_3^{2-}}{\text{mol de } H^+} \right) \\ &= 14,3 \times \frac{1}{2} = 7,14 \text{ moles} \end{aligned}$$

ETAPA III

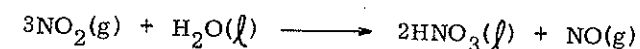
$$\begin{aligned} \text{g de } Na_2CO_3 &= (\text{moles de } Na_2CO_3)(\text{massa molecular de } Na_2CO_3) \\ &= 7,14 \times 106 \\ &= 757 \text{ g} \end{aligned}$$

(b) As Etapas I e II são iguais as de (a).

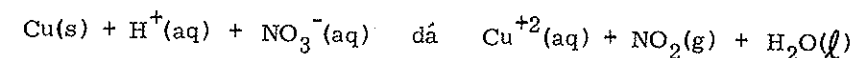
ETAPA III

$$\begin{aligned} \left(\frac{\text{vol. da solução de } Na_2CO_3 \text{ 2,0 M}}{\text{necessário}} \right) &= \left(\frac{\text{moles de } Na_2CO_3 \text{ necessários}}{\text{conc. molar da solução de } Na_2CO_3} \right) \\ \text{vol. de } Na_2CO_3 &= \frac{7,14 \text{ moles}}{2,0 \text{ moles/litro}} \\ &= 3,57 \text{ litros} \end{aligned}$$

Pr. 19. O ácido nítrico, HNO_3 , é preparado pelo processo

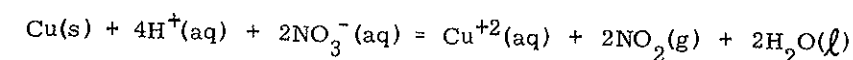


O ácido concentrado comercial contém 68% em peso de HNO_3 em água. A solução é 15 M. Quantos litros de ácido concentrado são necessários para reagir com 0,100 kg de cobre metálico?



Resposta: 0,42 litro de HNO_3

Resposta



ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{moles de Cu} &= \text{g de Cu} / \text{massa molecular de Cu} \\ 100 / 63,5 &= 1,57 \text{ moles de Cu} \end{aligned}$$

ETAPA II

$$\begin{aligned} (\text{moles de Cu}) \left(\frac{\text{moles de } H^+}{\text{mol de Cu}} \right) &= \text{moles de } H^+ \\ 1,57 \times \frac{4}{1} &= 6,28 \text{ moles de } H^+ \\ (\text{moles de } H^+) \left(\frac{\text{moles de } HNO_3}{\text{mol de } H^+} \right) & \\ 6,28 \times \frac{1}{1} &= 6,28 \text{ moles de } HNO_3 \end{aligned}$$

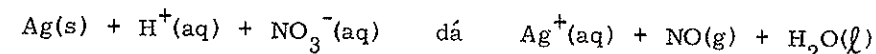
ETAPA III

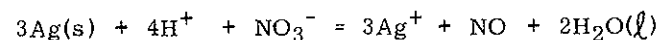
$$\begin{aligned} \frac{\text{moles de } HNO_3}{\text{moles/litro}} &= \text{litro de } HNO_3 \\ 6,28 / 15 &= 0,419 \text{ litro} \end{aligned}$$

ou

$$0,42 \text{ litro de } HNO_3$$

Pr. 20. Quantos gramas de prata metálica reagirão com 2,0 litros de HNO_3 6,0 M? A reação é a seguinte:



Resposta

ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{moles de HNO}_3 &= (\text{vol. de HNO}_3)(\text{conc. molar de HNO}_3) \\ &= (\text{litros})(\text{moles/litro}) \\ &= 2,0 \times 6,0 \\ &= 12 \text{ moles de HNO}_3 \end{aligned}$$

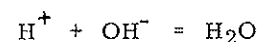
ETAPA II

$$\begin{aligned} (\text{moles de HNO}_3) \left(\frac{\text{moles de Ag}}{\text{mol de HNO}_3} \right) &= \text{moles de Ag} \\ 12 \times \frac{3}{4} &= 9,0 \text{ moles de Ag} \end{aligned}$$

ETAPA III

$$\begin{aligned} \text{moles de Ag} \times \frac{\text{g}}{\text{mol}} &= \text{gramas de Ag} \\ 9,0 \times 108 &= 9,7 \times 10^2 \text{ g de Ag} \end{aligned}$$

Pr. 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?

Resposta

ETAPA I

$$\begin{aligned} \text{moles de HCl} &= (\text{vol. de HCl})(\text{conc. molar de HCl}) \\ \left(\frac{23,62}{1000} \text{ litros} \right) (0,1000 \text{ mol/litro}) &= 2,362 \times 10^{-3} \text{ mol de HCl} \end{aligned}$$

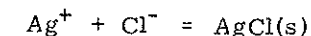
ETAPA II

$$\begin{aligned} (\text{moles de HCl}) \left(\frac{\text{moles de OH}^-}{\text{mol de HCl}} \right) &= \text{moles de OH}^- \\ 2,362 \times 10^{-3} \times \frac{1}{1} &= 2,362 \times 10^{-3} \text{ mol de OH}^- \end{aligned}$$

ETAPA III

$$\begin{aligned} \left(\frac{\text{moles de OH}^-}{\text{litro}} \right) &= (\text{conc. molar de OH}^-) \\ \left(\frac{2,362 \times 10^{-3}}{10,00} \right) &= 2,362 \times 10^{-4} \text{ M de OH}^- \end{aligned}$$

Pr. 22. Que massa de cloreto de prata será obtida se forem adicionados 12 ml de NaCl 0,15 M a 1,0 litro de AgNO₃ 1,0 M?

Resposta

ETAPA I

Para o Cl⁻, temos

$$\begin{aligned} \text{moles de Cl}^- &= \left(\begin{array}{c} \text{vol. da solução} \\ \text{de NaCl} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{conc. molar da} \\ \text{solução de NaCl} \end{array} \right) \\ &= \frac{12}{1000} \text{ litros} \times 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \\ &= 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol de Cl}^- \end{aligned}$$

Para Ag⁺, temos

$$\begin{aligned} \text{moles de Ag}^+ &= \left(\begin{array}{c} \text{vol. da solução} \\ \text{de AgNO}_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{conc. molar da} \\ \text{solução de AgNO}_3 \end{array} \right) \\ &= 1,0 \text{ litro} \times \text{AgNO}_3 \text{ 1,0 M} \\ &= 1,0 \text{ mol de Ag}^+ \end{aligned}$$

Como há um evidente excesso de Ag⁺, a quantidade de Cl⁻ controlará a quantidade de AgCl formado.

ETAPA II

$$\begin{aligned} (\text{moles de Cl}^-) \left(\frac{\text{moles de AgCl}}{\text{mol de Cl}^-} \right) &= \text{moles de AgCl} \\ 1,8 \times 10^{-3} \times \frac{1}{1} &= 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol de AgCl} \end{aligned}$$

ETAPA III

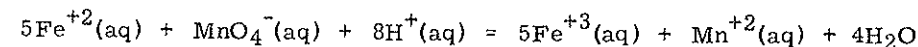
$$\begin{aligned} (\text{moles de AgCl}) \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) &= \text{g de AgCl} \\ 1,8 \times 10^{-3} \times 140 &= 0,252 \end{aligned}$$

ou

$$0,25 \text{ g de AgCl formado}$$

Pr. 23. Quantos mililitros de solução de KMnO₄ 0,050 M são necessários para oxidar 2,00 gramas de FeSO₄ numa solução ácida diluída?

Resposta: 53 ml de solução de KMnO₄.

Resposta

ETAPA I

$$\text{moles de FeSO}_4 = \frac{\text{g de FeSO}_4}{\text{massa molecular de FeSO}_4}$$

$$\frac{2,00 \text{ g}}{152 \text{ g/mol}} = 0,0132 \text{ mol de FeSO}_4$$

ETAPA II

$$(\text{moles de FeSO}_4) \left(\frac{\text{moles de MnO}_4^-}{\text{mol de FeSO}_4} \right) = \text{moles de MnO}_4^- \text{ necessários}$$

$$1,32 \times 10^{-2} \times \frac{1}{5} = 0,264 \times 10^{-2} \text{ mol de MnO}_4^-$$

ETAPA III

$$\left(\begin{array}{l} \text{vol. da solução} \\ \text{de MnO}_4^- \end{array} \right) = \left(\frac{\text{moles de MnO}_4^- \text{ necessários}}{\text{conc. molar de MnO}_4^-} \right)$$

$$= \frac{0,264 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,050 \text{ mol/litro}}$$

$$= 5,3 \times 10^{-2} \text{ litro}$$

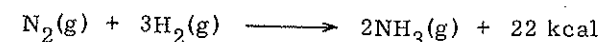
$$= (5,3 \times 10^{-2} \text{ litro}) \times 1000 \text{ ml/litro}$$

$$= 53 \text{ ml}$$

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

As perguntas de 1 a 4 relacionam-se com o Processo Haber. Neste processo a amônia é produzida pela passagem de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio através de catalizadores (essencialmente óxido de ferro), a cerca de 500°C e 1000 atmosferas. A equação de equilíbrio é



Sob essas condições há uma conversão de cerca de 50%. A fim de aumentar o rendimento, à medida em que é produzida, a amônia vai sendo dissolvida em água.

1. Se 56 quilos de N_2 forem transformados em amônia, quantos quilos de NH_3 serão produzidos?

Resposta

ETAPA I

$$\frac{56 \times 10^3 \text{ g de N}_2}{28 \text{ g de N}_2/\text{mol de N}_2} = 2 \times 10^3 \text{ moles de N}_2$$

ETAPA II

$$(2 \times 10^3 \text{ moles de N}_2) \left(\frac{2 \text{ moles de NH}_3}{1 \text{ mol de N}_2} \right) = 4 \times 10^3 \text{ moles de NH}_3$$

ETAPA III

$$(4 \times 10^3 \text{ moles de NH}_3) \left(\frac{17 \text{ g de NH}_3}{1 \text{ mol de NH}_3} \right) \\ = 68 \times 10^3 \text{ g de NH}_3 = 68 \text{ kg de NH}_3$$

2. Quantos quilos de H_2 seriam necessários para produzir NH_3 se reagissem 4×10^3 moles de N_2 ?

Resposta

ETAPA II

$$(4 \times 10^3 \text{ moles de N}_2) \left(\frac{3 \text{ moles de H}_2}{1 \text{ mol de N}_2} \right) = 12 \times 10^3 \text{ moles de H}_2$$

ETAPA III

$$12 \times 10^3 \text{ moles de H}_2 \times \frac{2 \text{ g de H}_2}{\text{mol de H}_2} = 24 \times 10^3 \text{ g de H}_2 = 24 \text{ kg de H}_2$$

3. Qual a quantidade de calor liberada quando 56 quilos de N_2 reagem para produzir amônia?

Resposta

ETAPA I

$$56 \text{ kg de } N_2 = 56 \times 10^3 \text{ g de } N_2$$

$$\left(\frac{56 \times 10^3 \text{ g de } N_2}{28 \text{ g de } N_2/\text{mol de } N_2} \right) = 2 \times 10^3 \text{ moles de } N_2$$

ETAPA II

$$(2 \times 10^3 \text{ moles de } N_2) \left(\frac{22 \text{ kcal}}{\text{mol de } N_2} \right) = 44 \times 10^3 \text{ kcal}$$

4. Se 66×10^3 g de H_2 reagissem para formar $NH_3(g)$, qual seria o volume ocupado pela amônia em CNPT?

Resposta

ETAPA I

$$\frac{66 \times 10^3 \text{ g de } H_2}{2 \text{ g de } H_2/\text{mol de } H_2} = 33 \times 10^3 \text{ moles de } H_2$$

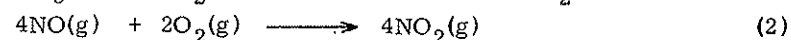
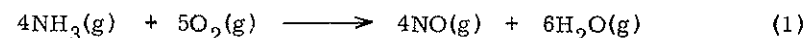
ETAPA II

$$(33 \times 10^3 \text{ moles de } H_2) \left(\frac{2 \text{ moles de } NH_3}{3 \text{ moles de } H_2} \right) = 22 \times 10^3 \text{ moles de } NH_3$$

ETAPA III

$$(22 \times 10^3 \text{ moles de } NH_3) \left[\frac{22,4 \text{ litros (CNPT)}}{\text{mol de } NH_3} \right] = 49 \times 10^4 \text{ litros (CNPT)}$$

As perguntas de 5 a 8 relacionam-se com o Processo Ostwald. Por este processo, grande parte da amônia produzida na indústria é consumida na fabricação de ácido nítrico. As equações seguintes representam as principais etapas envolvidas:



Na equação (1) uma mistura de NH_3 e ar passa por uma tela de platina aquecida a aproximadamente $800^\circ C$. À medida que a mistura esfria, o produto $NO(g)$ é oxidado a $NO_2(g)$ (equação 2). Este reage com água e O_2 formando ácido nítrico, HNO_3 .

5. Se 68×10^3 quilos de NH_3 forem convertidos em HNO_3 , quantos moles de HNO_3 puro serão formados?

Resposta

ETAPA I

$$\frac{68 \times 10^6 \text{ g de } NH_3}{17 \text{ g de } NH_3/\text{mol de } NH_3} = 4 \times 10^6 \text{ moles de } NH_3$$

ETAPA II

$$(4 \times 10^6 \text{ moles de } NH_3) \left(\frac{4 \text{ moles de } HNO_3}{4 \text{ moles de } NH_3} \right) = 4 \times 10^6 \text{ moles de } HNO_3$$

6. Qual a molaridade do ácido nítrico quando $1,56 \times 10^4$ moles de HNO_3 puro são dissolvidos em água suficiente para perfazer um volume de $1,00 \times 10^3$ litros?

Resposta

$$\begin{aligned} \text{Molaridade} &= \frac{\text{moles}}{\text{litro de solução}} \\ &= \frac{1,56 \times 10^4 \text{ moles}}{1,00 \times 10^3 \text{ litros}} = 15,6 \text{ M} \end{aligned}$$

7. Quantos litros de ar são necessários para reagir com 8×10^5 litros de $NH_3(g)$ produzindo $NO(g)$, conforme a equação (1)? Suponha os dois gases sob as mesmas condições de pressão e temperatura. (Relembre que o oxigênio representa um quinto do volume de ar.)

Resposta

ETAPA I

$$(8 \times 10^5 \text{ litros de } NH_3) \left(\frac{5 \text{ litros de } O_2}{4 \text{ litros de } NH_3} \right) = 10 \times 10^5 \text{ litros de } O_2$$

ETAPA II

$$(10 \times 10^5 \text{ litros de } O_2) \left(\frac{5 \text{ litros ar}}{1 \text{ litro } O_2} \right) = 5 \times 10^6 \text{ litros de ar}$$

8. Quantos litros de oxigênio puro em CNPT reagem com amônia suficiente, a fim de produzir 95 quilos de HNO_3 puro?

Resposta

ETAPA I

$$\frac{95 \times 10^3 \text{ g de } HNO_3}{63 \text{ g de } HNO_3/\text{mol de } HNO_3} = 1,5 \times 10^3 \text{ moles de } HNO_3$$

ETAPA II

$$(1,5 \times 10^3 \text{ moles de } HNO_3) \frac{8 \text{ moles de } O_2}{4 \text{ moles de } HNO_3} = 3 \times 10^3 \text{ moles de } O_2$$

ETAPA III

$$(3 \times 10^3 \text{ moles de O}_2) \left[\frac{22,4 \text{ litros de O}_2 \text{ (CNPT)}}{\text{mol de O}_2} \right] = 6,7 \times 10^4 \text{ litros de O}_2 \text{ (CNPT)}$$

9. Quantos litros de solução de HNO₃ 10 M podem ser obtidos a partir de 95 quilos de HNO₃ puro?

Resposta

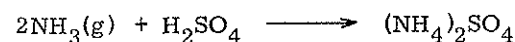
ETAPA I

$$\frac{95 \times 10^3 \text{ g de HNO}_3}{63 \text{ g de HNO}_3/\text{mol de HNO}_3} = 1,5 \times 10^3 \text{ moles de HNO}_3$$

ETAPA II

$$\frac{1,5 \times 10^3 \text{ moles de HNO}_3}{10 \text{ moles de HNO}_3/\text{litro de solução de HNO}_3 \text{ 10 M}} = 1,5 \times 10^2 \text{ litros de solução de HNO}_3 \text{ 10 M}$$

10. Um importante fertilizante é produzido conforme a equação



Quando 44,8 litros (CNPT) de NH₃(g) reagem com H₂SO₄ suficiente, quantos gramas de sulfato de amônia são produzidos?

Resposta

ETAPA I

$$\frac{44,8 \text{ litros de NH}_3}{22,4 \text{ litros de NH}_3/\text{mol de NH}_3} = 2 \text{ moles de NH}_3$$

ETAPA II

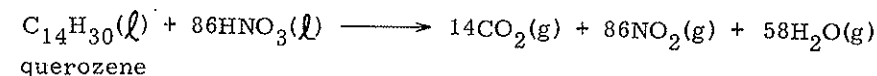
$$(2 \text{ moles de NH}_3) \left(\frac{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles de NH}_3} \right) = 1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

ETAPA III

$$[1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \left[\frac{132 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{\text{mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \right] = 132 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

Para as perguntas de 11 a 13 suponha a seguinte reação entre quero-

zene e HNO₃ fumegante (usados como combustível para foguetes):



Um litro de C₁₄H₃₀ pesa cerca de 765 gramas e um litro de HNO₃ fumegante cerca de 1500 gramas.

11. Quantos litros de HNO₃(ℓ) fumegante são necessários para reagir com 1 litro de C₁₄H₃₀(ℓ)?

Resposta

ETAPA I

$$\frac{765 \text{ g de C}_{14}\text{H}_{30}}{198 \text{ g de C}_{14}\text{H}_{30}/\text{mol de C}_{14}\text{H}_{30}} = 3,86 \text{ moles de C}_{14}\text{H}_{30}$$

ETAPA II

$$(3,86 \text{ moles de C}_{14}\text{H}_{30}) \left(\frac{86 \text{ moles de HNO}_3}{1 \text{ mol de C}_{14}\text{H}_{30}} \right) = 332 \text{ moles de HNO}_3$$

ETAPA III

$$(332 \text{ moles de HNO}_3) \left(\frac{63 \text{ g de HNO}_3}{\text{mol de HNO}_3} \right) = 20900 \text{ g de HNO}_3$$

ETAPA IV

$$\frac{20900 \text{ g de HNO}_3}{1500 \text{ g de HNO}_3/\text{litro de HNO}_3} = 14 \text{ litros de HNO}_3$$

12. Quantos litros de produtos (em CNPT) seriam obtidos a partir de um mol de C₁₄H₃₀(ℓ)?

Resposta

ETAPA I

Um mol de C₁₄H₃₀(ℓ) produz:

14 moles de CO₂
86 moles de NO₂
58 moles de H₂O

158 moles de gases produzidos

ETAPA II

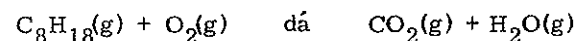
$$(158 \text{ moles}) \left(\frac{22,4 \text{ litros}}{\text{mol}} \right) = 3540 \text{ litros de gases produzidos}$$

13. Quantos litros de $C_{14}H_{30}(l)$ existem em um mol?

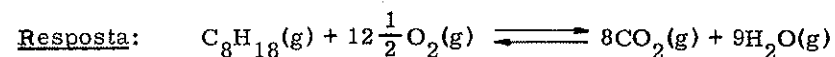
Resposta

$$\left(\frac{198 \text{ g}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ litro}}{765 \text{ g}}\right) = 0,259 \frac{\text{litro}}{\text{mol}} \text{ de } C_{14}H_{30}$$

Para as perguntas de 14 a 17 suponha que a gasolina seja constituída somente de C_8H_{18} , octano, e que, em um motor, queime com o ar (oxigênio) para produzir dióxido de carbono e vapor d'água. A reação é



14. Escreva a equação balanceada para esta reação.



15. Quando há queima de um mol de C_8H_{18} , quantos gramas de água são produzidos?

Resposta

$$(1 \text{ mol de octano}) \left(\frac{9 \text{ moles de água}}{1 \text{ mol de octano}}\right) = 9 \text{ moles de água}$$

$$(9 \text{ moles de água}) \left(\frac{18 \text{ g de } H_2O}{\text{mol de } H_2O}\right) = 162 \text{ g de } H_2O$$

16. Quando 1,0 litro de C_8H_{18} líquido é vaporizado e consumido conforme a reação do problema 14, quantos litros de produtos gasosos são produzidos em CNPT? (1,0 litro de C_8H_{18} pesa cerca de 730 gramas.)

Resposta

$$\frac{730 \text{ g de octano}}{114 \text{ g de octano/mol de octano}} = 6,4 \text{ moles de octano}$$

$$(6,4 \text{ moles de octano}) \left(\frac{17 \text{ moles de produtos gasosos}}{1,0 \text{ mol de octano}}\right) = 109 \text{ moles de produtos gasosos}$$

$$\left(109 \text{ moles de produtos gasosos}\right) \left[\frac{22,4 \text{ litros (CNPT)}}{\text{mol}}\right] = 2440 \text{ litros em CNPT ou } 2400 \text{ litros em CNPT}$$

17. Quantos litros de ar (CNPT) são necessários para queimar 1,0 litro de octano?

Resposta

$$(6,4 \text{ moles de octano}) \left(\frac{12 \text{ moles de } O_2}{1,0 \text{ mol de octano}}\right) = 77 \text{ moles de } O_2$$

$$(77 \text{ moles de } O_2) \left[\frac{22,4 \text{ litros (CNPT)}}{\text{mol de } O_2}\right] = 1720 \text{ litros de } O_2$$

$$(1720 \text{ litros de } O_2) \left(\frac{5 \text{ litros de ar}}{1 \text{ litro de } O_2}\right) = 8600 \text{ litros de ar (CNPT)}$$

CAPÍTULO 14

POR QUE ACREDITAMOS EM ÁTOMOS

OBJETIVO

Este capítulo leva em conta os tipos de evidências que contribuem para a nossa crença na utilidade e aplicação da teoria atômica. A evidência química, que é o baluarte da teoria, deve provir diretamente da experiência dos alunos. Os outros tipos de evidências estão geralmente fora do alcance de suas atividades. Os experimentos devem ser descritos, fornecidos os resultados, e as conclusões dadas de modo autoritário. Isto não entra, contudo, em desacôrdo com a filosofia experimental deste curso, visto que é salientado ao aluno o fato de que tanto os aspectos da teoria atômica como os detalhes da estrutura do átomo estarem alicerçados na experiência.

A totalidade dessas evidências, juntamente com a "analogia do coletor de lixo", representam um excelente exemplo de como uma visão científica, ou uma teoria, recebem a aceitação geral. Confia-se em uma teoria quando é consistente com uma variedade de tipos de evidências experimentais. Raramente um único comportamento pode ser considerado como sendo a evidência decisiva.

RESUMO

- É explicado o raciocínio indutivo através das analogias do "coletor de lixo" e da "caixa preta".
- A evidência química para a existência dos átomos é dada em três partes: A Lei da Composição Definida (14-1.1), A Lei das Proporções Múltiplas Simples (14-1.2) e A Lei de Combinação Volumétrica (14-1.3).
- É dada uma evidência química para a quantização de carga elétrica: Leis de Faraday (14-1.4).
- Algumas seções (em tipo reduzido) chamam a atenção para a "visão" das partes do átomo.
 Massa e carga de um elétron; tubos de descarga elétrica e experiência da gota de óleo, de Millikan (14-2.1).
 Massa dos íons positivos; o espectrógrafo de massa (14-2.2).
 O átomo nuclear: experiência de Rutherford sobre dispersão de partículas (14-2.3).
- As dimensões dos átomos são desenvolvidas através da espectroscopia: luz (14-3.1), difração de raios-X dos cristais (14-3.2), espectroscopia de microondas (14-3.3) e espectroscopia do infravermelho (14-3.4).

CONCEITOS NOVOS

- A lei das proporções múltiplas simples e a lei da composição definida são consideradas as primeiras evidências para a teoria atômica.
- A luz estende-se além da região visível do espectro: frequências de raios gama, raios-X, ultravioleta, infravermelho e microonda fazem parte do espectro da luz.
- A luz é caracterizada pelo comprimento de onda e pela frequência.
- Os raios-X refletidos das superfícies do cristal indicam as posições atômicas no cristal.
- A rotação pode ser excitada pela absorção de frequência de microondas; a vibração, por absorção de frequências infravermelhas.

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Aula	Trabalho de classe	Ex. Fáceis	Problemas Médios	Diffíceis	Tópicos
(págs. 321-322) Exp. 24	1	Exp. 24 e discussão Pesar os eletrodos da Exp. 25	1, 2	1, 3, 7	4	Analogia do Coletor de Lixo e Inferência Lógica
S 14-1 (págs. 322-326)	2	Exp. 25	2, 5, 6			Exp. 25
	3	Discussão do raciocínio indutivo e teoria atômica da química; discussão dos Exercs. 14-1, 14-2				Lei da Composição Definida, das Proporções Múltiplas Simples, Leis de Faraday, Natureza Elétrica da Matéria
S 14-2 (págs. 327-333) (em tipo reduzido)	4	Discussão; Exercs. 14-3, 14-4	3-5	11-13, 15	14, 16	Tubos de Descarga de Gases, Carga do Elétron, e/m, Espectro de Massa
S 14-3/14-3.2 (págs. 333-336)	5	Discussão	8, 17	9*	18, 19	Experiência de Rutherford e Átomo Nuclear. A Natureza da Luz
S 14-3.3/14-3.4 (págs. 336-338)	6	Filme: ESPECTROSCOPIA MOLECULAR OU ... CRISTAIS E SUAS ESTRUTURAS Discussão	10			Espectroscopia Vibracional (infravermelho), principalmente

* A resposta desse problema é dada no Livro-Texto.

DESENVOLVIMENTORACIOCÍNIO INDUTIVO E A "CAIXA PRETA"

A intenção deste capítulo é proporcionar uma boa base para a crença que a maior parte dos alunos já tem nos átomos. Essa crença, baseada em cursos anteriores de ciência e acrescida por outras fontes, é geralmente vaga e quase sempre adquirida através de um caminho profundamente autoritário. O estudante crê na existência de átomos, mas sem base experimental alguma. Nesta seção surge o mecanismo lógico pelo qual a aceitação da existência de algo que não se vê pode ter fundamento — a analogia do "coletor de lixo" fornece um conjunto de observações que ressaltam este caminho lógico. Recolhem-se as observações relacionadas ao objeto não visto e analisam-se as várias hipóteses consistentes com as observações. A Experiência 24, através de observações indiretas, dá oportunidade ao aluno fazer observações sobre um sistema físico que ele não vê, levando-o a propor um modelo. É por um caminho assim que tentaremos formar a imagem do átomo.

Exp. 24. CONSTRUÇÃO DE UM MODELO LÓGICO,

entra aqui. Veja pág. 575.

PROVA QUÍMICA PARA A TEORIA ATÔMICA (14-1)A Lei da Composição Definida (14-1.1)A Lei das Proporções Múltiplas Simples (14-1.2)A Lei de Combinação Volumétrica (14-1.3)

Estas seções fazem lembrar ao aluno que o sucesso da teoria atômica na explicação dos fatos da química constitui uma base para que nela se acredite. Ele é informado que esses fatos fomentaram as primeiras hipóteses úteis sobre a teoria atômica. De fato, a evidência química — composição definida, proporções múltiplas simples e combinações volumétricas — ocupa uma posição central nas provas da teoria atômica, análoga ao desaparecimento do lixo na analogia dada.

Prova Química para a Natureza Elétrica dos Átomos (14-1.4)

O significado completo das Leis de Faraday surge ao serem elas interpretadas em termos da teoria atômica. Se a carga elétrica pode "contar" átomos (conforme as Leis de Faraday inferem) então ela deve vir em "pacotes". Esta noção representa apenas mais uma etapa (mas é uma outra etapa) pois associa a unidade de carga a uma partícula fundamental.

A experiência 25 dá ao aluno a oportunidade de verificar as Leis de Faraday. Nesta experiência não devemos aspirar uma descoberta, visto que o Capítulo 12 é baseado no mesmo raciocínio.

Exp. 25. RELAÇÃO ENTRE OS MOLES DE COBRE, DE PRATA E DE ELÉTRONS ENVOLVIDOS NA ELETRÓLISE,
entra aqui. Veja pág. 577.

"VENDO" AS PARTES DO ÁTOMO (14-2) (tipo reduzido)"Vendo" Elétrons (14-2.1)"Vendo" Íons Positivos (14-2.2)"Vendo" o Núcleo: Estrutura do Átomo (14-2.3)

Embora não haja intenção em discutir muito estas três seções, elas são entretanto apropriadas para alunos que já estudaram física. Se sua classe não preencher este requisito, será necessário resumí-las, salientando as bases fundamentais das deduções. É muito importante salientar os aspectos do modelo de Rutherford — o átomo nuclear. O livro do aluno dá um bom desenvolvimento sobre a descoberta de diferentes tipos de "raios" (elétrons e íons positivos), medida da carga, relação carga/massa e arranjo eletrônico. Nesta ocasião é mais importante estabelecer os conceitos do que dar um desenvolvimento histórico.

As técnicas para se medir a relação carga/massa para os elétrons ou para os íons positivos são em princípio idênticas. No caso dos elétrons, contudo, há somente um único valor para a relação e/m ao passo que para os íons positivos podem existir valores discretos. Isto se entende facilmente considerando-se os dois seguintes efeitos: primeiro, o íon positivo pode ter diferentes cargas — simples, dupla, tripla, etc; segundo, o íon positivo pode ter massas diferentes provenientes de vários isótopos. Ao discutir estes dois efeitos, faça com que o aluno perceba que não prevemos as diferentes relações porque existem isótopos; nós deduzimos a existência de isótopos porque observamos as várias relações e/m .

O significado da experiência de Rutherford escapa a alguns estudantes. O modelo atômico de Thomson sugere uma razoável base intuitiva para se esperar que as partículas bombardeadoras sejam refletidas, visto não existirem "buracos" entre os átomos. O que ele não faz, contudo, é explicar satisfatoriamente porque a maioria das partículas bombardeadoras penetram quase sem deflexão e somente algumas refletem de volta à fonte. Assim, nesta experiência, as partículas que penetram são tão importantes quanto as que se refletem.

Como o aluno já vem usando a teoria atômica, será necessário dar alguma ênfase para se ter certeza de que ele perceba que os resultados destas seções, que parecem ser conseqüências da teoria atômica, representam, na verdade, as bases para essa teoria, isto é, a teoria atômica é uma conseqüência da experiência.

"MEDINDO" ÁTOMOS E MOLÉCULAS (14-3)

O aluno já teve oportunidade de ver muitos modelos moleculares e, sem dúvida, quer saber como foram determinadas as distâncias das ligações, as geometrias moleculares e o arranjo cristalino. O restante do Cap. 14 descreve algumas das experiências utilizadas para deduzir os tamanhos e formas de átomos e moléculas. Estas seções estão profundamente assentadas sobre argumentos que, embora não totalmente substanciados, são intuitivamente aceitos pelos alunos.

Luz e Espectro de Freqüência (14-3.1)

A luz, uma "perturbação eletromagnética" atravessando o espaço, é comparável a uma onda de água. Deve ser dado um significado ao termo "perturbação eletromagnética", através de considerações sobre o campo elétrico próximo a um elétron que está se movendo para cima e para baixo num movimento periódico re

gular. O campo elétrico oscilante resultante irradia a uma velocidade igual a da luz. Outro elétron, a alguma distância do primeiro, responde ao campo elétrico adquirindo o mesmo movimento periódico do primeiro. Estes dois elétrons fornecem um bom modelo para demonstrar a emissão de luz (o primeiro elétron) e a absorção de luz (o segundo elétron).

Ampliando-se a analogia da onda de água, associa-se diferentes cores a diferentes frequências. Além disso, fica bem compreendido o fato de o olho humano não ser sensível a todas as frequências. (A existência de energia luminosa além da região visível está demonstrada no filme ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.)

Imagens de Difração de Raios-X (14-3.2)

O fenômeno da difração de raios-X é tratado empiricamente. Informa-se ao aluno que os raios-X se refletem da superfície do cristal dando imagens que revelam o espaçamento e o arranjo dos átomos. Não estão mencionadas as interferências construtivas e destrutivas. A Fig. 14-15 do Livro-Texto mostra o tipo de imagem linear obtida de uma amostra finamente dividida (a imagem de um "pó").

Espectroscopia de Microondas: Rotação Molecular (14-3.3) (em tipo reduzido)

Espectroscopia do Infravermelho: Vibração Molecular (14-3.4)

É dada mais ênfase à vibração do que à rotação molecular. Isto porque a existência de frequências vibracionais características, ou "ressonantes", é muito mais comum (diapasão, cordas de instrumentos musicais, etc). Esta ênfase é apropriada visto que a espectroscopia vibracional é aplicável em maior escala (sólidos, líquidos e gases) e por isso mesmo é muito mais usada. Cada espécie molecular tem um espectro de absorção que pode ser comparado a uma impressão digital. Conseqüentemente o espectro tem um valor muito especial em análises qualitativas e quantitativas.

Filme, ESPECTROSCOPIA MOLECULAR DOS CRISTAIS e SUAS ESTRUTURAS.

entra aqui. Veja a resumo na pág. 585.

EXPERIÊNCIA 24 - CONSTRUÇÃO DE UM MODELO LÓGICO

OBJETIVO. Dar condições para construir um modelo de um objeto não visível. Dar ênfase ao processo de raciocínio indutivo envolvido na analogia do coletor de lixo.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Mostre inicialmente um modelo e faça algumas observações simples. Tente envolver a classe em uma interpretação. Procure descrições que conduzam a uma experiência definitiva, levante hipóteses e depois teste-as — tudo isto enquanto explica o que você e a classe estão fazendo.

Procure fazer conexões com o método científico — as observações levam a um modelo; o modelo leva a um teste; o teste leva a um modelo apropriado. Finalmente, peça aos estudantes para fazerem o mesmo com os respectivos modelos. Talvez eles não pensem nos seguintes testes:

encostar um ímã ao lado da caixa;
oscilar a caixa sobre a lâmina de uma régua;
construir um modelo que se o comporte como o desconhecido.

Estes testes devem ser criteriosamente sugeridos. Movimentos pequenos, controlados, dão melhores informações do que os muito bruscos.

Insista para que o aluno anote todas as observações. Após a primeira metade do período de observação, peça a cada um para descrever o respectivo modelo e propor uma ou mais experiências para testar a descrição feita. No período final da aula, deixe-o fazer os testes sugeridos e, se necessário, modificar a descrição.

OCASIÃO OPORTUNA. Esta experiência deve seguir a apresentação do tema introdutório: a analogia do coletor de lixo.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO. Uma caixa para cada estudante.

DURAÇÃO. A experiência requer um período, sendo a primeira metade utilizada para demonstrar o que deve ser feito (veja Sugestões) e para fazer as observações sobre o sistema. No tempo restante, as descrições devem ser testadas.

PRECAUÇÕES. Observe as precauções usuais de laboratório.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO. Utilize caixas de sapatos ou de cigarros como recipientes para o material desconhecido; peça aos alunos para trazê-las. Para a maior parte dos estudantes, os objetos devem ser simples, conforme indicado a seguir no Tipo I. É interessante que várias caixas contêm objetos que pareçam ser semelhantes mas que na realidade são bem diferentes quando examinados diretamente. Assim, por exemplo, um cilindro macio, duas esferas unidas por um bastão ou por um tubo ôco dificilmente serão diferenciados. Outra sugestão interessante é colocar objetos semelhantes, mas constituídos por materiais diferentes (um cubo de borracha, um cubo de isopor e um cubo metálico).

Tipo I (um objeto em cada caixa)

cilindros de madeira, de metal (de diferentes densidades), tubos de vidro, tubos de borracha;
 esferas ou semi-esferas de isopor, cortiça, borracha, metal, vidro;
 discos de borracha, metal, madeira, cortiça;
 cubos ou caixas: maciços ou ôcos, abertos ou fechados.

Tipo II (um ou dois objetos em cada caixa; geralmente menores do que os sugeridos acima)

bola de gude	pregos ou parafusos	massa de modelagem
dado	arruelas	tubo de ensaio
barra de metal	porcas	cadinho
pedaço de corrente	chumbos de caça	campânula
lápiz	pedra	rôlha de borracha
feijões	galhos secos	funil

Tipo III (dificuldade maior)

balão contendo água;
 um tubo arrolhado contendo água, mercúrio, um líquido com um objeto flutuante, líquido com sólido (bola de gude, por exemplo);
 uma caixa pequena ou um saquinho contendo um objeto do Tipo I ou II;
 um objeto preso à caixa por um fio;
 um cepto dividindo a caixa e um objeto;
 uma esfera de isopor com um pêso inserido no centro.

DISCUSSÃO POSTERIOR. Após a experiência os estudantes desejarão examinar o conteúdo das caixas. Isto é uma interessante demonstração de classe. Selecione vários relatórios para ler ou resumir, talvez escolhendo alguns daqueles que apresentaram diferentes conclusões para objetos similares e/ou conclusões semelhantes tiradas de objetos diferentes. Após a exposição, deixe que os alunos abram as caixas. Dê ênfase ao número de informações corretas coletadas; reduza ao mínimo aquilo que não poderia ser conhecido.

EXPERIÊNCIA 25 - A RELAÇÃO ENTRE OS MOLES DE COBRE, DE PRATA E DE ELÉTRONS ENVOLVIDOS NA ELETRÓLISE

OBJETIVO. Demonstrar as relações quantitativas entre o número de elétrons e de átomos depositados em uma eletrólise.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Embora já se tenha determinado a relação entre os moles de prata e de cobre (Exp. 7) e a relação entre os elétrons dos seus respectivos íons (Capítulo 12), esta experiência será um desafio para a maior parte dos estudantes devido a sua precisão e complexidade de equipamento. Saliente que o interesse agora está mais relacionado ao método do que à análise quantitativa dos dados. Explique que o sucesso da obtenção de um bom depósito sobre a superfície de um metal depende de muitos fatores — a limpeza da superfície que vai receber o depósito, a voltagem, a densidade da corrente (amperes/área da superfície), a fonte do íon a ser depositado. Nesta experiência, o anodo de cobre fornece os íons de cobre que se depositarão no catodo. Recorde as definições de catodo (eletrodo onde ocorre a redução) e anodo (eletrodo onde ocorre a oxidação) dadas no Capítulo 12.

O íon $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$ é continuamente repostado e assim sua concentração não se altera durante o processo. (Veja a Sugestão 1, para sua própria informação.) Ao contrário, a prata depositada vem da solução onde está sob a forma de um íon complexo. (Não há necessidade de entrar em detalhes.)

Faça com que os estudantes ajustem bem as conexões e examinem cuidadosamente os fios. Os catodos, ao serem tirados da solução e postos para secar, não devem ser friccionados ou agitados. Sem essa precaução é provável que se despregue parte do depósito.

OCASIÃO OPORTUNA. Marque esta experiência para o começo do Capítulo 14. Ela deve anteceder a pág. 322.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR GRUPO)

200 ml de solução eletrolítica de sulfato de cobre (veja Sugestão 1)	2 pedaços (6 x 16 cm) de tela de cobre (veja Sugestão 6)
200 ml de solução eletrolítica de tiosulfato de prata (veja Sugestão 2)	1 tira (2 x 7 cm) de chumbo (cêrca de 1,5 mm de espessura, presa a 5 cm de fio de cobre (veja Sugestão 7))
Fonte de corrente contínua (veja Sugestão 3)	1 fôlha de cobre de aproximadamente 6 cm ² de área (0,05 mm de espessura) presa a 5 cm de fio de cobre, ou 80 cm de fio de cobre # 16 (Veja Sugestão 7)
Amperímetro para corrente contínua (fundo de escala 1 Ampère)	2 suportes para os eletrodos (veja Sugestão 8)
Resistência variável (veja Sugestão 4)	1 balança ($\pm 0,01$ g)
5 pedaços de fio de cobre (20-30 cm), 4 jacarés (veja Sugestão 5 e figura 25-1 do Guia de Laboratório)	2 bêquers de 250 ml

Material utilizado por vários grupos

Relógio (que meça segundos, se possível)	200 ml de acetona
--	-------------------

DURAÇÃO. A aula toda, isso se o equipamento estiver preparado e os eletrodos já pesados no dia anterior.

PRECAUÇÕES. A solução de CuSO_4 contém H_2SO_4 . Embora seja diluída, cuidado com o gotejamento ao retirar os eletrodos. O eletrólito de prata causa manchas nas mãos e nas roupas se não for lavado imediatamente após o contacto.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. Preparação da solução eletrolítica de cobre

Para 1 litro de solução:

200 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

150 ml H_2SO_4 6 M (ou 50 ml de H_2SO_4 conc.)

Adicione o sulfato de cobre a aproximadamente 600 ml de água e em seguida junte o ácido sulfúrico (cuidado se estiver usando o ácido concentrado). Complete a 1 litro com água. (Se houver disponível sulfato de cobre 1 M, acrescente 200 ml de H_2SO_4 6 M a 1 litro dessa solução.)

Se o eletrólito for usado no ano seguinte, junte 15 ml de H_2SO_4 6 M a cada litro de solução, suprimindo assim o $\text{H}^+(\text{aq})$ descarregado. Se precipitar $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, junte água para dissolvê-lo.

2. Preparação da solução eletrolítica de prata

Para 1 litro de solução:

170 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou 108 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (anidro)

22 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (metabissulfito de sódio)

50 g de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou 22 g de Na_2SO_4 (anidro)

25 g de NaCH_3COO (anidro) ou 41 g de $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

40 g de AgCl

Dissolva o tiosulfato, o metabissulfito, o sulfato e o acetato em 1 litro de água. Junte a essa solução o AgCl pulverizado e aqueça ligeiramente (não acima de 35°C) a fim de facilitar a dissolução. Pode-se usar o AgCl da Exp. 7 desde que muito bem lavado. Se for necessário maior quantidade, pode-se prepará-lo utilizando-se soluções de AgNO_3 e NaCl , tomando porém o cuidado de lavá-lo antes de dissolvê-lo na solução, visto que a presença de NO_3^- interfere na aderência da placa de Ag .

Para preparar 40 g de AgCl :

Dissolva 50 g de AgNO_3 em 100 ml de H_2O ;

Dissolva 30 g de NaCl em 100 ml de H_2O ;

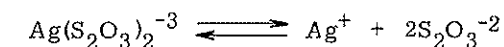
Misture as duas soluções, aqueça à ebulição, decante e lave o precipitado.

O eletrólito deve ser reabastecido após cada 30 minutos de uso, colocando-se 12 g de AgCl /litro. É interessante controlar o pH. O acetato de sódio o conservará ao redor de 5, mesmo após quatro ou cinco ensaios (de que Ag^+ seja recolocado cada vez) mas, se a solução amarelar ou o pH

cair para 3, junte mais acetato, um pouco de metabissulfito, assim como AgCl . Algumas vezes forma-se um pouco de precipitado branco leitoso, mas a célula continua trabalhando satisfatoriamente.

Há produção de O_2 no eletrodo de chumbo e ele se altera ligeiramente. A solução torna-se ácida e a menos que seja empregado um tampão, o tiosulfato se reduz a sulfeto, precipitando-se Ag_2S preto.

A solução eletrolítica de prata contém os seguintes íons em equilíbrio:



A constante de equilíbrio é $3,5 \times 10^{-14}$. Note a semelhança entre a maneira de preparar este eletrólito e o modo como é usada uma solução de hiposulfito na dissolução do AgCl não exposto à luz, existente na emulsão de um filme fotográfico.

3. Fonte de corrente contínua (C.C.)

Pode-se usar um retificador de selênio associado a um divisor de tensão (Variac) ou uma bateria de automóvel, de 12 volts.

Visto que as fontes de corrente não apresentam estabilidade, e como consequência o amperímetro varia muito, não tente fazer previsões sobre a incerteza das medidas. Em vez disso, procure reunir o maior número possível de resultados experimentais e discuta-os.

4. Resistência variável

A resistência utilizada dependerá da voltagem da bateria e do número de células eletrolíticas colocadas no circuito. Se houver uma bateria para cada grupo, a capacidade da resistência poderá ser de dois ou três ohms. Um circuito conveniente está indicado na Fig. 14-1. Se a soma das resistências de duas células em série (R_L) for 2 ou 3 ohms, a resistência variável, R_2 , deverá ser de 18-25 ohms. A resistência auxiliar, R_1 , dependerá da voltagem. A Tabela 14-1 indica a grandeza de R_1 para que 1,0 Ampère atravesse a célula e retire 1,2 Ampères da bateria. Note que R_1 e R_2 devem ser capazes de transportar continuamente uma corrente de 1,2 Ampères.

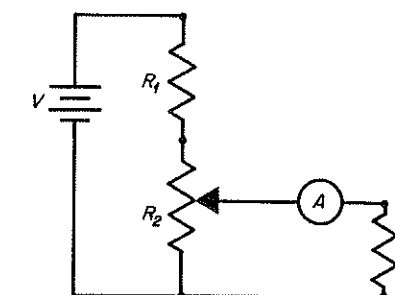


Fig. 14-1

Circuito eletrolítico para a Exp. 25.

CUIDADO: Se sua única fonte de voltagem contínua for de 100 ou 120 volts, use fusível para 2 Ampères e tome precauções para evitar curto-circuitos e choques.

5. Fio de cobre

Pode-se usar fio de cobre de bobina de campainhas (de preferência isolado)

Tabela 14-1. VALORES DE R_1 PARA DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Voltagem da Bateria (volts)	R_1 (ohms), se $R_2 = 18$ ohms	R_1 (ohms), se $R_2 = 23$ ohms
6	0	—
12	5	0
24	15	10
100	80	75
120	95	90

e deve-se dispor de pinças jacaré para as conexões.

6. Catodos

Pode-se empregar satisfatoriamente uma tela de cobre de boa qualidade, das usadas em portas ou janelas, sendo preferível uma com malhas pequenas, por exemplo de 20 mesh (8 fios de cobre por centímetro). Um pedaço de 6 x 16 cm tem cerca de 185 cm² de superfície, o qual, com uma corrente de 1 Ampère, dá uma densidade de corrente adequada para o Cu e é satisfatória para um bom depósito de Ag.

Prepare antecipadamente os catodos, que poderão ser usados muitas vezes. Remova as aparas para evitar que se despreguem entre uma pesagem e outra. Faça um cilindro com a tela, sobrepondo uma extremidade sobre a outra e deixando 1 cm de sobreposição. Entrelace com um fio de cobre. Os cilindros de tela podem ser preparados em qualquer ocasião, mas o processo de lavagem, descrito abaixo, deve anteceder a experiência (talvez na véspera mas não com maior antecedência). Ao usar uma tela pela primeira vez, lave-a com a seguinte solução:

A 490 ml de água, adicione lentamente 435 ml de H₂SO₄ conc. (18 M).

Junte, em seguida, 72 ml de HNO₃ conc. (16 M) e 3 ml de HCl conc. (12 M).

Deve-se fazer isso em uma capela. Mergulhe a rede rapidamente (não mais do que 5 segundos) e lave-a em seguida com água. Se não ficar com a aparência de cobre brilhante, mergulhe-a novamente. Logo depois de limpa, introduza-a em acetona e deixe-a secar.

A rede que for para a deposição de prata deve ser em seguida colocada durante 10 minutos na solução do eletrólito de prata, depois lavada com água, mergulhada em acetona e secada. Não tente obter uma superfície brilhante. Este eletrodo pode ser usado repetidamente mas, após três ou quatro períodos de deposição, a prata tende a despregar, especialmente se a tela for dobrada.

7. Anodos

A folha de cobre é enrolada em torno de um lápis e presa a 5 cm de fio de cobre para a conexão. Alternativamente, pode-se usar 80 cm de fio de cobre # 16 enrolado em espiral bem compacta ou uma lâmina de 2 x 7 cm e espessura ~ 0,2 mm, presa ao fio de conexão.

A lâmina de chumbo pode ter 2 x 7 cm e espessura ~ 1,5 mm. Caso seja mais fina, associam-se várias, sempre ligadas a 5 cm de fio de cobre para a conexão.

8. Suportes para os eletrodos

Usam-se tiras de madeira para servirem como suportes, apoiadas nas bordas dos béquers. Uma tira de 6,5 x 2,5 cm, com os cantos arredondados, deve ficar apoiada na parte interna do béquer e em ângulo reto a outro pedaço um pouco mais comprido (cerca de 8 cm) e mais estreito (1 cm). Faça um orifício no centro de cada suporte e passe por eles o fio do anodo puxando-o para ligar com a presilha. Faça dois orifícios laterais para os fios do catodo e em seguida complete as conexões necessárias.

Após vários recobrimentos, se houver interesse, a prata pode ser recuperada. Ela se despregará se a tela for sacudida ou esfregada com uma escova dura. Os flocos de prata são dissolvidos em ácido nítrico. Pode-se também usar diretamente o ácido sobre a rede, mas isto tem a desvantagem de dissolver também considerável quantidade de cobre. Como é difícil preservar a tela com tal tratamento, sugere-se utilizar outras novas para o ano seguinte. O nitrato de prata obtido deste procedimento pode ser usado para preparar o AgCl para o próximo ano. O AgNO₃ conterà, provavelmente, muito cobre para servir para a Exp. 7. Consulte a Sugestão 5 da Experiência 8 e verifique no J. Chem. Education, 36, 286-287 (1959) detalhes adicionais para separar prata de cobre.

DISCUSSÃO SOBRE A TÉCNICA. Pode haver uma queda na corrente após alguns minutos, provavelmente devido à polarização. Previne-se isto mediante agitação ou colocando-se os béquers sobre uma chapa elétrica. Mas conforme a reação se processa, a corrente permanece quase constante e os ajustes necessários serão poucos.

A deposição de aproximadamente 0,6 g de cobre e 2,0 g de prata requer 1,0 Ampère durante 30 minutos. Os eletrodos podem ser pesados na véspera, pois o peso não variará mais do que 0,01 g até o dia seguinte. Mesmo depois da deposição metálica, desde que lavados e secos, podem permanecer durante a noite e serem então pesados.

Uma alternativa consiste em ligar em série as células da classe toda e passar uma corrente menor durante a noite. A corrente deve ser estabilizada por um controle automático. Obtém-se um bom recobrimento devido a baixa densidade de corrente e os resultados são mais consistentes, embora tal procedimento, sem dúvida, diminua o interesse do aluno.

DISCUSSÃO POSTERIOR. Focalize a discussão do circuito, chamando a atenção para o fato da corrente ser a mesma em todas as regiões. Tanto o cobre como a prata são depositados pela mesma corrente.

A relação Cu/Ag depositados merece mais confiança do que a relação de cada um com seus elétrons. Reuna os resultados da classe e discuta os possíveis erros e as incertezas nas medidas. É importante que seus alunos percebam claramente o relacionamento entre esta experiência e aquilo que sabemos sobre a composição da matéria.

CÁLCULOS E PERGUNTAS

Um Exemplo de um Conjunto de Medidas

Catodo de cobre no eletrólito de sulfato de cobre		Catodo de cobre no eletrólito prata-hipo	
Massa inicial	8,26 ± 0,01 g	Massa inicial	8,41 ± 0,01 g
Massa final	8,86 ± 0,01 g	Massa final	10,44 ± 0,01 g
Cu depositado	0,60 ± 0,02 g	Ag depositada	2,03 ± 0,02 g

Anodo (optativo)

Massa inicial	6,26 ± 0,01 g	Corrente	1,0 ± 0,05 amp (5%)
Massa final	5,63 ± 0,01 g	Tempo	30 ± 0,17 min (0,3%)
Cu removido	0,63 ± 0,02 g		(± 10 seg)

1. Calcule o número de moles de elétrons usados. Lembre-se de que a corrente de 1 A transporta $1,04 \times 10^{-5}$ mol de elétrons em 1 segundo.

Resposta:

$$(1,0 \text{ amp})(30 \text{ min})(60 \text{ seg/min})(1,04 \times 10^{-5} \text{ mol de elétrons/amp-seg}) = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol de elétrons}$$

($1,04 \times 10^{-5}$ mol/amp-seg é calculado a partir do valor do coulomb, sendo que este tem uma incerteza de cerca de $\pm 0,001\%$ — uma incerteza tão pequena que pode ser desprezada nestes cálculos. Um coulomb é a quantidade de eletricidade necessária para depositar $1,04 \times 10^{-5}$ mol de prata.)

2. Calcule o número de moles de cobre depositados no catodo, provenientes do eletrólito que contém íons cobre.

Resposta: $\frac{(0,60 \text{ g}) \text{ Cu depositado}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,94 \times 10^{-2} \text{ mol de Cu}$

3. Calcule o número de moles de prata depositados no catodo, provenientes do eletrólito que contém íons prata.

Resposta: $\frac{(2,03 \text{ g}) \text{ Ag depositada}}{108 \text{ g/mol}} = 1,88 \times 10^{-2} \text{ mol de Ag}$

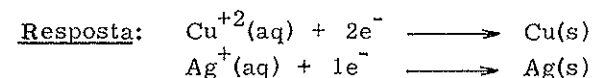
4. Calcule a relação entre os moles de elétrons e os moles de cobre reduzidos.

Resposta: $\frac{\text{moles de elétrons}}{\text{moles de Cu reduzidos}} = \frac{(1,9 \times 10^{-2}) \text{ mol de elétrons}}{(0,94 \times 10^{-2}) \text{ mol de Cu}} = 2,0 \frac{\text{moles de } e^-}{\text{mol de Cu}}$

5. Calcule a relação entre os moles de elétrons e moles de prata reduzidos.

Resposta: $\frac{\text{moles de elétrons}}{\text{moles de Ag reduzidos}} = \frac{(1,9 \times 10^{-2}) \text{ mol de elétrons}}{(1,98 \times 10^{-2}) \text{ mol de prata}} = 1,0 \frac{\text{mol de } e^-}{\text{mol de Ag}}$

6. Escreva equações para as reações dos catodos. Admita que as espécies reagentes são íons simples de cobre e de prata.

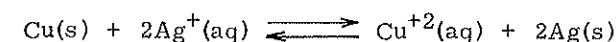


7. Calcule a relação entre os moles de prata e de cobre reduzidos.

Resposta: $\frac{\text{moles de Ag reduzidos}}{\text{moles de Cu reduzidos}} = \frac{(1,88 \times 10^{-2}) \text{ mol de Ag}}{(0,94 \times 10^{-2}) \text{ mol de Cu}} = 2,0 \frac{\text{moles de Ag}}{\text{mol de Cu}}$

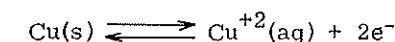
8. Compare esta relação com a que você obteve na Experiência 7.

Resposta: É a mesma.

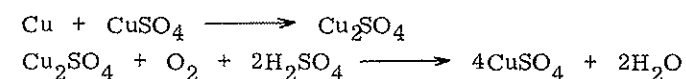


9. Escreva a equação balanceada para a reação de oxidação que ocorre no anodo de cobre. O que esperaria você a respeito da comparação entre a perda de massa do anodo de cobre e o ganho de massa do catodo?

Resposta:



Esperaria que fossem iguais. Esta é uma resposta natural do estudante. Na amostra de dados, a massa perdida pelo anodo é maior do que a acrescentada ao catodo. Tal diferença, não muito significativa, é plausível de ser encontrada. Isto ocorre, porque há uma alta densidade de corrente em uma pequena área do anodo, causando uma desigualdade na remoção do metal. Nota-se também a presença de partículas de cobre ao se lavar o eletrodo na acetona. Além disso, a concentração do CuSO_4 tende a aumentar e a do H_2SO_4 a diminuir. Podem existir CuSO_4 e Cu_2SO_4 na solução de sulfato de cobre. No anodo o Cu é oxidado tanto a Cu^+ como a Cu^{+2} . O Cu^+ é então oxidado a Cu^{+2} na solução. Além disso, algum cobre se dissolve de acordo com a reação



Estas reações explicam a diferença entre a perda de massa do anodo de cobre e o acréscimo no catodo.

10. Mencione algumas fontes de erros em suas medidas e processos. Com quantos algarismos significativos seus dados permitem escrever a relação entre os moles?

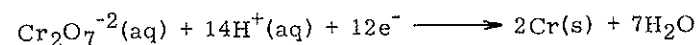
Resposta: O maior erro está na medida da corrente. Não só é difícil mantê-la constante como sua incerteza é pelo menos $\pm 5\%$. A massa do cobre (aproximadamente 0,60 g) apresenta uma incerteza de $\pm 0,02$ g, o que significa um erro de 3%. A incerteza da medida de tempo pode ser desprezada desde que avaliada com aproximação de um segundo. Assim, a incerteza total varia entre 5 e 10%, justificando o uso de 2 algarismos significativos.

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)?

Resposta: Cromo (VI) precisa de 6 elétrons para formar cromo metálico.

$$\frac{52,0 \text{ g de Cr}}{52,0 \text{ g/mol}} = 1,00 \text{ mol de Cr}$$

Desde que cada átomo de cromo depositado requer 6 elétrons, 1,00 mol de átomos necessitarão 6,00 moles de elétrons. O cromo é geralmente depositado a partir de soluções ácidas do íon Cr^{VI} cromato.



MATERIAL SUPLEMENTAR

Artigos

1. A. O. C. Nier, "The mass spectrometer", Scientific American, março de 1953* (separata nº 256)**. Conveniente para os estudantes mais adiantados.
2. B. Crawford, Jr., "Chemical analysis by infrared", Scientific American, outubro de 1953*. Útil para os professores e adequado aos estudantes mais adiantados.
3. G. C. Pimentel, "Infrared spectroscopy, a chemist's tool", J. Chem Education, 37, 651-657 (1960). Útil para os professores e adequado aos estudantes mais adiantados.

Livros

1. M. J. Sienko and R. A. Plane, Química, Editora Nacional, São Paulo, (1967-1968). O capítulo 3 é recomendável aos estudantes de melhor nível. Trata das Leis de Faraday, descreve as experiências com tubos de descarga, a determinação da relação e/m e o átomo nuclear.
2. W. J. Moore, Físico-Química, Editora da Universidade de São Paulo a Ao Livro Técnico S. A. O capítulo 8, indicado aos alunos mais adiantados, é útil para o professor. Contém, entre outros, os tópicos tratados na referência acima, porém com tratamento quantitativo.
3. G. M. Barrow, Physical Chemistry, McGraw-Hill, New York (1961). O capítulo 10 oferece uma excelente base e aprofundamento para o professor, sendo porém muito avançado para alunos de curso secundário. Ele considera a espectroscopia de vibração, de rotação e eletrônica, com detalhes quantitativos.

Filmes

PARA INFORMAÇÃO CONSULTE A Lista de Filmes NO FIM DO 3º VOLUME DESTA GUIA.

ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 23 minutos

Foi produzido com a colaboração do Professor Bryce Crawford, da Universidade de Minnesota. O professor Crawford, que aparece no filme, é um dos maiores espectroscopistas do mundo. O filme correlaciona muito bem as discussões das propriedades da luz e da espectroscopia do infravermelho, apresentadas no Livro-Texto. Aprofunda mais a espectroscopia de microondas. São tratados os seguintes tópicos:

1. A dispersão da luz branca em um espectro: cor e frequência.

* Incluído no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach"; reimpresso pelo Scientific American.

** Pode ser solicitado a W. H. Freeman and Co., San Francisco. Indicar o número.

2. A existência de energia ondulatória além dos limites do espectro visível.
3. Os detalhes da construção e operação de um espectrômetro.
4. Freqüências de vibrações ressonantes, demonstradas através de um modelo tipo bola-e-mola da molécula do CO_2 .
5. O efeito dos isótopos, observado para HCl e DCl .
6. A diferença entre os espectros infravermelhos de CHCl_3 e CCl_4 e seu uso para análise quantitativa de uma mistura.
7. A quantização dos níveis de energia rotacional.

Este filme dá uma ajuda valiosa na introdução da espectroscopia quando não se tem uma base adquirida em um curso anterior de física.

CRISTAIS E SUAS ESTRUTURAS

Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 22 minutos

O professor J. Arthur Campbell, do Harvey Mudd College, colaborou na produção deste filme e nele aparece. Demonstra algumas propriedades comuns dos cristais (faces planas, pontos de fusão nítidos, clivagem) e introduz a difração dos raios-X. Tais propriedades levam a concluir que os cristais são formados por arranjos de átomos que se repetem regularmente. A maneira de se descobrir estes arranjos é ilustrada por experimentos feitos numa cuba de onda, dando uma observação direta dos tipos de medidas pelas quais as estruturas são determinadas.

Este filme pode ser mostrado com o capítulo 14 ou 17. Visto que a lei de Bragg é usada nos cálculos, podem surgir perguntas sobre o significado do seno do ângulo θ . Responda simplesmente que é a relação entre o lado oposto e a hipotenusa de um triângulo retângulo.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

No Capítulo 2 fizemos uma apresentação autoritária da teoria atômica. Esta teoria conduz naturalmente ao balanceamento de equações e às relações entre massas. Após o estudante ter adquirido confiança na sua utilidade, aplicando-a aos seus próprios dados experimentais, voltamos a examinar alguns pontos básicos para sua aceitação.

Esta apresentação foi escolhida depois de prolongadas deliberações em que tomaram parte quase todos os colaboradores do projeto Chem Study. (Entre os trinta e cinco cientistas e educadores havia uns sete ou oito pesquisadores de renome internacional.) No consenso deste grupo firmou-se a idéia de que os cientistas de maturidade reconhecida acreditam na utilidade da teoria atômica porque eles próprios já tiveram inúmeros sucessos ao aplicá-la nos mais diversos campos. Todos concordaram que o tema experimental do curso não seria respeitado se desde o início fôsse enumeradas "provas" da teoria, visto que o estudante ainda não poderia contribuir com sua própria experiência.

É possível desenvolver a hipótese atômica a partir das leis das combinações químicas. Isto pode ser feito melhor, somente após o estudante ter acumulado uma quantidade substancial de conhecimentos de química descritiva — suficiente para capacitá-lo a entender claramente o significado de termos como hidrogênio, oxigênio, peróxido de hidrogênio, reação química, composição, razão de massas, elementos e compostos. Somente então ele é convidado a seguir (numa idade de 16 anos) o raciocínio indutivo que levou mais de 50 anos para ser aceito mesmo pelos mais brilhantes cientistas do mundo. É provável que no início de um curso os alunos não acompanhem as argumentações necessárias à hipótese atômica, o que traz um atraso na programação e, além do mais, tal enfoque negligencia a vantagem que podemos tirar do fato dos alunos já acreditarem nos átomos (sem razões para isso).

Uma alternativa usada em cursos tradicionais é apresentar as leis das combinações químicas durante as primeiras semanas do curso. Isto exige a memorização de definições de elemento, composto, fenômeno físico, fenômeno químico, mistura, homogêneo, heterogêneo, etc. A arbitrariedade de tais definições classifica esta alternativa como francamente autoritária.

Algumas tentativas para evitar a introdução histórica e apresentar uma base experimental para a teoria atômica fundamentam-se nos métodos "modernos" de demonstração da natureza corpuscular da matéria. Em outras palavras, o estudante recebe uma base experimental de uma teoria atômica que ele deve aceitar e acreditar, concordando que existem coisas invisíveis, chamadas elétrons, que escapam de filamentos aquecidos, que são acelerados por voltagem elétrica, que ao atravessarem um gás produzem partículas eletrizadas (não será este um argumento redundante?) e que, por sua vez, podem também ser aceleradas por outra voltagem. Ele deve aceitar também o fato de que essas partículas móveis (se é que existem) seguem uma trajetória curva em um campo magnético. As linhas produzidas numa chapa fotográfica (como são produzidas?) mostram também a existência dos átomos. Que ilusão pretender uma aproximação experimental baseada em tais experimentos!

Com estas considerações em mente, concluímos que para obter os melhores resultados deveríamos propor a teoria atômica por tentativa — como uma hipótese de trabalho a ser testada e julgada pelo seu sucesso. Esta é uma verdadeira aproximação científica, e permite uma introdução simples e intuitiva ao conceito de balanceamento de equações, existência de relações definidas de massa, diferença entre elementos e compostos, etc. Então, no Capítulo 14, depois de o estudante ter acumulado um conhecimento experimental suficiente, nós revemos as provas da teoria atômica, começando com a evidência química, que já lhe é familiar. Mesmo agora, quando o estudante está no meio do curso, o funcionamento de um espectrógrafo de massa lhe parecerá algo misterioso, mas afinal este instrumento tão com-

plicado só é mencionado depois de um razoável período de trabalhos de laboratório. Além disso, esta oportuna revisão das evidências da existência de átomos, apresentada de um modo útil e sofisticado, pode mostrar ao estudante o modo pelo qual as teorias científicas ganham a aceitação geral. A consistência entre diferentes tipos de dados estabelece a confiança na teoria. Um único comportamento deve ser interpretado como uma teia de premissas. A credibilidade da interpretação fica atestada pela sua viabilidade quando, examinada no conjunto, se harmoniza com outros tipos de evidências.

A NATUREZA DAS PROVAS

Os cientistas estão certos de todas as evidências da existência dos átomos apresentadas neste capítulo, assim com outras não citadas aqui. Contudo eles não afirmam ter provado a existência dos átomos. A explicação de tal atitude está ligada à natureza das provas. Provar uma proposição requer mais do que a consistência com todas as evidências conhecidas; requer também que a proposição seja e permaneça sendo a única capaz de explicar os fatos. Esta garantia não se tem. Permanece sempre a possibilidade de que novos experimentos nos obriguem a modificar ou mesmo abandonar teorias em uso corrente. Como esta possibilidade não pode ser de todo desprezada, os cientistas são muito cautelosos ao fazerem asserções dogmáticas considerando as provas como definitivas. Quando um cientista diz que acredita em átomos, ele quer dizer apenas que é útil crer em átomos. É afinal uma atitude de tentativa, pois ele está preparado para rejeitar sua crença desde que apareça uma nova evidência que a contradiga.

A ORIGEM DA HIPÓTESE ATÔMICA

Há duas possíveis motivações ligadas à discussão da origem da hipótese atômica: o relato histórico do processo ou uma introdução lógica baseada nas evidências químicas. De certo modo uma discussão cronológica deve revelar uma lógica e, assim, a primeira motivação pode abranger a segunda. O contrário não é verdadeiro, pois se o que se pretende é somente esclarecer de que modo as evidências químicas servem de suporte à teoria atômica, não há obrigação de percorrer o tortuoso processo pelo qual tal lógica foi reconhecida. Não há necessidade de conduzir o estudante pelo errôneo caminho de Dalton para as massas atômicas (incorretas) assim como também não é preciso que percorra o meio século de confusão que precedeu a aceitação e o uso real desta teoria. Entretanto, se alguém tem por intento inteirar o estudante sobre a compreensão da lógica, é indesejável inseri-la na cronologia porque isso é acentadamente difícil. O caminho pelo qual se chega à hipótese atômica a partir das massas que se combinam é direto, embora não muito simples. Inclusive não é fácil aos alunos, principalmente se considerarmos que terão três ou quatro períodos de aula para seguir essa lógica, quando os melhores cientistas levaram cinquenta anos.

Por que, então tantos educadores (Conant, por exemplo) adotam o rumo histórico, ou apresentação cronológica? A resposta é: há uma motivação muito mais profunda no relato cronológico do que numa "apresentação direta dos dados" sobre quem descobriu o que e quando. O desenvolvimento histórico revela que o caminho para a compreensão do meio que nos rodeia está repleto de etapas incorretas. Revela também que os pontos de vista aceitáveis à luz dos conhecimentos atuais podem ser do mesmo modo modificados amanhã. Prova, por exemplo, a afirmação feita anteriormente: "É inerente à exploração do desconhecido o fato de que nem toda etapa é um avanço, embora não haja outro meio de avançar a não ser por etapas".

Um exame histórico acurado revelará inevitavelmente a adequação da fábula da criança perdida, dada no Capítulo 1. Essas considerações são úteis e devem ser levadas em conta, se pretendemos dar um verdadeiro curso introdutório de ciência. De fato, a importância que damos a estes aspectos do processo científico se evidencia na proeminência com que aparecem no Capítulo 1 (através da fábula da criança perdida) e por todo o livro (na ênfase dada à incerteza e à tentativa). A aproximação histórica é deliberadamente usada na seção 15-1.4, quando é mostrado o desenvolvimento da nossa compreensão dos estados de energia dos átomos. Este exemplo serve admiravelmente aos propósitos mencionados acima. Ele foi conscienciosamente escolhido de preferência ao desenvolvimento histórico da origem da hipótese atômica. Utilizando um desenvolvimento da hipótese atômica livre da história, é possível uma apresentação mais simples e fácil da lógica pela qual as evidências químicas apoiam a teoria atômica.

PROVA QUÍMICA PARA A EXISTÊNCIA DE ÁTOMOS

A lógica pela qual as provas químicas conduzem à hipótese atômica é direta.

1. Existem compostos e elementos. Operacionalmente, um elemento é uma substância que não pode ser decomposta em duas ou mais substâncias diferentes e um composto é uma substância que pode ser decomposta em duas ou mais substâncias diferentes.
2. Os compostos apresentam uma composição definida (em termos das massas relativas dos elementos que os formam). Há entretanto algumas exceções (por exemplo $\text{Cu}_{1,8-2,0}\text{S}$) que não invalidam esta afirmativa. A composição definida não prova por si só a existência de átomos — ela é consistente com a existência dos mesmos. A falta de composição definida não desagrada a existência de átomos — as falhas são explicadas admitindo-se que algumas posições na rede cristalina do composto estejam vagas.
3. Quando dois elementos se combinam formando dois ou mais compostos diferentes, suas massas relativas guardam uma relação de números inteiros e simples (lei das proporções múltiplas simples).
4. Os gases reagem em proporções volumétricas simples e se o produto for gasoso a razão entre os volumes de reagentes e produtos é também um número inteiro (lei das combinações volumétricas).

A primeira evidência — existência de elementos e compostos — é consistente com a hipótese atômica embora não constitua por si só uma prova. Para isto basta lembrar que as diferenças entre elementos e compostos já era conhecida alguns séculos antes de Dalton propor a hipótese atômica.

A segunda evidência provoca questões reais sobre a estrutura da matéria. Por que os elementos reagem somente em determinadas proporções? Este fato exige a consideração de modelos para a estrutura da matéria — modelos que "explicam" a composição definida dos compostos. Novamente os fatos são consistentes (de um modo intuitivo e satisfatório) com a teoria atômica, mas não a sugerem por si mesmos.

A terceira evidência realmente sugere a teoria atômica. Relações simples de números inteiros sugerem "unidades" ou "porções". Uma certa quantidade de oxigênio pode reagir com uma "porção" de hidrogênio, com duas "porções", mas nunca com 1,8732 "porções". Estas relações simples de números inteiros aparecem em toda a química, relacionando-se com a composição dos compostos. Assim, a composição do NH_3 se relaciona com as de NO e H_2O_2 .

0,0625 g de hidrogênio reage com 1,000 g de oxigênio (em H_2O_2)

0,8750 g de nitrogênio reage com 1,000 g de oxigênio (em NO)

3(0,0625) g de hidrogênio reage com 0,8750 g de nitrogênio (em NH_3)

Essas evidências levam naturalmente a modelos que devem envolver "porções", "partículas" ou, finalmente, átomos.

A quarta evidência novamente envolve relações de números inteiros e simples, porém de outro modo — são relações de volumes. Dois volumes de hidrogênio reagem com um volume de oxigênio e produzem dois volumes de vapor d'água (todos à mesma pressão e temperatura). Outra vez estas relações de números inteiros levam a modelos construídos, de algum modo, de "unidades" ou "porções", e apontam o caminho para a teoria atômica. Uma vez proposto um modelo, precisamos apenas verificar se é consistente com os fatos conhecidos. O estudante já sabe que essa teoria é consistente com muitos fatos experimentais que ele próprio verificou e, sem dúvida, está pronto a acreditar que realmente ela passe por esse teste.

Este é o fundamento da lógica pela qual as evidências químicas servem de suporte à teoria atômica. Muitos estudantes do curso secundário têm capacidade para compreender este raciocínio. A teoria atômica, ocupando um lugar tão importante na química, exige uma apresentação bastante aguçada.

EVIDÊNCIAS PARA A EXISTÊNCIA DE ÁTOMOS, A PARTIR DOS MOVIMENTOS DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS

Outras evidências para a existência de átomos e moléculas se encontram em observações melhor explicadas em termos de movimento. De acordo com a lei de Newton, aplicável a todos os corpos visíveis, a quantidade de movimento se conserva.

$$\Delta(mv) = 0 \quad (1)$$

A força (f) necessária para acelerar os corpos é igual ao produto da massa (m) pela aceleração (g).

$$f = mg \quad (2)$$

A energia cinética de um corpo em movimento é

$$E. C. = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3)$$

Supondo que essas mesmas relações se apliquem às partículas invisíveis postuladas (átomos e moléculas), temos explicações quantitativas que nos levam a uma certeza maior sobre a existência de átomos. Isto é verdadeiro em relação a uma grande variedade de fenômenos.

Comportamento dos Gases

A teoria cinética dos gases* imaginada para gases "ideais" (partículas com massa porém apresentando volume e forças atrativas desprezíveis) prevê de

* Em 1738, Daniel Bernoulli, físico e matemático suíço, explicou a pressão dos gases através do rápido movimento de pequenas partículas. Em 1748, o cientista

modo notável o comportamento dos gases reais. Ela está de acordo com o comportamento PVT, hipótese de Avogadro, velocidades de efusão, fenômenos de difusão e viscosidade. Além disso, as velocidades de efusão e difusão de diferentes gases coincidem com as previstas pela teoria cinética para partículas de massas correspondentes às massas moleculares.

Difusão nas Fases Condensadas

A difusão de substâncias em líquidos e sua dependência da temperatura corroboram a hipótese de que existem partículas (átomos, moléculas ou íons) em movimento nos líquidos e que a temperatura aumenta este movimento. Nos sólidos, os efeitos cinéticos são mais difíceis de serem observados mas é necessário admitir o movimento de partículas para explicar a fusão, evaporação, dissolução em líquidos ou gases, onde os efeitos cinéticos são visíveis.

Gases a Baixas Pressões

Muitos dos fenômenos descritos neste capítulo se processam em tubos de vácuo, nos quais sempre aparece algum efeito novo. A teoria corpuscular dos gases nos ajuda a interpretar tais efeitos.

Um frasco de 245 ml com 0,01 mol de um gás (a $25^\circ C$ e 1 atm) contém aproximadamente 6×10^{21} moléculas. Se por meio de uma bomba de vácuo, a pressão for reduzida a 10^{-8} atm, permanecerão ainda 10^{-10} mol ou 6×10^{13} moléculas. Embora este seja um número bem grande de moléculas, praticamente não se verificam colisões entre elas. Isto acontece porque a distância média que percorrem entre duas colisões, denominada caminho livre médio, é muito grande. Se em cada mililitro existirem n partículas de diâmetro d, o caminho livre médio em centímetros será

$$\text{caminho livre médio} = \frac{1}{\sqrt{2}n d^2} \quad (4)$$

O número de moléculas existentes em um mililitro de gás a $25^\circ C$ e 1 atm é $2,5 \times 10^{19}$. Se o diâmetro molecular for 3×10^{-8} cm, o caminho livre médio será 1×10^{-5} cm. Nessas condições o caminho livre é 330 vezes o diâmetro molecular e aproximadamente 30 vezes a distância média entre as moléculas. Se a pressão e o número de moléculas forem reduzidos a um milionésimo (10^{-6}) do seu valor inicial, o caminho livre médio aumenta para 10 cm. A 10^{-8} atm ele se torna 1000 cm. Num recipiente de tamanho comum, as colisões entre as moléculas tornam-se raras a esta pressão — a maioria das colisões se dão com as paredes do recipiente.

Num tubo de gás semelhante ao da figura 14-4 (Livro-Texto, pág. 327) qualquer elétron enviado à fase gasosa colidirá com as moléculas do gás e será desviado. Quando a quantidade de gás é diminuída, o caminho livre médio dos elétrons

russo Lomonosov sugeriu a teoria cinética para explicar os efeitos da temperatura e pressão sobre os gases. Entretanto estas brilhantes proposições iniciais da teoria atômica praticamente não causaram um impacto suficiente para promover uma visão atômica da estrutura da matéria. Os detalhes da teoria cinética só foram desenvolvidos uns cem anos depois (1860-1890), quando a teoria atômica já havia sido deduzida a partir das evidências químicas.

aumenta e como resultado, por meio de um campo elétrico, eles podem ser acelerados (entre as colisões) a altas velocidades. Assim colidem com maior energia e ionizam as moléculas do gás. A cõr provém dos íons excitados. À pressões baixas, a maioria dos elétrons pode chegar à outra extremidade do tubo sem sofrer colisões. Com isto, poucos íons são produzidos e a luminosidade novamente desaparece.

Raios de Matéria

Grande parte das provas da existência de átomos e moléculas provém do comportamento dos raios de matéria. Estes raios se comportam como se fossem feitos de partículas distintas, com massas definidas e velocidades próprias, obedecendo as leis do movimento [equações (1), (2) e (3)].

Os raios de matéria, assim como os de luz, propagam-se retilineamente até serem defletidos. Tanto os luminosos como os de matéria neutra, não sofrem alterações de velocidade ou direção quando submetidos a campos magnéticos ou elétricos, o que não acontece com os de matéria eletrizada. Estes respondem aos campos elétricos e magnéticos do mesmo modo que o fazem os corpos visíveis que conhecemos. As massas dessas partículas correspondem às já conhecidas para átomos e moléculas.

Os raios positivos e negativos podem ser produzidos em tubos onde foi feito vácuo. Todos os raios negativos, independentemente na natureza dos eletrodos, mostram uma trajetória altamente curva, que corresponde a um único valor para e/m .

$$e/m = 1,77 \times 10^8 \text{ coulomb/g}$$

Essas partículas são denominadas elétrons. Sua carga (a carga de um elétron) foi avaliada em $1,60 \times 10^{-19}$ coulomb. Dêsse modo, a massa do elétron (em velocidades não relativistas) é 9×10^{-28} g.

Todos os raios positivos apresentam deflexões menores. Os mais desviados (átomos de hidrogênio ionizados) apresentam uma relação e/m que é $1/1840$ da relação para o elétron. Se as partículas do raio de hidrogênio conduzem uma carga de magnitude igual a do elétron, mas de sinal contrário, suas massas devem ser 1840 vezes maiores que a do elétron. Raios de H^+ são raios de prótons. Todos os outros raios positivos apresentam deflexões menores; portanto, suas massas devem ser maiores que a do próton, visto não ter sido encontrada nenhuma carga menor que a do próton ou do elétron.

J. J. Thomson estudou os raios positivos provenientes de diversos gases e estabeleceu que as massas são as previstas pela teoria atômica para átomos e moléculas e que os valores são aproximadamente números inteiros na escala de de massas atômicas baseadas no átomo de oxigênio 16. Experimentos posteriores mostraram que as substâncias cujas massas atômicas diferem substancialmente de números inteiros dão dois ou mais valores para e/m , sendo que em cada um a massa tem aproximadamente um valor inteiro. Tais substâncias são misturas de isótopos. Os átomos de cada isótopo apresentam o mesmo número de massa.

O espectrógrafo de massa é um instrumento especialmente designado para determinar valores precisos de e/m e, portanto, massas atômicas. Ele pode separar átomos de dois elementos de mesmo número de massa porém de massas exatas ligeiramente diferentes. O isótopo 3H do hidrogênio tem massa 3,017029 enquanto que a do 3He é 3,017016.

Todos os outros raios negativos, com exceção dos elétrons, apresentam deflexões pequenas, comparáveis às dos raios positivos. Eles podem ser explicados em termos de átomos ou moléculas carregados negativamente, assim como os raios positivos são interpretados como sendo partículas positivamente carregadas.

TAMANHO DOS ÁTOMOS: AS DIMENSÕES E FORMAS DAS MOLÉCULAS

O tamanho de um objeto representa as dimensões das superfícies que o limitam. A mecânica quântica nos informa que a probabilidade de encontrar um elétron tende para zero quando sua distância em relação ao núcleo se torna infinitamente grande; o átomo não tem superfícies limitantes. Com tudo isso, os químicos estão conscientes sobre o que chamam "tamanho" do átomo. O que eles têm em mente é uma definição operacional. Apesar dos átomos terem um volume infinito, agrupam-se bem próximos, com distâncias definidas, tanto nos sólidos como nos líquidos e moléculas. Essas distâncias nos agrupamentos e ligações servem de base para se definir os "tamanhos efetivos". Visto que os agrupamentos têm grande influência na explicação das propriedades químicas, os "tamanhos efetivos" são muito importantes para os químicos.

Em certo sentido os experimentos sobre colisões são ambíguos para definir o tamanho atômico. O desvio causado pela colisão depende da energia com que as partículas colidem. Apesar disso, a dispersão causada pela colisão entre átomos neutros no estado gasoso tem dado informações valiosas sobre o tamanho efetivo dos átomos. As velocidades estão numa faixa onde os elétrons exercem forças significativas. Assim sendo, as dispersões são interpretadas em termos de um modelo simplificado; todas as colisões são consideradas do tipo das bolas de bilhar. Os tamanhos efetivos encontrados estão em razoável acordo com as distâncias internucleares determinadas em sólidos e líquidos por meio de outras técnicas. Análises mais cuidadosas mostram pequenas discrepâncias entre as dispersões esperadas (baseadas no modelo atômico de esferas compactas) e as imagens experimentais. Estas discrepâncias podem ser consideradas provas experimentais para a não existência de superfície limitante nos átomos.

Todos os outros métodos que consideraremos são espectroscópicos — métodos que envolvem interação entre luz e matéria.*

Difração dos Raios-X

O método da difração de raios-X em cristais, utilizado para determinar o espaçamento entre os átomos, surgiu em 1912 quando Max von Laue previu que os cristais deveriam dar uma imagem de difração desde que se empregasse uma luz de comprimento de onda equivalente às distâncias interatômicas do cristal. Dois cientistas ingleses, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, verificaram que os desvios dos raios-X poderiam ser explicados pela reflexão dos raios nas camadas sucessivas de átomos do cristal. Para um certo ângulo θ formado entre o raio de comprimento de onda λ e as camadas atômicas, as reflexões de camadas diferentes se reforçam. A equação é

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde n é um número inteiro e d é a distância entre as camadas refletoras.

Os dados experimentais são então comparados com as imagens de difração calculadas em base de modelos. Assim, arranjos atômicos diferentes indicam espaçamentos diferentes entre as camadas (outros valores para d) e, como consequência, imagens de difração também diferentes. Deve-se então variar tanto o

* O termo "luz" indica a faixa completa do espectro e não deve ser confundido com "luz visível", a limitada região do espectro sensível ao olho humano.

empacotamento cristalino como o raio atômico previstos, até se obter uma reprodução da imagem observada. Para os empacotamentos simples (como metais ou sólidos iônicos simples) não é difícil encontrar-se os parâmetros apropriados. Já para os cristais moleculares a análise é muito mais difícil.

Os métodos de raios-X são aplicáveis a sólidos dentro de um grande intervalo de temperatura. Não se aplicam a gases e as imagens obtidas de líquidos são difíceis de serem interpretadas, devido à desordem das moléculas. Em nenhuma das fases o átomo de hidrogênio é localizado com exatidão.

Espectroscopia de Microondas

Um meio para conhecer-se as distâncias entre os átomos de uma molécula na fase gasosa se baseia na rotação molecular. As frequências de rotação são determinadas pelo momento de inércia molecular. Desde que se conheçam as massas atômicas, os dados obtidos nos levam a uma medida do equilíbrio das distâncias internucleares. O espectro de microondas é formado por uma série de linhas, cada uma representando a frequência absorvida pela molécula. Para uma molécula diatômica, as linhas são igualmente afastadas e a frequência ν é dada por (5):

$$\nu \text{ (ciclos/seg)} = J(J + 1) \left(\frac{h}{8\pi^2 I} \right) \quad (5)$$

$J = 0, 1, 2, 3, \dots$

Onde h é a constante de Planck = $6,624 \times 10^{-27}$ erg-seg, I é o momento de inércia em g-cm^2 e J é um número inteiro. A espectroscopia de microondas tem grande exatidão porém é de utilização limitada. Só é aplicável a substâncias gasosas com momento dipolar diferente de zero. Com exceção das moléculas mais simétricas, é difícil analisar os espectros rotacionais. Além disso, quando o espectro pode ser interpretado, as distâncias internucleares podem ser medidas com aproximação de apenas $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

Espectroscopia do Infravermelho

A absorção de energia na região do infravermelho está relacionada com os movimentos vibracionais das moléculas. As frequências são determinadas pela geometria molecular e pelas forças das ligações químicas. Como o espectro é facilmente obtido para sólidos, líquidos ou gases, a técnica do infravermelho é provavelmente a mais importante e a mais usada pelos químicos. Faz parte da rotina de qualquer curso de química em nível universitário. Em química orgânica, os espectros de infravermelho têm tanta importância quanto os pontos de fusão.

As interpretações são feitas analisando-se a dependência existente entre a energia molecular e as distâncias internucleares.*

Assim, colocando-se a energia molecular em função das distâncias internucleares, relaciona-se energia com posição e é apropriado denominar isto de

* Essa dependência da energia potencial pode ser usada porque os movimentos do núcleo são lentos em relação aos dos elétrons. Enquanto os núcleos vibram em torno de suas posições de equilíbrio, a distribuição dos elétrons se reajusta continuamente. Assim, a energia molecular se altera para o novo valor por uma distância internuclear aquém da ótima. Esta distinção entre movimento do elétron e movimento nuclear é denominada aproximação de Born-Oppenheimer.

diagrama de energia potencial ou, em linguagem comum, uma "função potencial". A linha cheia da figura 14-2 mostra um gráfico típico da energia molecular em função da distância internuclear para uma molécula diatômica.

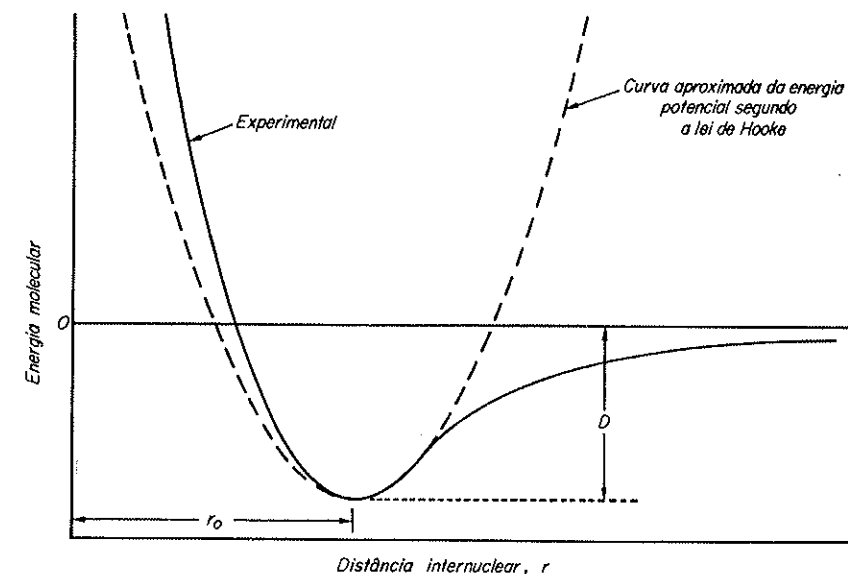


Fig. 14-2. Energia molecular versus distância internuclear para uma molécula diatômica.

A figura 14-2 mostra que a energia molecular é mínima para a distância internuclear r_0 . Isto fixa o comprimento da ligação de equilíbrio. Se houver alguma variação no comprimento da ligação, a energia aumenta estabelecendo uma nova força. Assim, em relação aos lentos movimentos do núcleo, a energia molecular atua como uma mola de segurança. Os valores da energia molecular fixam a função potencial dos movimentos vibratórios dos átomos.

Tratando quantitativamente o problema, a função potencial se aproxima de uma parábola, conforme indica o gráfico da figura 14-2 (linha interrompida). A fórmula matemática para esta curva é

$$V(r) = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad (6)$$

onde $x = r - r_0$ = deslocamento da posição de equilíbrio. A força que restaura o equilíbrio considerado em (6) é

$$F = kx \quad (7)$$

que é justamente a lei de Hooke, comumente aplicada para a vibração de objetos ligados por molas. A equação (7) é denominada "aproximação harmônica". A constante k da força restauradora do equilíbrio é determinada matematicamente pela curvatura da função potencial, $V(r)$, quando as distâncias são as de equilíbrio. Na prática o valor de k é tirado da frequência absorvida e das massas dos átomos que vibram.

É muito importante entender o significado de k pois é uma medida da força da ligação. De fato, para um dado par de átomos existem geralmente as seguintes relações lineares: a energia necessária para romper a ligação (D , na figura 14-2), o comprimento da ligação (r_0), a constante da força (k) e o tipo de ligação.

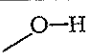
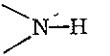
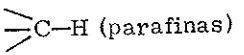
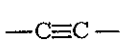
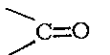
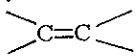
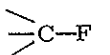
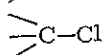
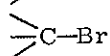
A tabela 14-II mostra alguns dados aplicados para ligações carbono-carbono e nitrogênio-nitrogênio. As mais fortes (ligações múltiplas) têm, logicamente, menores comprimentos e maiores constantes da força.

Tabela 14-II. Correlação Entre Tipo de Ligação, Comprimento da Ligação e Constante da Força

Ligação entre	como no,	Tipo da Ligação	Comprimento da Ligação (Å)	Constante da Força (dinas/cm)
C-C	etano	simples	1,54	5×10^5
C=C	etileno	dupla	1,34	10×10^5
C≡C	acetileno	tripla	1,21	16×10^5
N-N	hidrazina	simples	1,47	$4,5 \times 10^5$
N=N	N ₂ F ₂	dupla	1,25	13×10^5
N≡N	nitrogênio	tripla	1,10	23×10^5

Os espectros vibracionais das moléculas poliatômicas são mais complicados do que os das diatômicas. Felizmente certos grupos funcionais apresentam frequências vibracionais características. Por isso, o espectro infravermelho fornece valiosos dados para o reconhecimento de vários arranjos de átomos. A tabela 14-III mostra algumas frequências de absorções características de vários grupos

Tabela 14-III. Frequências de Absorção Características para Identificação de Algumas Ligações Químicas Usuais

Grupo Funcional	Intervalo de Frequência em que ocorre absorção (ciclos/seg)
	11,0 a $10,8 \times 10^{13}$
	10,5 a $9,9 \times 10^{13}$
	8,9 a $8,5 \times 10^{13}$
	6,8 a $6,3 \times 10^{13}$
	5,5 a $5,0 \times 10^{13}$
	5,0 a $4,9 \times 10^{13}$
	4,2 a $3,0 \times 10^{13}$
	2,4 a $1,8 \times 10^{13}$
	1,8 a $1,5 \times 10^{13}$

pamentos. É evidente que as frequências de vibração fornecem indicações sobre as ligações químicas. A obtenção de um espectro infravermelho e sua análise acurada fornecem um excelente meio para o químico ter uma boa compreensão sobre a estrutura de um composto desconhecido.

Outros Métodos Espectroscópicos

Os seguintes métodos são também empregados no estudo das estruturas moleculares:

1. Difração eletrônica — aplicada somente aos gases, pois é muito grande o grau de dispersão obtido de formas condensadas.
2. Difração de nêutrons — vem sendo aplicada após o desenvolvimento das pilhas nucleares, que fornecem fluxos de nêutrons com alta energia. Esta técnica é importante porque localiza com bastante exatidão os átomos de hidrogênio.
3. Ressonância magnética nuclear — tem a mesma potencialidade que o método do infravermelho, já discutido. Baseia-se nas propriedades magnéticas dos núcleos, responsáveis pela absorção de microondas quando submetidos a campo magnético intenso. As frequências absorvidas revelam os tipos de núcleos e seu envoltório químico.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 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.

- (a) Para cada composto, calcule a massa de nitrogênio combinada com 19,00 gramas de flúor.
- (b) Qual é a razão da massa calculada de nitrogênio no composto II para a do composto I?
- (c) 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 .

Resposta

(a) O composto I contém $23,67 - 19,00 = 4,67$ g de N/19,00 g de F.
O composto II contém $26,00 - 19,00 = 7,00$ g de N/19,00 g de F.

(b) $\frac{g \text{ N em II}}{g \text{ N em I}} = \frac{7,00}{4,67} = 1,50$

(c)

<u>(átomos de N)/(3 átomos de F)</u>	<u>Composto</u>
1	NF_3
3	N_2F_2
1,5	N_2F_4

O composto II tem 1,5 vezes mais nitrogênio do que o composto I, para uma mesma quantidade de flúor. O mesmo ocorre em N_2F_4 , mas não em N_2F_2 .

Ex. 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.

Resposta

A hipótese de Avogadro estabelece que "volumes iguais de gases (à mesma temperatura e pressão) contêm iguais números de moléculas". Como o volume de cloro é o dobro do volume do oxigênio, foram, então, produzidas duas vezes mais moléculas de cloro. Como as células estão ligadas em série, passa a mesma quantidade de corrente. Esta corrente "contou" duas moléculas de cloro para cada molécula de oxigênio produzida.

Ex. 14-3. Suponha que cinco medidas de cargas na gota de óleo dêem os valores

abaixo:

- $4,83 \times 10^{-19}$ coulomb
- $3,24 \times 10^{-19}$
- $9,62 \times 10^{-19}$
- $6,44 \times 10^{-19}$
- $4,80 \times 10^{-19}$

- (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.

Resposta

(a)

$$\frac{4,83 \times 10^{-19}}{3,24 \times 10^{-19}} = 1,49$$

$$\frac{3,24 \times 10^{-19}}{3,24 \times 10^{-19}} = 1,00$$

$$\frac{9,62 \times 10^{-19}}{3,24 \times 10^{-19}} = 2,97$$

$$\frac{3,24 \times 10^{-19}}{3,24 \times 10^{-19}} = 1,00$$

$$\frac{6,44 \times 10^{-19}}{3,24 \times 10^{-19}} = 1,99$$

$$\frac{4,80 \times 10^{-19}}{3,24 \times 10^{-19}} = 1,48$$

- (b) Como supomos que cada medida represente um número inteiro de cargas eletrônicas, o menor valor obtido, $3,24 \times 10^{-19}$, não pode representar a carga de um elétron, porque a primeira e a última medida não são múltiplos inteiros desse valor. Se o menor valor, $3,24 \times 10^{-19}$ coulomb, for a carga de dois elétrons, então, um elétron corresponderá a $\frac{1}{2}(3,24 \times 10^{-19}) = 1,62 \times 10^{-19}$ coulomb. Com este valor, todas as medidas, dentro do limite do erro experimental, são múltiplos inteiros de $1,62 \times 10^{-19}$.

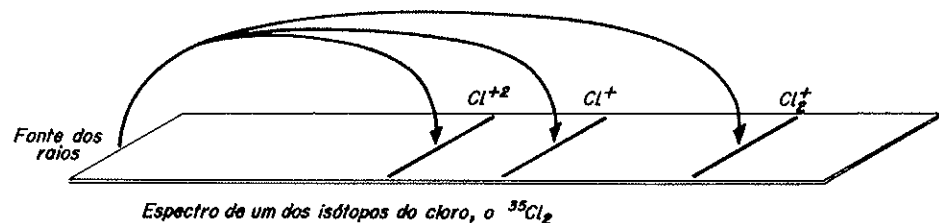
É interessante perguntar aos estudantes se as cinco medidas são consistentes com o valor $\frac{1}{3} \times 3,24 \times 10^{-19}$ coulomb para a carga do elétron (claro que não são) ou com $\frac{1}{4} \times 3,24 \times 10^{-19}$ (elas são). Pergunte, então, qual o critério para decidir se a carga é $1,62 \times 10^{-19}$ ou $0,81 \times 10^{-19}$ coulomb. Se ninguém encontrar a resposta, talvez seja interessante deixar que pensem até a próxima aula. Naturalmente, a resposta para isso é fazer novas determinações. Com isto, mais cedo ou mais tarde, algum resultado poderá ser coerente com o valor $0,81 \times 10^{-19}$ e não com $1,62 \times 10^{-19}$, se o primeiro for o valor correto. Porém se $1,62 \times 10^{-19}$ representar realmente a carga do elétron, nunca será encontrado um valor inconsistente com ele.

Ex. 14-4. Quando o cloro, Cl_2 , é submetido a exame num espectrógrafo de mas

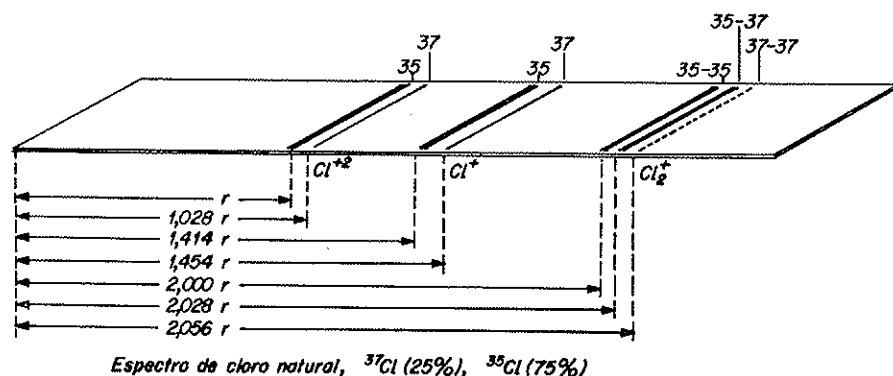
sa, formam-se os íons Cl_2^+ , Cl^+ e Cl^{+2} . Lembrando-se de que há dois isótopos de cloro, 35 (75%) e 37 (25%), descreva qualitativamente o aspecto do espectro de massa. Qual íon produzirá linhas de raio maior? Qual de raio menor? Quantas linhas produzirá cada íon?

Resposta

Qualitativamente, as partículas de maior massa e menor carga terão o maior raio de curvatura (Cl_2^+), e as de menor massa e maior carga terão o menor raio (Cl^{+2}). Logo, se existisse apenas um isótopo, teríamos três linhas, como se vê.



Cada uma destas linhas, contudo, será influenciada pela presença dos dois isótopos. Assim, haverá uma linha correspondente ao $(^{35}\text{Cl})^+2$ e outra ao $(^{37}\text{Cl})^+2$. O isótopo mais pesado, ^{37}Cl , terá o maior raio de curvatura. Como há três vezes mais ^{35}Cl do que ^{37}Cl , a linha mais interna será três vezes mais intensa. Um par semelhante será obtido para Cl^+ . As espécies Cl_2^+ formarão três linhas devido a $(^{37}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl})^+$, $(^{37}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl})^+$ e $(^{35}\text{Cl} - ^{35}\text{Cl})^+$. Assim obter-se-á um espectro semelhante ao indicado a seguir.



Os melhores estudantes poderão calcular as intensidades relativas das linhas produzidas pelo Cl_2^+ . A probabilidade de ambos os átomos serem ^{37}Cl será de $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{1}{16}$. A probabilidade de ambos serem ^{35}Cl será $\frac{3}{4} \times \frac{3}{4} = \frac{9}{16}$. As outras moléculas, numa fração $\frac{16}{16} - \frac{10}{16} = \frac{6}{16}$, conterão um átomo ^{35}Cl e um ^{37}Cl . Assim, as intensidades estarão na proporção 1:6:9.

Quantitativamente, os raios dependem da carga e da massa, conforme

indicado pela equação

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Vm}{e}}$$

Por meio desta expressão pode-se calcular quantitativamente os raios relativos. Na parte inferior da figura estão indicados os raios expressos em base do menor observado, isto é, o do $(^{35}\text{Cl})^+2$.

Ex. 14-5. Suponha que um espectrógrafo de massa seja usado para medir a relação carga/massa dos íons 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 íon tem uma única carga elétrica, calcule a massa de um íon. Repita o cálculo supondo que o íon possui duas cargas elétricas. Agora calcule o número de Avogadro a partir da massa de um mol de íons de flúor, usando ambos os cálculos feitos. Qual hipótese acerca da carga iônica você prefere? Poderia a outra também ser correta?

Resposta

Como é conhecido o valor $5,08 \times 10^3$ coulombs/grama para a relação e/m, e visto que $e = 1,60 \times 10^{-19}$, então $m = 1,60 \times 10^{-19} / 5,08 \times 10^3 = 3,16 \times 10^{-23}$ g. Se a relação carga/massa medida correspondesse a $2e/m$, então

$$m = \frac{2(1,60 \times 10^{-19})}{5,08 \times 10^3} = 2(3,16 \times 10^{-23}) = 6,32 \times 10^{-23} \text{ g.}$$

Usando o valor e, teremos para o número de Avogadro

$$\frac{19,0 \text{ g/mol de átomos}}{3,16 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}} = 6,02 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol de átomos}}$$

Usando $2e$, o número de Avogadro será

$$\frac{19,0}{6,32 \times 10^{-23}} = 3,01 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol de átomos}}$$

Tomando a carga de um só elétron, o valor encontrado para o número de Avogadro concorda com muitos outros dados, logo é um resultado aceitável. Foi tomado por base que a espécie detectada era F^+ .

A previsão de uma carga dupla seria consistente com o valor aceito para o número de Avogadro se a massa também fôsse o dobro. Neste caso a espécie estudada seria F_2^{+2} em vez de F^+ , o que é razoável.

Pr. 1. 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 car

bono nesta substância?

Resposta

$$\frac{1,0 \text{ g de H}}{1,0 \text{ g/mol}} = 1,0 \text{ mol de H}$$

$$\frac{3,0 \text{ g de C}}{12 \text{ g/mol}} = 0,25 \text{ mol de C}$$

Há $1,0/0,25 = 4,0$ átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono. A fórmula é CH_4 .

Pr. 2. 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.

Resposta

Para determinar as fórmulas é necessário conhecer o número de cada espécie atômica presente.

Para um dos compostos:

$$\text{moles de W} = \frac{\text{g de W}}{\text{massa molecular de W}}$$

$$\frac{1,82 \text{ g}}{184 \text{ g/mol}} = 0,0099 \text{ mol de W}$$

$$\frac{0,12 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 0,010 \text{ mol de C}$$

Como 0,0099 mol de W combina-se com 0,010 mol de C, a fórmula empírica deste composto, dentro da incerteza experimental, é WC .

Para o outro composto, $3,70 \text{ g}/184 \text{ g/mol} = 0,0205 \text{ mol de W}$ combina-se com 0,010 mol de C. Neste caso a fórmula empírica é W_2C .

Pr. 3. 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?

Resposta

Experimentalmente já era conhecido que 8 g de oxigênio combinam-se com 1 grama de hidrogênio para formar água. Se a fórmula fosse HO , o átomo de oxigênio deveria ser 8 vezes mais pesado que o de hidrogênio.

Pr. 4. O nitrogênio forma cinco compostos com o oxigênio, nos quais 1,00 gra-

ma 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.

Resposta

As cinco massas de oxigênio que se combinam com um grama de nitrogênio são 0,572, 1,14, 1,73, 2,28 e 2,85. Dividindo cada valor por 0,572, tem-se 1, 1,99, 3,02, 3,98 e 4,98 que, dentro dos limites da incerteza experimental, estão na proporção 1:2:3:4:5.

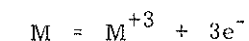
Esses dados provêm do fato de que cada átomo contido em um grama de nitrogênio pode se combinar com um número fixo de átomos de oxigênio. Sem se conhecer as massas atômicas, pode-se concluir que as fórmulas são N_xO_y , N_xO_{2y} , N_xO_{3y} , N_xO_{4y} e N_xO_{5y} . Dando-se as massas atômicas, as razões entre os números de átomos podem ser calculadas para cada fórmula.

$\text{N}_{0,0715}$	$\text{O}_{0,0358}$	N_2O
$\text{N}_{0,0715}$	$\text{O}_{0,0714}$	N_2O_2 ou NO
$\text{N}_{0,0715}$	$\text{O}_{0,1070}$	N_2O_3
$\text{N}_{0,0715}$	$\text{O}_{0,1425}$	N_2O_4 ou NO_2
$\text{N}_{0,0715}$	$\text{O}_{0,1781}$	N_2O_5

Pr. 5. 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.

Resposta

Qualquer metal que apresente a capacidade de perder 3 elétrons serve para a resposta. O estudante deve procurar semi-reações do tipo

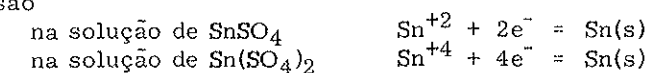


Encontrará no Apêndice 9, os íons Cr^{+3} , Fe^{+3} e Au^{+3} . Outros não incluídos nesse Apêndice são Sc, Y, as terras raras, Ga e In. A discussão pode se estender a estes, desde que se disponha de uma lista mais completa de valores de E° . Se isso ocorrer, observe a localização desses elementos na tabela periódica.

Pr. 6. 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 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$?

Resposta

2n. Visto que o íon sulfato, SO_4^{-2} , tem carga -2, os números de oxidação do Sn nos compostos SnSO_4 e $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ são respectivamente 2 e 4. Assim, as reações nos eletrodos são



Pr. 7. 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^- . Quantas gramas de Cu e Br^- estariam sendo formados durante a mesma operação discutida na figura?

Resposta

A reação de deposição, $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, requer o mesmo número de elétrons por mol que a reação $\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$, e assim teríamos 0,0300 mol de Cu. A reação $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$ requer um elétron por Br^- produzido, análoga à reação $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$, logo seriam formados 0,0600 mol de Br^- .

$$(0,0300 \text{ mol Cu}) \left(\frac{63,5 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 1,91 \text{ g de Cu}$$

$$(0,0600 \text{ mol Br}^-) \left(\frac{79,9 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 4,79 \text{ g de Br}^-$$

Pr. 8. 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.

- (a) Cite as regiões espectrais em que absorve (veja Figura 14-14).
 (b) Explique por que o monóxido de carbono é incolor.

Resposta

- (a) $1,2 \times 10^{11}$ está na região de microondas.
 $6,4 \times 10^{13}$ está na região do infravermelho.
 $1,5 \times 10^{15}$ está na região do ultravioleta.

(b) Visto não absorver luz na região visível, o monóxido de carbono é incolor.

Pr. 9. 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.

$$(1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}).$$

$$\text{Resposta: } 1,5 \times 10^{15} \text{ ciclos/seg:}$$

$$2,0 \times 10^{-5} \text{ cm/ciclo} = 2,0 \times 10^3 \text{ \AA/ciclo}$$

Resposta

$$1,2 \times 10^{11} \text{ ciclos/seg:}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,0 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{1,2 \times 10^{11} \text{ ciclos/seg}} = 0,25 \text{ cm/ciclo}$$

$$= 2,5 \times 10^7 \text{ \AA/ciclo}$$

$$6,4 \times 10^{13} \text{ ciclos/seg: } \lambda = \frac{3,0 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{6,4 \times 10^{13} \text{ ciclos/seg}} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ cm/ciclo}$$

$$= 4,7 \times 10^4 \text{ \AA/ciclo}$$

$$1,5 \times 10^{15} \text{ ciclos/seg: } \lambda = \frac{3,0 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{1,5 \times 10^{15} \text{ ciclos/seg}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ cm/ciclo}$$

$$= 2,0 \times 10^3 \text{ \AA/ciclo}$$

Pr. 10. A molécula de oxigênio apresenta vibração molecular na frequência de $2,4 \times 10^{13}$ ciclos/segundo. Se a pressão é tal que uma molécula de oxigênio faz cerca de 10^9 colisões por segundo, quantas vezes a molécula vibra entre as colisões?

Resposta

O número de vibrações por colisão é

$$\frac{2,4 \times 10^{13} \text{ ciclos/seg}}{10^9 \text{ colisões/seg}} = 2,4 \times 10^4 \frac{\text{ciclos}}{\text{colisão}}$$

Pr. 11. 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.

Resposta

As gotas caem devido à gravidade e movem-se para cima pela ação da força elétrica entre a placa eletrizada e as cargas presentes nas gotas. Como variam tanto a massa como o número de cargas associadas à cada gota, para que elas subam ou desçam é necessário que a força seja maior ou menor do que a força que puxa para baixo a gota carregada.

Pr. 12. 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.

Resposta

A descarga elétrica eletriza as partículas de poeira. Não importa que as cargas sejam negativas ou positivas porque uma das chapas as repelirá e a outra as atrairá. Em ambos os casos, as partículas se dirigem para uma das placas, onde se descarregam e sedimentam na câmara.

Pr. 13. Quantos elétrons seriam necessários para perfazer a massa de um grama? Qual seria a massa de um "mol" de elétrons?

Resposta

$$1 \text{ elétron} = 9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$$

$$\frac{1}{9,11 \times 10^{-28}} = 1,10 \times 10^{27} \text{ elétrons/g}$$

A massa de um mol de elétrons corresponde a

$$(9,11 \times 10^{-28})(6,02 \times 10^{23}) = 5,48 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Pr. 14. Ao aparecer a incandescência, quantas moléculas existiriam, aproximadamente, em cada centímetro cúbico do tubo representado na Figura 14-3? E à pressão bem baixa, quando a incandescência torna a desaparecer?

Resposta

A CNTP,

$$1 \text{ cm}^3 = \frac{1}{22400} \text{ mol}$$

ou

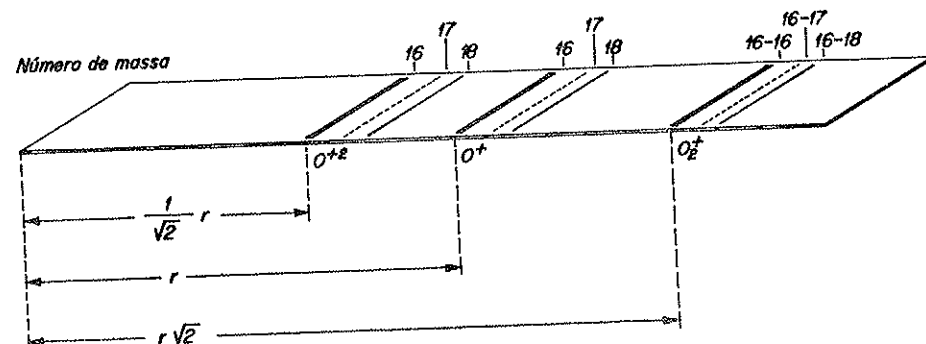
$$4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Este 1 cm^3 contém $(4,5 \times 10^{-5})(6,02 \times 10^{23}) = 2,7 \times 10^{19}$ moléculas a CNTP. Quando o brilho aparece a 0,01 atm, haverá $2,7 \times 10^{17}$ moléculas/cm³ e quando desaparece, a 10^{-6} atm, haverá $2,7 \times 10^{13}$ moléculas/cm³.

Pr. 15. Descreva o espectro produzido sobre uma chapa fotográfica num espectrógrafo de massa, ao ser analisada a mistura dos isótopos de oxigênio (¹⁶O, ¹⁷O e ¹⁸O). Considere apenas o registro correspondente aos íons +1 e +2.

Resposta

A composição isotópica, dada na tabela 6-II, é: ¹⁶O, 99,8; ¹⁷O, 0,04; ¹⁸O, 0,20. O estudante deve admitir íons de carga simples e duplas para cada isótopo. Isto o levará a dois conjuntos de três linhas para cada um, conforme se vê na figura abaixo (esquerda e centro). Mas, seguindo o exemplo do cloro, pág. 331 do



Livro-Texto, o aluno pode considerar a existência de íons O_2^+ com as várias composições possíveis. Há seis possibilidades, mas como os isótopos ¹⁷O e ¹⁸O são bastante raros, as linhas produzidas por combinações dos mesmos seriam difíceis de serem detectadas. As linhas detectáveis dos íons O_2^+ devem corresponder aos íons: (¹⁶O¹⁶O), bastante intensa, (¹⁶O¹⁷O), extremamente fraca e (¹⁶O¹⁸O), fraca.

Pr. 16. 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?

Resposta

Admite-se sempre a existência de um número inteiro de cargas. Os valores da dos representam carga do elétron/grama (não coulombs/grama). O inverso desses números representa o número de gramas por unidade de carga.

$$\frac{1}{0,0625} = 16,0 \frac{\text{gramas}}{\text{carga do elétron}}$$

$$\frac{1}{0,0588} = 17,0 \frac{\text{gramas}}{\text{carga do elétron}}$$

$$\frac{1}{0,1250} = 8,00 \frac{\text{gramas}}{\text{carga do elétron}}$$

$$= 16,0 \frac{\text{gramas}}{2 \times \text{carga de elétron}}$$

$$\frac{1}{0,1176} = 8,50 \frac{\text{gramas}}{\text{carga do elétron}}$$

$$= 17,0 \frac{\text{gramas}}{2 \times \text{carga de elétron}}$$

A partícula com massa 16 gramas por mol é NH_2 e com 17 gramas por mol é OH . Assim o espectro pode ser explicado pela presença das espécies iônicas NH_2^+ , OH^+ , NH_2^{+2} e OH^{+2} .

Pr. 17. A platina e o zinco têm o mesmo número de átomos por centímetro cúbico. Lâminas finas destes elementos dispersariam diferentemente as partículas alfa? Explique.

Resposta

Sim. O desvio das partículas alfa de energia moderada é determinado pela grandeza da carga nuclear. Como a platina tem carga nuclear maior, desviará mais partículas alfa, com ângulos de desvios maiores. Pode-se assinalar que a massa do elétron é tão pequena que não oferece oposição à partícula alfa, do mesmo modo que um tijolo não constitui um obstáculo a um vagão de quatro toneladas.

Pr. 18. 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.

Resposta

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} (3,14) (5 \times 10^{-13})^3 = 5,2 \times 10^{-37} \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{massa de um átomo} &= \frac{19,0 \text{ g/mol}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} \\ &= 3,2 \times 10^{-23} \text{ g/átomo} \end{aligned}$$

$$\text{densidade} = \frac{3,2 \times 10^{-23}}{5,2 \times 10^{-37}} = 6,1 \times 10^{13} \text{ g/cm}^3$$

A massa $6,1 \times 10^{13}$ gramas equivale a 30 milhões de metros cúbicos de areia seca. Imagine tudo isto comprimido em apenas um centímetro cúbico!

Pr. 19. 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.

Resposta

$$\begin{aligned} \frac{V \text{ átomo}}{V \text{ núcleo}} &= \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \text{ átomo}}{\frac{4}{3} \pi r^3 \text{ núcleo}} = \frac{r^3 \text{ átomo}}{r^3 \text{ núcleo}} \\ &= \frac{(10^{-8})^3}{(10^{-12})^3} = \left(\frac{1}{10^{-4}} \right)^3 = 10^{12} \end{aligned}$$

O volume do átomo é 10^{12} vezes maior do que o volume do núcleo.

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

Há diversos óxidos de nitrogênio. Análises cuidadosas mostram que 30,0 gramas de um composto contém 14,0 gramas de nitrogênio.

1. Qual é a fórmula empírica deste óxido de nitrogênio?

Resposta

$$30,0 \text{ g} - 14,0 \text{ g} = 16,0 \text{ g de oxigênio}$$

$$\frac{14,0 \text{ g nitrogênio}}{14,0 \text{ g nitrogênio/mol}} = 1,00 \text{ mol de átomos de nitrogênio}$$

$$\frac{16,00 \text{ g oxigênio}}{16,00 \text{ g oxigênio/mol}} = 1,00 \text{ mol de átomos de oxigênio}$$

A razão é de 1 átomo de nitrogênio para 1 de oxigênio. A fórmula empírica é, portanto, NO.

2. Uma amostra de 92,0 gramas de outro óxido de nitrogênio contém 28,0 gramas de nitrogênio. Qual é a fórmula empírica para este óxido?

Resposta

$$92,0 - 28,0 = 64,0 \text{ g de oxigênio}$$

$$\frac{28,0 \text{ g nitrogênio}}{14,0 \text{ g nitrogênio/mol}} = 2,00 \text{ moles de átomos de nitrogênio}$$

$$\frac{64,0 \text{ g oxigênio}}{16,0 \text{ g oxigênio/mol}} = 4,00 \text{ moles de átomos de oxigênio}$$

A razão é de 1 átomo de nitrogênio para 2 de oxigênio. Assim, a fórmula empírica é NO₂.

3. De que maneira a teoria atômica se relaciona com as razões entre oxigênio e nitrogênio nos dois óxidos das questões 1 e 2?

Resposta

Quando dois elementos se combinam para formar mais de um composto, as razões são sempre números inteiros porque os átomos se combinam como unidades.

4. Conhecem-se dois compostos formados apenas por fósforo e cloro. Análises cuidadosas mostram que 68,7 gramas do composto I contêm 15,5 gramas de fósforo, enquanto que 104,0 gramas do composto II contêm 15,5 gramas de P.

- (a) Determine a massa de cloro que se combina com 15,5 gramas de fósforo em cada composto e calcule também a razão entre as massas de cloro nos compostos I e II.
- (b) O composto I é PCl_3 . Decida se o composto II é P_2Cl_2 , P_2Cl_4 ou PCl_5 .

Resposta

(a) Composto I:

$$68,7 \text{ g} - 15,5 \text{ g} = 53,2 \text{ g Cl}$$

Composto II:

$$104,0 \text{ g} - 15,5 \text{ g} = 88,5 \text{ g Cl}$$

$$\frac{\text{Cl em I}}{\text{Cl em II}} = \frac{53,2}{88,5} = 0,6$$

(b) O composto II é PCl_5 . Verifique as diversas razões entre o Cl do composto I e o de cada um dos compostos II propostos. Compare com o valor 0,6 da parte (a).

$$\frac{\text{Cl}_3}{\text{Cl}_2} = \frac{3 \times 35,5}{2 \times 35,5} = \frac{3}{2} = 1,5$$

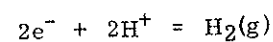
$$\frac{\text{Cl}_3}{\text{Cl}_4} = \frac{3 \times 35,5}{4 \times 35,5} = \frac{3}{4} = 0,75$$

$$\frac{\text{Cl}_3}{\text{Cl}_5} = \frac{3 \times 35,5}{5 \times 35,5} = \frac{3}{5} = 0,6$$

Use a seguinte informação para resolver as questões 5 e 6. Durante a eletrólise de água acidulada são produzidos hidrogênio e oxigênio.

5. Quantos moles de elétrons são necessários para reduzir íons H^+ suficientes para produzir 2 moles de hidrogênio gasoso, $\text{H}_2(\text{g})$?

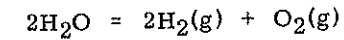
Resposta



São necessários 4 moles de elétrons para produzir 2 moles de $\text{H}_2(\text{g})$.

6. Quantos moles de oxigênio gasoso, $\text{O}_2(\text{g})$, são produzidos ao mesmo tempo que 2 moles de hidrogênio?

Resposta



Um mol de O_2 para 2 moles de hidrogênio produzidos.

7. Quantos elétrons são necessários para reduzir 1,08 gramas de prata a partir de um banho que contenha íons Ag^+ ?

Resposta

$$\frac{1,08 \text{ g Ag}}{108 \text{ g Ag/mol}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol de Ag}$$

$$(1,00 \times 10^{-2} \text{ mol de Ag}) \left(\frac{1 \text{ mol de elétrons}}{1 \text{ mol de Ag}} \right) \times \left(\frac{6,02 \times 10^{23} \text{ elétrons}}{1 \text{ mol de elétrons}} \right) = 6,02 \times 10^{21} \text{ elétrons}$$

Num experimento, 1 mol de elétrons passando através de diversas soluções causa a deposição de $\frac{1}{2}$ mol de um metal (X) numa solução e $\frac{1}{3}$ de mol de outro metal (Y) em outra solução.

8. Escreva a fórmula de cada um destes íons metálicos que foram reduzidos aos metais X e Y.

Resposta: X^{+2} e Y^{+3} .

9. Explique, em termos da estrutura atômica, como é possível contar átomos por meio da corrente elétrica.

Resposta

De acordo com a teoria atômica, os átomos são constituídos de prótons (+), elétrons (-) e nêutrons. Os íons metálicos positivos são átomos que perderam um ou mais elétrons. Se admitirmos que a corrente elétrica seja um fluxo de elétrons através de um condutor, ela pode contar átomos pois cada íon metálico aceita somente um número inteiro de elétrons para se tornar um átomo neutro. Para os íons +1, será necessário somente um elétron. Para os íons +2, dois elétrons e assim por diante.

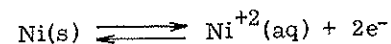
10. Esta questão refere-se à Figura 12-6 do Livro-Texto. Quantos moles de elétrons passaram pelo circuito quando 2,16 gramas de prata se depositaram? Quantos gramas de níquel se dissolveram na outra célula, durante o mesmo tempo?

Resposta

2,16 gramas de Ag correspondem a

$$\frac{2,16 \text{ g}}{108 \text{ g/mol de Ag}} = 0,0200 \text{ mol de Ag}$$

A prata metálica é produzida pela reação $\text{Ag (aq)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$. 0,0200 mol de prata é depositado por 0,0200 mol de elétrons. A equação da dissolução do níquel é



0,0200 mol de elétrons é fornecido por 0,0100 mol de níquel.

$$(0,0100 \text{ mol}) \left(\frac{58,7 \text{ g de Ni}}{\text{mol}} \right) = 0,600 \text{ g de Ni}$$

11. O monóxido de cloro, Cl_2O , absorve luz de frequências próximas de $9,9 \times 10^{12}$, $2,0 \times 10^{13}$, $2,9 \times 10^{13}$ e 7×10^{14} ciclos por segundo.

- (a) Quais os nomes das regiões espectrais correspondentes a cada uma destas frequências?
 (b) Você esperaria que este composto fosse colorido? Explique.

Resposta

- (a) As três primeiras frequências estão localizadas na região do infravermelho e a última na região visível.
 (b) Sim, o composto deve ser colorido. Há absorção de luz de 7×10^{14} ciclos por segundo, na região visível. Não foi perguntado ao estudante mas ele pode verificar que esta frequência corresponde ao azul. Sendo absorvido o azul, o composto será alaranjado.
12. Na prospecção dos minérios de urânio empregam-se lâmpadas de "luz-negra". Estas lâmpadas, que emitem luz em frequências próximas de 10^{15} ciclos/seg (não sensíveis para o olho humano) produzem uma luminosidade no mineral (fluorescência). Em que região do espectro se localiza?

Resposta

A frequência de 10^{15} ciclos/seg está na região do ultravioleta.

13. As lâmpadas comerciais usadas para aquecimento produzem luz numa frequência próxima a 3×10^{14} ciclos/seg. Em que região espectral esta luz se localiza?

Resposta

Na região do infravermelho, bem próxima do limite da região visível. É de

nominada "infravermelho próximo". Estas lâmpadas geralmente apresentam uma luminosidade avermelhada. Entretanto sua emissão máxima está além da sensibilidade do olho humano.

14. A maior parte da luz solar de frequência entre 2×10^{13} e 12×10^{13} ciclos/seg não atinge a superfície da terra porque a atmosfera é quase opaca em grande parte dessa região. O vapor d'água e o dióxido de carbono são as substâncias que absorvem a maior parte desta luz. Identifique o tipo de excitação que acompanha tal absorção.

Resposta

A região descrita corresponde à infravermelha. Água e CO_2 absorvem nesta região, produzindo a excitação dos movimentos vibracionais.

As próximas questões abrangem os assuntos que estão no Livro-Texto, em tipo reduzido.

15. Descreva, do modo bem resumido, como a espectroscopia do infravermelho contribuiu para nossa compreensão sobre as dimensões e formas moleculares.

Resposta

As mudanças nos movimentos vibracionais das moléculas podem ser causadas pela absorção de frequências infravermelhas. Estes movimentos para a frente e para trás dos átomos dentro das moléculas ocorrem em frequências naturais. Estas frequências são fixadas pelas massas dos átomos, pela forma das moléculas e pelas forças das ligações interatômicas. Quando conhecemos as massas atômicas, podemos relacionar a frequência absorvida com as forças e ângulos das ligações.

16. Descreva de modo sucinto como a espectroscopia de microondas tem contribuído para aumentar nosso conhecimento sobre as distâncias interatômicas de certas moléculas.

Resposta

As frequências de microondas são absorvidas pelas moléculas, através da excitação de seus movimentos rotacionais. Essas frequências dependem do momento de inércia molecular. Este por sua vez, depende da distância existente entre os átomos e o centro de gravidade das moléculas e, também, das massas atômicas.

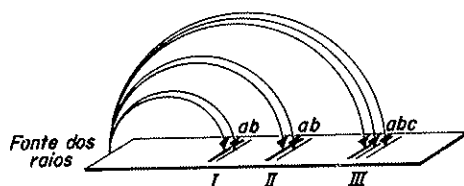
17. Descreva, de modo resumido, como o emprêgo da difração de raios-X nos ajuda a entender a estrutura cristalina do NaCl.

Resposta

Ondas de luz nas frequências de raios-X, quando refletidas da superfície de um cristal, produzem uma imagem sobre uma chapa fotográfica. Esta

imagem é fixada pelo espaçamento e natureza dos íons do cristal. A distribuição dos íons nesse cristal pode ser deduzida a partir da imagem produzida na chapa fotográfica.

Nas questões de 18 a 20 deve-se levar em conta a informação que se segue. O espectro mostrado abaixo foi obtido num espectrógrafo de massa usando-se cloro gasoso. Formaram-se três íons positivos: $\text{Cl}_2^+(g)$, $\text{Cl}^{+2}(g)$ e $\text{Cl}^+(g)$.



18. Qual dos três conjuntos de linhas, I, II ou III, representa, provavelmente, o íon $\text{Cl}^+(g)$? Por que?

Resposta

II. As partículas mais leves (Cl^+ e Cl^{+2}) descrevem uma trajetória de raio pequeno, incidindo sobre a placa numa posição próxima à fonte dos raios. As de maior carga (Cl^{+2}), descrevem uma curva mais fechada e caem em mais proximidade à fonte dos raios. Assim as partículas de menor valor e/m inclinam-se menos e as de maior e/m caem mais perto (veja pág. 330 do Livro-Texto).

19. Quais das linhas, a ou b, tanto em I como em II, representam o isótopo mais pesado do cloro?

Resposta: b.

20. Há três combinações possíveis para formar moléculas de Cl_2 a partir dos átomos ^{35}Cl e ^{37}Cl : $^{35}\text{Cl}_2$, $^{37}\text{Cl}_2$ e $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$. Qual dessas moléculas seria a responsável pela linha central, admitindo para todas elas a mesma carga positiva [$\text{Cl}_2^+(g)$]?

Resposta: $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$.

21. Na experiência de Millikan, as pequenas gotas eletrizadas podem subir, cair ou ficar estacionárias entre as chapas carregadas. Explique o que aconteceria quando a uma certa voltagem, pelo menos uma gota permaneceria estacionária enquanto outras poderiam estar subindo ou descendo em diferentes velocidades. A placa superior é negativa. Considere a massa igual para todas as gotas.

Resposta

As gotas neutras não seriam afetadas pelas placas e cairiam. As que tivessem carga positiva inferior à estacionária também cairiam e somente subiriam aquelas cuja carga fosse mais positiva do que a estacionária.

CAPÍTULO 15

ELÉTRONS E A TABELA PERIÓDICA

OBJETIVO

A abordagem deste capítulo obedece a reconsiderações sobre algumas questões fundamentais levantadas no Capítulo 6. O estudante está agora ciente do relacionamento entre o comportamento químico e os elétrons — ele viu como os halogênios e os metais alcalinos procuram alcançar a configuração de gases inertes e verificou também a tendência das propriedades químicas ao longo de um período da tabela periódica. Procuraremos, neste capítulo, "explicar" essas importantes relações.

Temos, assim, três objetivos:

1. Prover condições para explicar a tabela periódica (em base do espectro do átomo de hidrogênio).
2. Prover um modelo válido e correntemente aceito para a distribuição dos elétrons de um átomo.
3. Prover meios para explicar a regularidade nas tendências químicas observadas na tabela periódica (em termos da energia de ionização e sua variação periódica).

Para alcançarmos o primeiro objetivo, investigamos as regularidades entre as frequências emitidas pelos átomos de hidrogênio. Após introduzir a luz como uma forma de energia, essas regularidades nos levam, com bastante lógica, ao diagrama de níveis de energia (com a ajuda das analogias do "travessão entalhado" ou do "degrau da escada"). Finalmente, pela conexão entre os níveis de energia do átomo de hidrogênio e a população eletrônica dos gases inertes, estabelecemos os níveis de energia como uma base para a compreensão da tabela periódica.

Nosso segundo objetivo é implantar um modelo válido para a distribuição dos elétrons em um átomo, afastando, se necessário, qualquer noção errônea adquirida pelo aluno em relação a este assunto. Primeiramente, nosso modelo de ocupação espacial sugere que o átomo apresenta superfícies limitantes, mas estamos convencidos que isso não é verdade. Em segundo lugar, o aluno pode pensar que o termo "orbital" corresponda a uma trajetória planetária do elétron. Dados experimentais evidenciam que isso é incorreto. Não há vantagem alguma em alimentar idéias incorretas.

Nosso terceiro alvo, a introdução da energia de ionização, fornece uma substancial base experimental para a compreensão das tendências químicas através da tabela periódica — tendências classicamente expressas em termos de eletronegatividade e de valência.

RESUMO

O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

1. A conexão entre luz e energia é antes desenvolvida intuitivamente, para depois ser expressa quantitativamente, $E = h\nu$ (15-1.1).
2. O espectro do átomo de hidrogênio é usado para desenvolver o diagrama de níveis de energia desse átomo (com a ajuda da analogia do travessão entalhado) (15-1.2 e 15-1.3).
3. Foi dado um crédito a Bohr através da introdução de dois conceitos importantes, "estados estacionários" e "quantização" da energia. Estes dois conceitos são apresentados sem a necessidade de se introduzir o errôneo modelo planetário do átomo. Este tratamento proporciona uma discussão dos "números quânticos" e uma idéia válida sobre o que se entende por "orbital" (15-1.4 e 15-1.5).

4. Os níveis de energia do átomo de hidrogênio fornecem a explicação para os dois primeiros períodos da tabela periódica (com a ajuda da dedução empírica do Princípio de Pauli) (15-1.6).

ÁTOMOS DE MUITOS ELÉTRONS

5. A distorção dos níveis de energia do átomo de hidrogênio nos níveis dos átomos de muitos elétrons revela a origem de toda a tabela periódica (15-2.1 e 15-2.2).

ENERGIA DE IONIZAÇÃO E A TABELA PERIÓDICA

6. São introduzidos o significado de energia de ionização e sua medida (15-3.1).
7. A variação "denteada" da energia de ionização é destacada e relacionada às tendências químicas (15-3.2).
8. As sucessivas energias de ionização de um átomo são relacionadas ao número de elétrons de valência (15-3.3).
9. O primeiro período longo da tabela periódica é explicado (15-3.4).

CONCEITOS NOVOS

- Luz é uma forma de energia. A quantidade de energia relaciona-se com a frequência da luz: $E = h\nu$.
- Os átomos podem existir somente em certos "estados estacionários"; cada estado é caracterizado por uma energia específica. A excitação coloca temporariamente os átomos em estados energéticos mais altos; a emissão de luz (uma forma de energia) acompanha o retorno do átomo a um estado de menor energia.
- O movimento do elétron em um átomo é descrito por orbitais caracterizados por números quânticos. Um "orbital" representa uma distribuição espacial do elétron.
- Os átomos não possuem superfícies limitantes; a distribuição eletrônica estende-se ao infinito.
- A energia de ionização descreve a quantidade de energia necessária para remover o elétron mais fracamente ligado.
- A energia de ionização aumenta ao longo de um período da tabela periódica.
- As sucessivas energias de ionização de um elemento explicam o número de elétrons de valência.

DESENVOLVIMENTO

INTRODUÇÃO

No Capítulo 6 apresentamos um breve estudo sobre a organização da tabela periódica e verificamos a existência de um grupo de elementos inertes. Naquela ocasião relacionamos as propriedades dos halogênios e dos metais alcalinos com a tendência desses elementos adquirirem a população eletrônica de um dos gases inertes. "Perguntando por que" esta tendência se revela, constitui a questão fundamental que este capítulo procura responder. A explicação é estendida a fim de abranger a periodicidade das propriedades ilustradas na tabela periódica.

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Trabalho de classe		Ex.	Problemas			Tópicos
	Aula	Fáceis		Médios	Difíceis		
S 15-1.1/15-1.2 (págs. 341-346)	1	S 15-1.1/15-1.2 Demonstração, se houver um espectroscópio disponível	1-3	1			Tabela Periódica, Luz-Energia, Espectro do Hidrogênio, Analogia do Travessal Entalhado
S 15-1.3/15-1.4 (págs. 347-348)	2	Completar os ... itens anteriores e S 15-1.3/15-1.4	4	2, 3	4		Níveis de Energia
S 15-1.5 (págs. 348-351)	3	S 15-1.5 Filme: O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO SOB O PONTO DE VISTA DA MECÂNICA QUÂNTICA	5	7, 8	9		Números Quânticos e Orbitais
S 15-1.6/15-2.2 (págs. 351-355)	4	S 15-1.6/15-2.2		10, 11			Átomo de Hidrogênio e a Tabela Periódica. Átomos Constituídos de Muitos Elétrons Energia de Ionização
S 15-3/15-3.3 (págs. 355-359)	5	15-3/15-3.3	6	12-15	16		
S 15-3.4 (págs. 359-360)	6	Filme: ENERGIA DE IONIZAÇÃO					
	7	S 15-3.4 Revisão					O Quarto Período

O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO (15-1)

Luz — Uma Forma de Energia (15-1.1)

Admitimos aqui que o aluno ainda não tenha estudado física e, dessa maneira, a relação entre luz e energia é abordada intuitivamente. Certas situações familiares são evocadas a fim de ajudá-lo a aceitar a luz como uma forma de energia: a queima de um papel através da focalização de luz sobre ele, o aquecimento ou queimaduras provocadas pelo sol e a fotossíntese são alguns exemplos. Tendo esses exemplos como credencial, a expressão de Planck, $E = h\nu$, é dada autoritariamente. Alude-se também à existência de uma prova experimental para $E = h\nu$, mas os detalhes são reservados para o curso de física.

A relação de Planck permite-nos analisar o conteúdo de energia de um átomo, partindo de medidas das frequências de luz emitida.

A Luz Emitida por Átomos de Hidrogênio e Os Níveis de Energia do Átomo de Hidrogênio (15-1.2 e 15-1.3)

A finalidade destas seções é deduzir os níveis de energia do átomo de hidrogênio a partir do espectro obtido de um tubo de descarga. Após aceitar a relação $E = h\nu$, o aluno deve ultrapassar somente um obstáculo lógico: deve perceber como os incrementos fixos de energia sugerem o diagrama de nível de energia.*

É necessário verificar como as medidas de diferenças do tipo $E_2 - E_1$ podem dar informações sobre E_2 e E_1 individualmente. Cada frequência emitida revela a diferença entre duas prováveis energias que o átomo pode possuir. O espaçamento sistemático das linhas dentro de um grupo (como indicado do Exercício 15-2, pág. 343) sugere um relacionamento entre essas diferenças. Podemos admitir, como uma possibilidade, que cada linha em um grupo indique uma diferença de energia relativa ao mesmo estado, E_1 . Esta interpretação é transmitida através da analogia do travessão entalhado — algo que liberta quantidades incrementais fixas. A suposição leva ao estabelecimento da série de entalhes, indicada na Fig. 15-5 do Livro-Texto.

Precisamos apenas encontrar alguma evidência corroborativa para mostrar que nossa suposição conduz a um modelo útil. Obtemos isto observando que o travessão deduzido sugere a possibilidade de outras linhas e que essas outras linhas correspondem precisamente às observadas no grupo visível.

Mecânica Quântica e o Átomo de Hidrogênio (15-1.4)

É dado um desenvolvimento cronológico para mostrar como novas evidências experimentais podem forçar os cientistas a abandonarem idéias comumente aceitas. É claro que consideramos apenas parte das evidências que colocaram a mecânica quântica contra a física clássica. Vimos somente aquilo que se relaciona aos possíveis estados de energia de um átomo. Bohr acertou ao postular os "esta-

* É bastante instrutivo perceber que a emissão de incrementos fixos de energia por si só não prova a existência de níveis discretos de energia. Para isto basta que pensemos em uma analogia na qual incrementos fixos são desprendidos de algo contínuo. Existem dispositivos que podem ser adaptados a frascos de bebida, de tal modo que o frasco, quando inclinado, despeje um volume fixo de líquido, não importando o conteúdo existente no frasco.

dos estacionários" a fim de explicar dados experimentais, embora a aceitação de seu postulado significasse o abandono das leis clássicas do movimento, que haviam permanecidas intactas por mais de 200 anos. Observe o significado deste período de tempo. Em 1900, cada cientista vivo estava separado por várias gerações do período em que existiam dúvidas sobre estas leis clássicas. Esses dois séculos, além de presenciarem êxitos tão espetaculares como o retorno previsto do cometa Haley, testemunharam também o desenvolvimento de uma elegância matemática que imortalizou nomes como Le Grange e Hamilton. As leis de Newton e, mais tarde, as equações de Maxwell foram merecidamente aceitas como dogmas científicos. Nesta ocasião, Bohr achou necessário propor que as leis de movimento para um elétron interagindo com um próton diferem das clássicas leis de movimento. Seu argumento foi simples e compulsivo. Pelas leis clássicas do movimento, a estabilidade do átomo de hidrogênio e seu tão conhecido espectro seriam inexplicáveis. Daí Bohr aceitou a estabilidade observada do átomo de hidrogênio e procurou um modelo que estivesse de acordo com o espectro desse átomo. Seu sucesso estabeleceu os alicerces da mecânica quântica.

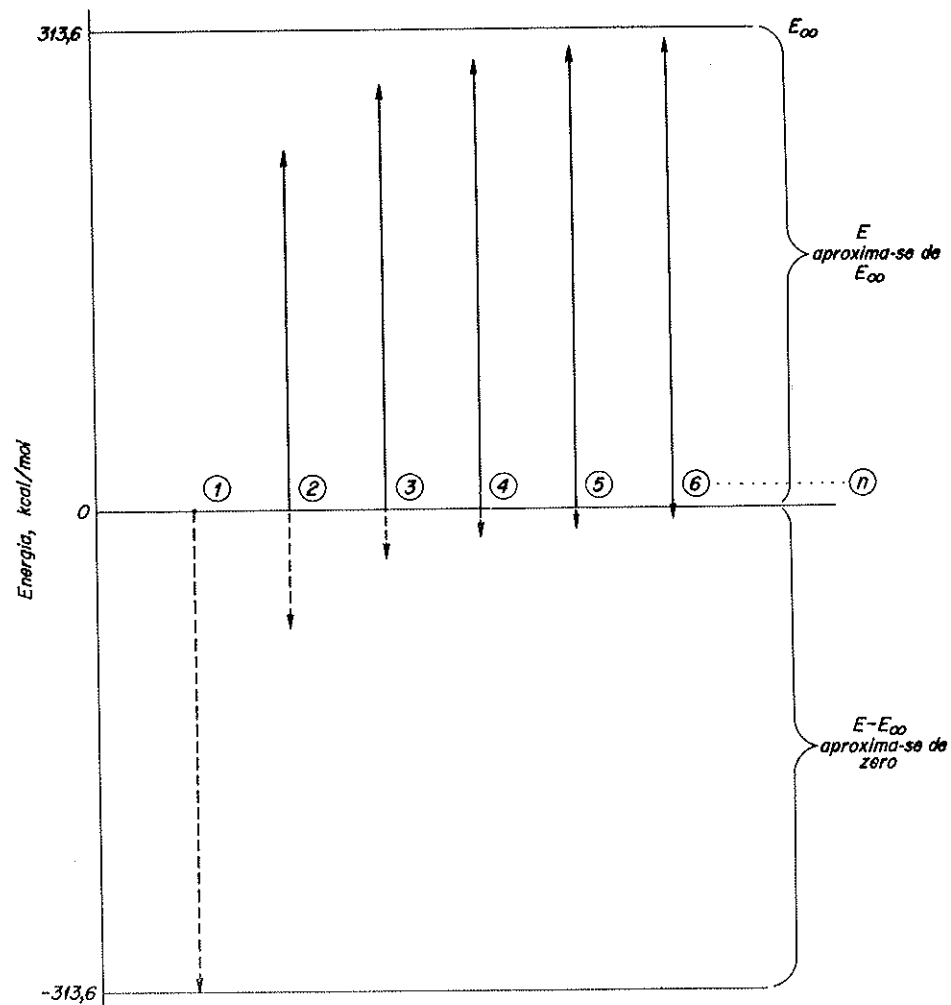
Tiramos daqui duas lições importantes. Primeiro, verificamos que as teorias são aceitas somente enquanto úteis para a explicação de fatos experimentais. Segundo, quanto mais tempo uma teoria for usada com sucesso, mais difícil será o reconhecimento de suas falhas e a aceitação de novas teorias.

O Átomo de Hidrogênio e os Números Quânticos (15-1.5)

Uma vantagem da analogia do travessão entalhado é a oportunidade natural de designar os entalhes por números inteiros. As referências ao "primeiro entalhe", "segundo entalhe", etc, conduzem aos nomes entalhe #1, entalhe #2, etc. Isto é intencional, visto serem esses os números quânticos principais. O número quântico principal fixa tanto o número de superfícies nodais (veja Discussão dos Princípios Fundamentais) como a energia do estado que ele identifica. A relação $-313,6/n^2$ fornece uma surpreendente oportunidade de descoberta. Antes de discutir esta seção, encoraje os alunos a procurarem uma relação entre a energia e o "número do entalhe". Mesmo que nenhum encontre a relação correta, a revelação de uma expressão tão simples é dramática. Sugira uma procura sistemática do resultado a fim de convencê-lo de que é preferível um tratamento lógico a um processo de tentativa e erro. Damos aqui uma linha de conduta.

- Comece com o gráfico do Exercício 15-3 (pág. 346), que indica energia versus número de entalhe. Focalize a discussão sobre a nítida dependência de n (o que encoraja a busca de uma fórmula matemática) e sobre o comportamento assintótico observado à medida que n cresce (este é o indício mais importante para encontrar a relação matemática). Conduza a classe a uma discussão para estimar o valor de E_∞ , e utilize-o se diferir apenas de três ou quatro quilocalorias do valor correto, 313,6 kcal.
- Organize no quadro-negro uma tabela e uma representação gráfica de n versus E . Acrescente o valor assintótico de E para n muito grande ($n = \infty$). Observe que agora é mais conveniente procurar uma relação entre n e a diferença $E - E_\infty$, em lugar de n e o respectivo E . Isto equivale a desviar a atenção das setas contínuas para as pontilhadas, o que é mais interessante visto que estamos procurando uma função que se aproxime de zero à medida em que n cresce. Matematicamente, estamos alterando nossa variável E para $E - E_\infty$. Acrescente agora uma terceira coluna à tabela, calculando $E - E_\infty$.

Nº da coluna	1	2	3	4	5	6
Explicado no parágrafo	(a)	(a)	(b)	(c)	(c)	(c)
	n	E	E - E _∞	E _∞ /n	E _∞ /n ²	E _∞ /n ³
1	1	(0)	-313,6	-313,6	-313,6	-313,6
2	2	235,2	-78,4	-156,8	-78,4	-39,2
3	3	278,8	-34,8			
4	4	294,0	-19,6	Termine o preenchimento, conforme discutido no parágrafo (d).		
5	5	301,1	-12,5			
6	6	304,9	-8,7			
∞	∞	313,6	(0,0)	0	0	0



- (c) Precisamos agora uma expressão que contenha E_{∞} e n e cujo valor se aproxime de zero à medida em que n aumenta. Se multiplicarmos por n ou alguma potência de n , o produto cresce quando n cresce. De outro lado, se dividirmos por n ou alguma potência de n , o quociente diminui com o aumento de n . Estamos talvez procurando uma relação inversa entre $E - E_{\infty}$ e n . Quem sabe $E - E_{\infty}$ seja proporcional a $1/n^x$.

Para verificar se isto é razoável, considere inicialmente valores possíveis para x , acrescentando novas colunas à tabela e em seguida demonstre que cada um deles passa pelos pontos E_{∞} (quando $n = 1$) e 0 (quando $n = \infty$).

- (d) Após estabelecer-se que há boas razões para aceitar uma potência inversa de n , precisamos apenas completar as últimas três colunas verificando assim que E_{∞}/n e E_{∞}/n^3 não são adequados, mas que E_{∞}/n^2 se ajusta satisfatoriamente (mesmo que haja um erro de alguns quilocalorias em E_{∞}). Observe que cada coluna é deduzida da que está à sua esquerda, simplesmente dividindo por números inteiros. Assim, o segundo valor da coluna 4 é

$$-\frac{313,6}{2} = -156,8$$

O segundo valor da coluna 5 é

$$-\frac{313,6}{2^2} = -\frac{313,6}{2 \times 2} = -\frac{156,8}{2} = -78,4$$

O segundo valor da coluna 6 é

$$-\frac{313,6}{2^3} = -\frac{78,4}{2} = -39,2$$

Assim completa-se facilmente a tabela no quadro-negro.

ORBITAIS DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

O primeiro ponto a ser tratado é o significado do termo "orbital". Um orbital expressa aquilo que sabemos sobre onde o elétron "gasta seu tempo". A informação contida pode ser compreendida através da analogia de um instantâneo fotográfico de três ou quatro abelhas próximas a uma flor. Enxergaríamos um conjunto de posições das abelhas, mas obteríamos poucas informações sobre suas movimentações. Se observássemos a seqüência toda de fotos começariamos a descobrir os lugares de preferência. Muitas revelariam uma ou mais abelhas bastante próximas à flor e somente em uma ou outra a abelha estaria a longa distância do centro de fragrância. Juntando todas as fotos, teríamos uma imagem de probabilidade das abelhas em volta da flor. Superpondo todos os negativos veríamos uma distribuição de pontos agrupados bem próximos à flor e outros mais afastados. A densidade de pontos em qualquer lugar é proporcional à probabilidade de se encontrar uma abelha nesse local.

Este é exatamente o significado do "orbital" na mecânica quântica. Note que a probabilidade de distribuição das abelhas é contínua e estende-se ao infinito, o que não significa que as abelhas tenham se vaporizado formando uma nuvem difusa. Ou melhor, a cada instante cada abelha está em determinado ponto, do mesmo modo que cada elétron está em um ponto a cada instante. Esta é uma ocasião pro

pícia para citar em classe dois juízos críticos sobre os modelos de isopor. Os alunos provavelmente reconhecerão que os orbitais ilustrados nas Figuras 15-8 e 15-9 do Livro-Texto não têm superfícies limitantes, o que não ocorre com os modelos. Além disso, o isopor possui uma densidade uniforme e sugere, incorretamente, que o elétron esteja de alguma maneira espalhado por todo o volume. (De fato, o termo "nuvem eletrônica", empregado por alguns químicos, é evitado neste texto em razão da conotação incorreta da palavra "nuvem".)

Uma outra importante propriedade revelada pela analogia é que embora a superposição dessas fotografias nos indique onde as abelhas podem ser encontradas, ela não nos informa como chegaram lá. Sabemos que as abelhas possuem energia de movimento, mas nada conhecemos de suas trajetórias. É exatamente esta a situação encontrada em um orbital: a mecânica quântica nos diz onde estão os elétrons (em termos de probabilidade); nos assegura que eles têm energia cinética, mas não nos revela suas trajetórias. (Observe, contudo, que a distribuição elimina claramente a trajetória planetária, pois esta jamais coloca um elétron próximo ao núcleo e, no entanto, esta é uma posição de alta probabilidade do elétron em um átomo.)

Após termos estabelecido o significado da expressão "orbital", precisamos impor autoritariamente que o número quântico principal não só indica a energia do orbital mas também relaciona o número de orbitais de mesma energia. Assim, a energia do orbital de hidrogênio com $n = 2$ é $-313,6/2^2$, e existem $n^2 = 2^2 = 4$ diferentes orbitais com esta energia. Parafrazeando, significa que existem n^2 distribuições espaciais diferentes de um elétron próximo a um próton, todas correspondendo à mesma energia do átomo de hidrogênio, $-313,6/n^2$. As Figuras 15-8 e 15-9 do Livro-Texto mostram o único orbital de número quântico principal $n = 1$ (o orbital 1 s) e os quatro de número quântico principal $n = 2$ (o orbital 2 s e os três 2 p).

Dê ênfase ao fato de que à medida em que n torna-se maior, o elétron passa cada vez mais tempo afastado do núcleo. Isto está de acordo com o fato de que a energia de atração (um número negativo) diminui em magnitude conforme n aumenta, o que nos leva naturalmente ao significado de $n = \infty$. O elétron agora passa seu tempo a distâncias tão grandes que já não está mais "ligado" ao próton. A excitação do átomo a $n = \infty$ corresponde à ionização. Mais adiante, neste mesmo capítulo, a energia necessária para conseguir isso receberá o nome de energia de ionização.

Filme, O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO SOB O PONTO DE VISTA DA MECÂNICA QUÂNTICA

entra aqui. Veja resumo na pág. 626.

O Átomo de Hidrogênio e a Tabela Periódica (15-1.6)

O aspecto crucial desta seção é desenvolver empiricamente a necessidade do Princípio de Pauli. Para as necessidades deste curso, operacionalmente o princípio é: um ou dois elétrons, porém nunca mais de dois, podem ocupar o mesmo orbital. Este empirismo nasce de nossas tentativas de relacionar os números dos orbitais do átomo de hidrogênio ao número de elementos por período da tabela periódica. Observamos nos diversos períodos a presença de 2, 8, 18 e 32 elementos. E para o átomo de hidrogênio notamos os números de orbitais $1^2 = 1$, $2^2 = 4$, $3^2 = 9$, $4^2 = 16$. Além disso, vemos que esses valores quando multiplicados por dois dão os números encontrados na tabela periódica. Demonstramos, para os onze primeiros elementos, como a aceitação de dois elétrons por orbital "explica" os dois pri-

meiros períodos da tabela periódica. *

ÁTOMOS CONSTITUÍDOS DE MUITOS ELÉTRONS (15-2)

Níveis de Energia de Átomos Constituídos de Muitos Elétrons (15-2.1)

Neste ponto necessita-se do diagrama de níveis de energia para átomos de muitos elétrons. Os níveis do átomo de hidrogênio fazem prever para o terceiro período da tabela periódica um total de dezoito elementos em vez de oito. A razão para isso é facilmente encontrada nos diagramas de energia de átomos de muitos elétrons. Esses diagramas mostram que as repulsões eletrônicas (não presentes no átomo de hidrogênio) provocam uma distorção dos níveis. Os números quânticos principais são ainda úteis, mas agora fazem-se necessárias as notações s, p, d, f, a fim de designar sub-níveis de diferentes energias. Os espectros de emissão dos átomos de muitos elétrons mostram precisamente como os níveis de energia variam. Levando-se em conta esses desvios, descobrimos que a tabela periódica inteira pode ser "explicada" com a ajuda das designações quânticas do átomo de hidrogênio.

A Tabela Periódica (15-2.2)

Esta seção apresenta uma revisão até este ponto. Utilize-a para fazer com que toda a classe consiga compreender a configuração eletrônica e sua relação com a tabela periódica.

A ENERGIA DE IONIZAÇÃO E A TABELA PERIÓDICA (15-3)

Medida da Energia de Ionização (15-3.1)

Esta seção apresenta a idéia de energia de ionização em termos dos diagramas de níveis de energia já desenvolvidos. Talvez seja útil motivar o interesse por esta seção, primeiramente lembrando que a diferença no comportamento químico dos metais alcalinos e dos halogênios foi discutida em termos da tendência desses átomos adquirirem a população eletrônica de um gás inerte. Isto levantará a questão sobre qual a variação de energia relacionada a tal modificação na população eletrônica. Que efeito energético acompanha a transformação resultante da perda de um elétron por um átomo neutro de sódio? Este processo é chamado ionização e o efeito energético recebe o nome de energia de ionização. (Assegure-se de que o aluno perceba que a discussão se refere a átomos isolados — isto é, átomos gasosos.) Estudando a energia de ionização, talvez possamos compreender porque em uma reação química o sódio perde um elétron e o cloro não.

A discussão inicial sobre energia de ionização procura atingir três objetivos:

1. Indicar o que significa "energia de ionização".
2. Indicar como as energias de ionização são medidas.
3. Relacionar energias de ionização aos diagramas de níveis de energia.

* A parte, deve-se observar que toda a prova experimental do Princípio de Pauli é empírica, precisamente como foi apresentada aqui. A mecânica quântica não envolve esse princípio.

O filme do CHEM Study intitulado ENERGIA DE IONIZAÇÃO foi idealizado com a finalidade específica de mostrar os métodos experimentais empregados nas determinações dessas importantes quantidades.

Filme, ENERGIA DE IONIZAÇÃO

Entra aqui. Veja resumo na pág. 626.

Tendências nas Energias de Ionização (15-3.2)

Energias de Ionização e Elétrons de Valência (15-3.3)

A importância que os químicos atribuem à energia de ionização provém de sua conexão com as tendências químicas ao longo de um período da tabela periódica. O comportamento "denteado" da energia de ionização, ilustrado na Fig. 15-13 do Livro-Texto, define claramente a periodicidade da tabela. Verifica-se que a energia necessária para remover um elétron de um elemento aumenta da esquerda para a direita em um período, mas cai abruptamente no início de um novo período. O que é mais importante, explica, em termos de efeitos energéticos, porque os elétrons de valência (aqueles que ocupam os orbitais externos) determinam o comportamento químico do átomo. A energia necessária para perturbar os elétrons mais internos é proibitivamente alta.

O Quarto Período da Tabela Periódica (15-3.4)

O capítulo finaliza mostrando como os períodos longos da tabela periódica estão relacionados com o diagrama de energia dos átomos de muitos elétrons.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Artigos

1. D. De Vault, "A method of teaching the electronic structure of the atom, I," J. Chem. Education, 21, 526 (1944)*. Excelente para alunos mais adiantados e professores. Considera os estados estacionários, distribuição eletrônica e tabela periódica.
2. D. De Vault, "A method of teaching the electronic structure of the atom, II, advanced topics," J. Chem. Education, 21, 575 (1944)*. Excelente para professores, pode ser confuso para os alunos. Trata da variação do espaçamento dos níveis de energia com o aumento da carga nuclear.
3. G. Gamov, "The principle of uncertainty", Scientific American, Janeiro de ... 1958**. (Separata nº 212)***. Somente para professores. É uma leitura suplementar relacionada à natureza dualística da matéria, partícula-onda.
4. K. K. Darrow, "The Quantum Theory", Scientific American, Março de 1952 (Separata nº 205)***. Excelente para professores; leitura estimulante a qualquer estudante que queira tentá-la. Mostra o grande papel desempenhado por Planck na teoria quântica e faz uma revisão cronológica das evidências experimentais dessa teoria.

Livros

1. L. E. Steiner e J. A. Campbell, General Chemistry, Macmillan, N. York (1955). No Cap. 14, págs. 174-195, tem-se um tratamento sobre energia de ionização e periodicidade em um nível adequado mesmo a estudantes médios que se interessem por uma leitura adicional.
2. M. J. Sienko e R. A. Plane, Química, Companhia Editora Nacional, São Paulo (1968), págs. 47-75. Recomendado a alunos mais adiantados; útil ao professor. Trata sobre energia de ionização, afinidade eletrônica e tabela periódica.
3. H. H. Sisler, C. A. Vander Werf e A. W. Davidson, General Chemistry — A Systematic Approach, MacMillan, N. York (1959), págs. 155-171; 178-185. Indicado a alunos mais avançados, útil ao professor. Considera a tabela periódica em termos de níveis de energia, energias de ionização e propriedades químicas.
4. G. M. Barrow, Physical Chemistry, McGraw-Hill, N. York (1961), págs. 186-201. Dá uma complementação em profundidade ao professor; contém demasiada matemática para ser indicado a alunos. Analisa a equação de Schrödinger, fornece formas explícitas dos orbitais do átomo de hidrogênio e discute a distribuição de probabilidades.
5. H. H. Sisler, Electronic Structure, Properties and the Periodic Law, Reinhold, N. York (1963). O capítulo 1 é de grande interesse tanto a professores como alunos.

* Incluído no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach", reimpressão publicada pelo J. Chem. Education.

** Incluído no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach", reimpresso do Scientific American.

*** Pode ser requisitado de W. H. Freeman and Co., San Francisco. Ordene pelo número.

Filmes

PARA INFORMAÇÕES VEJA a lista dos Filmes NO FINAL DO 3º VOLUME DO GUIA DO PROFESSOR.

ENERGIA DE IONIZAÇÃO

Um Filme CHEM Study

Tempo de projeção: 22 minutos

Este filme foi produzido com a colaboração do Professor Bruce H. Mahan, da Universidade da Califórnia, Berkeley. Proporciona um bom apoio ao Texto, mostrando e explicando como se medem as energias de ionização através da fotoionização e do bombardeamento por elétrons. A fotoionização é demonstrada por meio do sódio goso. O bombardeamento eletrônico foi incluído com a finalidade de reproduzir o mesmo valor para o sódio e depois é aplicado aos gases inertes. É desenvolvida também a periodicidade "denteada" da energia de ionização.

O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO SOB O PONTO DE VISTA DA MECÂNICA QUÂNTICA

(Versão simplificada)

Um Filme CHEM Study

Tempo de projeção: 13 minutos

Colaboração do Professor G. C. Pimentel, da Universidade de Berkeley, Califórnia. Este filme descreve o átomo de acordo com a mecânica quântica. Explica os níveis de energia, o espectro de linha do átomo de hidrogênio, além de fornecer os fundamentos para a teoria contemporânea da ligação química. A posição do elétron no átomo é considerada em termos de probabilidade e o significado do orbital 1s é esclarecido por meio de um computador digital, duas analogias e um desenho animado.

Versão AvançadaTempo de projeção: 20 minutos

Inclui o conteúdo da versão simplificada e uma parte final que compara a distribuição eletrônica dos orbitais 1s, 2s e 2p. O número quântico principal, n, é introduzido juntamente com sua relação com os níveis de energia, número de orbitais e número de superfícies nodais.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Este capítulo mostra como nossa atual compreensão do átomo de hidrogênio explica, através da mecânica quântica, a tabela periódica e as tendências químicas a ela correlacionadas. Infelizmente, talvez mesmo os mais experimentados professores sin tam insegurança nesta área.

Admitindo que muitos professores desejem suplementar seus conhecimentos, apresentamos um tratamento fundamental mais amplo. Vamos além das necessidades de uma discussão em classe e procuramos, ou pelo menos esperamos dar, uma compreensão maior das vantagens em abandonar-se certos tratamentos tradicionais a favor de pontos de vista atualmente aceitos.

LUZ E MATÉRIA: ONDAS OU PARTÍCULAS?

Alguns comportamentos da luz são melhor descritos em termos de propriedades ondulatórias, ao passo que outros o são em termos de partículas. A mesma ambiguidade de de descrição se aplica à matéria. A dualidade onda-partícula é uma faceta essencial da orientação moderna das ciências físicas. Neste curso, confrontamo-nos com essa dualidade ao considerarmos as propriedades da luz e o aspecto mecânico quântico do átomo. Achamos assim apropriado rever algumas das evidências experimentais que provocaram tais descrições alternativas — ondas ou partículas.

A NATUREZA ONDULATÓRIA DA LUZ E DA MATÉRIA

A ótica geométrica se ocupa da reflexão e refração da luz. Atribuindo à luz uma extensão espacial, continuidade e variações periódicas ondulatórias, podemos dar um tratamento matemático preciso à reflexão e refração. Isto conduz a explicações detalhadas dos efeitos de difração em termos de superposições construtivas e destruti^{ti}vas de ondas. O aspecto ondulatório da luz é por um lado exato, visto concordar com muitos fatos experimentais e de outro lado atraente, porque proporciona uma compreensão intuitiva daquilo "que está acontecendo".

As propriedades ondulatórias das partículas fundamentais são agora bem reconhecidas. Tanto prótons como nêutrons mostram fenômenos de difração semelhantes aos observados com a luz. Assim, de fato, um dos campos de trabalho de ampla atividade consiste na dedução de estruturas cristalinas através da difração de nêutrons. As imagens de difração podem ser interpretadas em termos de fenôme^{me}nos ondulatórios, desde que se designe à partícula um comprimento de onda fixado por sua massa e velocidade

$$\lambda(\text{cm}) = h/mv \quad (1)$$

Este é o chamado comprimento de onda de De Broglie. * Todavia, a natureza ondulatória da matéria está mais firmemente atestada pelo êxito da mecânica quântica,

* A expressão (1) pode ser deduzida, de maneira não muito rigorosa, da seguinte maneira: uma onda luminosa de frequência ν tem uma energia $E = h\nu$. Como a frequência é justamente a velocidade da luz dividida pelo comprimento de onda, $\nu = c/\lambda$, então $E = hc/\lambda$. Einstein, em sua equação, relacionou energia e massa, $E = mc^2$, que por substituição dá $\lambda = h/mc$. Esta expressão é idêntica a (1) quanto à forma, desde que reconheçamos que o fóton tenha uma velocidade c e a partícula uma velocidade v .

cuja matemática se baseia em uma modificação da mecânica clássica. A energia total é expressa pela soma das energias cinética e potencial das partículas fundamentais, sendo que as posições e as quantidades de movimento são as variáveis. Assim, ao aparecer a quantidade de movimento, ocorre uma substituição que altera o caráter matemático da equação. ** Primeiramente, a expressão toma a forma geral de uma equação de ondas. Depois adquire um caráter estatístico, expressando a informação contida em termos de probabilidades e médias. Mais adiante falaremos sobre a natureza das soluções em relação às equações mecânico quânticas, mas para os objetivos deste parágrafo podemos concluir que a bem merecida confiança dada à mecânica quântica traz consigo uma aceitação implícita da descrição ondulatória das partículas fundamentais.

A NATUREZA CORPUSCULAR DA LUZ E DA MATÉRIA

Não há necessidade de se argumentar a favor da natureza corpuscular da matéria. A química está firmemente apoiada sobre a teoria atômica, cujas evidências foram tratadas no Capítulo 14.

A luz por seu lado também apresenta propriedades que são melhor tratadas sob o ponto de vista corpuscular. Planck foi o primeiro a considerar este aspecto quando explicou a distribuição da frequência da energia irradiada por um corpo negro. Ele só conseguiu encontrar um modelo que se ajustasse aos resultados experimentais após ter admitido esse fato, que na ocasião foi considerado um modelo muito estranho. Imaginou uma série de osciladores, cada um capaz de irradiar somente uma única frequência e acrescentou que o processo de irradiação libertava energia em "porções" ou "quantas". Supôs que a energia emitida por um certo oscilador em cada "quanta" era fixada pela frequência, de acordo com a agora famosa relação $E = h\nu$. A constante h é a mesma para todas as frequências. Este modelo proposto por Planck, apesar de estranho, era justificado pelos fatos experimentais.

Outra experiência que manifesta a natureza corpuscular da luz, o efeito fotoelétrico, é mais fácil de ser entendido. Quando uma luz de frequência ν incide sobre uma superfície metálica, e essa frequência é lentamente aumentada enquanto vão sendo feitas medidas adequadas, descobre-se que acima de uma frequência crítica, ν_0 , há ejeção de elétrons da superfície metálica. Abaixo desse valor não há emissão de elétrons, não importa quanto tempo se ilumine o metal. À frequências superiores a ν_0 , pode-se medir a energia dos elétrons expulsos. Todas as energias observadas a uma determinada frequência são iguais. Alterando a intensidade da luz altera-se o número de elétrons ejetados por segundo, mas não suas energias. Este comportamento e a dependência da frequência em relação a essas energias são facilmente compreendidos em termos da conceituação quântica da luz. Assim, considera-se que a luz seja constituída por "pacotes" de energia, $E = h\nu$. Quando ν aumenta, a energia de cada pacote aumenta. Finalmente alcança-se uma frequência ν_s , na qual o pacote de energia do fóton é suficiente para arrancar um elétron da superfície do metal. À frequências maiores, o fóton contém ainda mais energia e, por conseguinte, o elétron é expulso da superfície do metal e o excesso aparece como energia cinética. Observou-se experimentalmente, e foi previsto pelo modelo, uma

** A expressão transforma-se então na famosa equação de Schrödinger. Esta é obtida pela substituição de uma derivada de segunda ordem sempre que aparecer quantidade de movimento. Tal modificação leva a uma equação diferencial de segunda ordem. Se mais de uma dimensão for envolvida, obtém-se uma equação diferencial parcial.

relação bastante simples entre energia cinética e frequência:

$$EC = h\nu - h\nu_0 \quad (\nu > \nu_0)$$

A variação da intensidade da luz simplesmente altera o número de fótons no raio luminoso, mas não afeta a energia por fóton.

Finalmente, devemos mencionar que as interpretações dos estudos espectroscópicos quase sempre requerem a relação de Planck, envolvendo assim a natureza corpuscular da luz. Por conseguinte, cada interpretação bem sucedida da emissão ou absorção de luz por um átomo ou molécula confirma a idéia de que a luz chega em pacotes denominados fótons.

UMA COMPARAÇÃO ENTRE $E = h\nu$ e $E = mc^2$

A expressão de Planck, $E = h\nu$, mostra que a quantidade de energia por fóton está intimamente relacionada à frequência. Pode ser expressa verbalmente da seguinte maneira: "Energia é proporcional à frequência e a constante de proporcionalidade é h ". Analogamente podemos dizer da equação de Einstein, $E = mc^2$: "Energia é proporcional à massa e a constante de proporcionalidade é c^2 ". Estas duas afirmações são corretas, até onde chegam, mas há objeções ao uso do termo "proporcional" pois ele falha em tornar claro as relações essenciais transmitidas pelas expressões. Não há indícios das sutis e importantes diferenças entre $E = h\nu$ e $E = mc^2$.

Para começar, exploremos um sentido da palavra proporcional, que não se aplica a nenhuma das duas expressões. Considere a afirmação: "O número x de sapatos necessários é proporcional ao número y de indivíduos que devem ser calçados", ou, matematicamente, $x = ny$. Consideremos dois aspectos desta relação de proporcionalidade que a tornam bastante diferente de nossas duas expressões $E = h\nu$ e $E = mc^2$. Primeiro, o termo "proporcional" informa como x depende de y , mas deixa de dizer se x depende de outros fatores. É n um número variável ou uma constante absoluta? É claro que n em $x = ny$ é o número de pés por indivíduo — isto é, dois se se considerarem seres humanos; quatro se forem cavalos. Em geral uma constante de proporcionalidade pode variar — conforme vemos nas relações "pêso é proporcional à massa" (em que planeta está m ?), "o consumo de alimentos é proporcional à população" (população de ratos? de homens?). Entretanto nem h ou c^2 podem variar. Cada um é considerado uma constante fixa e absoluta e esta informação não está subentendida pela palavra "proporcional". A segunda diferença é que $x = ny$ expressa uma dependência entre o número de sapatos e o de indivíduos, mas seguramente não implica em que sapatos e indivíduos sejam a mesma coisa. Ao contrário, luz é uma forma de energia e energia tem massa. Nenhuma destas relações de equivalência está implícita em uma afirmação de proporcionalidade.

Assim, $E = h\nu$ e $E = mc^2$ contém informação muito diferente daquela do exemplo $x = ny$. Além do mais, podemos acrescentar que há uma diferença sutil e importante entre elas. Consideremos inicialmente $E = h\nu$. Esta expressão nos diz que a medida da frequência de um fóton indica sua energia e que a medida da energia de um fóton indica sua frequência. Assim, a frequência e a energia de um fóton transmitem a mesma informação. De fato, a frequência guarda uma relação com a energia térmica do mesmo modo que o faz a energia elétrica. Os processos usuais de medida de energia elétrica (corrente e voltagem, por exemplo) diferem dos utilizados para medir calor (calorimetria, por exemplo). As técnicas de medida de frequência (determinações espectroscópicas, por exemplo) não se assemelham a nenhum dos dois, embora luz, energia elétrica e calor sejam manifestações

de energia. As diferentes unidades usadas, ciclos por segundo, joules ou calorias têm um significado histórico relacionado à técnica empregada em suas determinações. A energia por fóton pode ser medida calorimetricamente do mesmo modo que a energia elétrica. A escolha da unidade a ser usada é uma questão puramente semântica e se apoia em conveniências. Por exemplo, considere a conservação de energia em uma reação fotoquímica:

$$\text{conteúdo de calor dos reagentes} + \text{energia da luz absorvida} \\ = \text{conteúdo de calor dos produtos} + \text{calor}$$

Qualquer dessas quatro quantidades pode ser calculada desde que as outras três sejam conhecidas — cuidando, é claro, que sejam expressas nas mesmas unidades (quilocalorias, ergs ou ciclos por segundo).

Assim, a mensagem essencial de $E = h\nu$ é que luz é uma forma de energia. A quantidade de energia por fóton pode ser indicada especificando-se sua frequência ou outras unidades relacionadas à frequência através de fatores de conversão; $h = 6,624 \times 10^{-27}$ erg-seg, ou $h = 9,54 \times 10^{-14}$ kcal-seg se as unidades desejadas forem respectivamente erg/fóton ou kcal/mol de fótons.

A expressão $E = mc^2$ tem outro significado. Ela nos diz que a energia está associada a uma propriedade que chamamos massa e que a massa está associada à propriedade que chamamos energia. Qualquer forma de energia tem massa igual a E/c^2 (se E for expresso em ergs). Assim após uma molécula emitir luz sua massa diminui e essa diminuição está relacionada à massa do fóton. Uma reação química pode envolver uma das várias formas de energia mas, seja qual for, todas elas têm massa. Um kilocaloria de energia tem a mesma massa, independentemente de estar sob a forma de conteúdo de calor, massa em repouso, luz, calor, etc. Isto é verdadeiro apesar de a massa de um quilocaloria ser pequena demais para ser determinada em uma balança convencional.

Assim a mensagem essencial de $E = mc^2$ é que energia e massa são equivalentes. Os métodos convencionais de medida de energia também medem massa e vice versa. Energia e massa são a mesma coisa — um não pode existir sem o outro. Convém que o aluno aprenda desde logo o significado completo das expressões $E = h\nu$ e $E = mc^2$, ajudado pela seguinte linguagem:

$E = h\nu$: Luz é uma forma de energia. A quantidade de energia por fóton, fixada pela frequência, pode ser expressa em outras unidades através do fator de conversão h .

$E = mc^2$: Energia e massa são equivalentes. A massa de uma quantidade de energia E é E/c^2 . A energia associada à massa m é mc^2 .

A MECÂNICA CLÁSSICA E O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Inevitavelmente, a dedução do átomo nuclear segundo a mecânica clássica conduz a um modelo satélite ou planetário do átomo de hidrogênio. Este modelo, à primeira vista, parece proporcionar uma base mecânica para a estabilidade do átomo. O elétron é representado como um planeta circulando sem atrito um próton-sol. A força centrífuga do elétron circulante contrabalança a força de atração eletrostática entre duas partículas carregadas.

Infelizmente esse modelo contém uma premissa falsa porque não se pode deixar de considerar o atrito em tal sistema planetário, já que os dois corpos possuem carga elétrica. De acordo com a eletrodinâmica clássica, uma carga acelerada irradia luz, perdendo energia. Um elétron girando está então continuamente acelerado à medida que vai descrevendo uma trajetória curva. Dessa maneira um

elétron circulando um próton em um átomo de hidrogênio deveria irradiar continuamente energia. Esta perda de energia diminuiria a velocidade do elétron, reduziria a força centrífuga e faria com que o elétron caísse no núcleo seguindo um movimento em espiral. Assim, um cientista teórico de 1910 poderia afirmar que tal átomo nuclear sofreria um colapso. Ele poderia inclusive calcular que este colapso ocorreria em uma pequena fração de segundo, imediatamente após os átomos terem começado a comportar-se de acordo com as bem estabelecidas leis da física, que governam o comportamento dos corpos macroscópicos. Afortunadamente para o universo, os átomos têm recusado obstinadamente a comportar-se segundo estas leis.

O ÁTOMO DE BOHR

Bohr foi o primeiro a constituir em teoria útil o fato experimental de que o átomo nuclear de hidrogênio não sofre um colapso. Propôs que o elétron desse átomo possuía somente certos momentos angulares — múltiplos inteiros de $h/2\pi$. Bohr "proibiu" que o elétron irradiasse, confinando seu momento angular a um dentre um conjunto de valores discretos e distintos. Foi escolhido esse modelo porque, com esta única alteração arbitrária, o cálculo clássico do movimento orbital conduziu aos níveis de energia observados experimentalmente no átomo de hidrogênio. Doze anos mais tarde foi proposto por De Broglie o modelo ondulatório da matéria. Nessa ocasião comprovou-se que a regra de Bohr correspondia ao movimento periódico do elétron nas órbitas, sendo que a distância percorrida em cada órbita se igualava a um número inteiro de comprimento de onda de De Broglie.

O modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio cumpriu dois papéis importantes e possivelmente essenciais. Primeiro, introduziu o conceito de estados estacionários — uma idéia que estabeleceu as bases do desenvolvimento da moderna mecânica quântica. Segundo, proporcionou uma ponte entre o modelo planetário do átomo e o moderno modelo mecânico quântico. O modelo de Bohr, juntamente com o comprimento de onda de De Broglie, proporcionou um passo decisivo e intuitivamente aceito para o desenvolvimento da teoria atômica. Os cientistas que haviam aprendido a pensar no átomo em termos de um modelo planetário acharam útil dele reter tudo aquilo que os fatos experimentais tolerassem.

Êxitos do Átomo de Bohr

Podemos citar dois sucessos do modelo atômico de Bohr, um dos quais foi percebido de pronto e outro que é importante retrospectivamente.

1. O modelo de Bohr reproduziu exatamente os níveis de energia do átomo de hidrogênio, explicando o até então misterioso espectro de linhas desse átomo. Isto deu um grande impulso ao posterior desenvolvimento da mecânica quântica, já que as simples e até então inexplicáveis relações numéricas entre as frequências do átomo de hidrogênio haviam por quase três décadas perseguido os físicos. Pela primeira vez, uma explicação parecia iminente.
2. O modelo de Bohr formulou explicitamente o conceito de "estados estacionários". No princípio isso não pôde ser considerado um êxito; foi simplesmente uma premissa não usual, aparentemente exigida pelos fatos experimentais. Retrospectivamente, vemos que representou uma das etapas cruciais para o abandono das leis clássicas de movimento no tratamento das partículas fundamentais.

Falhas do Átomo de Bohr

As falhas do átomo de Bohr são mais numerosas do que os êxitos, embora aparecessem lentamente à medida que a teoria atômica foi se desenvolvendo. Podemos agora dizer que o átomo de Bohr dá uma imagem física simples do átomo, mas qualitativamente incorreta. *

1. O átomo de Bohr utiliza um modelo planetário que implica trajetórias circulares ou elípticas. A mecânica quântica assim como os resultados experimentais evidenciam que os elétrons não se movem em tais trajetórias. É bem verdade que a mecânica quântica nada diz quanto à trajetória do elétron, mas indica a distribuição espacial média das posições eletrônicas. Esta distribuição é incompatível com as trajetórias de Bohr. A diferença mais evidente é que o orbital s coloca o elétron próximo ao núcleo, com alta probabilidade. Existem, a este respeito, provas a favor da mecânica quântica. Entre os fenômenos que confirmam este ponto podemos citar a captura do elétron pelo núcleo (um tipo de transmutação nuclear) e as interações spin-spin nucleares que se manifestam nos espectros de ressonância magnética nuclear. Cada um desses fenômenos é explicável desde que se admita que os elétrons gastem um tempo considerável próximos ao núcleo, o que é previsto pela mecânica quântica e negado pelas trajetórias de Bohr.

Observe-se que Bohr "abandonou" arbitrariamente as trajetórias com momento angular nulo, e que essas orbitas desprezadas realmente passam pelo núcleo. A inclusão dessas trajetórias resolve um problema, levantando outro. O modelo de Bohr se ajusta aos níveis de energia do átomo de hidrogênio, sem as trajetórias de momento angular nulo. A adição de um novo grupo de níveis de energia detrai o único êxito real do modelo.

2. O esquema de cálculo escolhido para explicar os níveis de energia do átomo de um só elétron, ou semelhante ao hidrogênio, falha ao explicar os átomos de muitos elétrons.
3. O modelo de Bohr não fornece indícios sobre a origem da ligação química.
4. A suposição básica de Bohr em relação ao momento angular do elétron não é correta, embora conduza a níveis de energia corretos para o átomo de hidrogênio. Considerando que Bohr admitiu momentos angulares iguais a $n(h/2\pi)$, onde $n = 1, 2, 3, \dots$, a mecânica quântica demonstra que são $\sqrt{l(l+1)}(h/2\pi)$, onde $l = 0, 1, 2, \dots$. Os resultados aparecem comparados na tabela 15-I.
5. O átomo de Bohr não fornece condições para a compreensão da quantização ou da falha de um elétron em órbita irradiar sua energia. Ambos são simplesmente supostos.

* Algumas das falhas assinaladas do átomo de Bohr baseiam-se em sua discrepância com os resultados oriundos da mecânica quântica. Isto está bem justificado, já que a mecânica quântica tem demonstrado estar de acordo com as propriedades atômicas para as quais o tratamento matemático permitiu um cálculo útil. Esta afirmação se aplica a átomos constituídos de muitos elétrons assim como a moléculas e ao átomo de hidrogênio.

Tabela 15-I. Comparação entre os Momentos Angulares Supostos por Bohr e os Valores Médios Calculados para o Átomo de Hidrogênio através da Mecânica-Quântica (em unidades de $h/2\pi$)

<u>Números Quânticos</u>		<u>Momentos Angulares</u>	
Bohr	MQ	Bohr	MQ
$n = 1$	$l = 0$	1	0
$n = 2$	$l = 1$	2	1,41
$n = 3$	$l = 2$	3	2,45
$n = 4$	$l = 3$	4	3,46

A Persistência do Modelo de Bohr

Não é de se surpreender que durante o período de desenvolvimento da mecânica quântica, o átomo de Bohr, em seus aspectos clássico e mecânico quântico, tenha influenciado consideravelmente a conceituação popular do átomo. A equação de ondas de Schrödinger foi proposta em 1926 e desenvolvida através de pesquisas realizadas ao redor da década de 30. Nesse período de busca, a maioria dos cientistas (certamente a maioria dos químicos) achou conveniente adotar o átomo de Bohr como uma "etapa na direção correta", enquanto esperavam sentir o sucesso ou o impacto que a mecânica ondulatória, mais abstrata, poderia provocar. Isto permitiu-lhes que se beneficiassem do reconhecimento da quantização das propriedades atômicas sem que abandonassem seus pontos de vistas intuitivamente satisfatórios do átomo planetário.

É surpreendente, entretanto, como até agora persiste a ênfase ao átomo de Bohr, quatro décadas após ter ficado claro que o modelo planetário não fornece uma imagem correta do átomo. Difícilmente pode-se justificar que isto constitua um benefício ao aluno principiante, representando uma ponte entre sua consideração planetária e uma consideração mais correta. O principiante não tem condições básicas anteriores para crer que o átomo seja planetário. Não podemos justificar a apresentação do átomo de Bohr como uma introdução "natural" à quantização, pois o modelo planetário não a inclui "naturalmente"; tal abordagem requer uma imposição da quantização como um elemento necessário, mas estranho ao modelo. Tampouco o modelo de Bohr pode ser justificado pelo fato de explicar com sucesso o espectro do átomo de hidrogênio, já que conflita com as previsões corretas de outra teoria que também explica esse espectro.

De outro lado, há um certo mérito na "abordagem histórica", pois oferece uma oportunidade para expor o caminho do progresso científico. Entretanto, perde-se uma fração muito grande de seu valor se for apresentada sem detalhes matemáticos, começando com as equações clássicas, continuando através do átomo de Bohr e finalizando com uma apresentação dos últimos postulados e equações da mecânica quântica.

Buscamos um meio termo. Apresentamos o dilema criado pelas previsões clássicas (colapso do átomo nuclear) e o diagrama de níveis discretos de energia do átomo de hidrogênio. Enfatizamos a valiosa proposta de Bohr quanto aos estados estacionários, juntamente com seu êxito numérico ao explicar o espectro do átomo de hidrogênio. Logo em seguida, procedemos a uma discussão sobre a distribuição eletrônica do átomo de hidrogênio — uma discussão válida à luz da mecânica quântica.

Dessa maneira absteremo-nos cuidadosamente de apresentar o modelo planetário de Bohr, evitando assim que o primeiro contacto do estudante com a estrutura atômica fosse feito por moldes incorretos. As primeiras impressões são duradouras e dêsse modo há uma grande desvantagem em começar-se com a mentira fácil do átomo planetário e mais tarde substituí-la pela verdade mais difícil da mecânica quântica.

A MECÂNICA QUÂNTICA E O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Obtêm-se respostas decisivas através de cálculos clássicos do movimento de partículas com carga; eles expressam a dependência das energias potencial, cinética e trajetórias de cada partícula em relação ao tempo. Esses cálculos, embora detalhados, não descrevem corretamente as propriedades dos elétrons nos átomos. A solução mecânico-quântica de tal problema é menos informativa, mas as quantidades previstas estão de acordo com a experiência. As soluções mecânico-quânticas não nos dizem tudo que gostaríamos de saber acerca do átomo, mas podemos confiar naquilo que nos dizem.

Discutiremos os tópicos seguintes, empregando o mínimo de detalhes matemáticos:

1. A relação entre mecânica clássica e mecânica quântica.
2. A natureza de um orbital mecânico quântico.
3. Algumas propriedades dos orbitais do átomo de hidrogênio:
 - (a) o significado de n , número quântico principal;
 - (b) dependência do raio médio em relação a Z , n ;
 - (c) dependência da energia em relação a Z , n .
4. O princípio de Pauli e o spin eletrônico.

A Equação de Onda de Schrödinger e a Mecânica Clássica

Esboçamos aqui a relação entre a equação de onda e a mecânica clássica. Temos um duplo objetivo — primeiro, desejamos mostrar que a equação conserva a dependência clássica da energia potencial. Segundo, queremos demonstrar a origem da função de onda ψ (psi), uma função que expressa, em termos de probabilidade, onde se encontra o elétron no átomo.

Conforme mencionamos anteriormente, o formalismo matemático da mecânica quântica tem uma relação direta com a mecânica clássica. As leis clássicas do movimento de baseiam no conceito de energia:

$$(\text{energia cinética}) + (\text{energia potencial}) = (\text{energia total})$$

ou

$$EC + EP = E \quad (2)$$

As energias na equação (2) são expressas em função de posições (x , y , z) e velocidades (v_x , v_y , v_z) ou, igualmente bem, em função de posições (x , y , z) e quantidades de movimento (p_x , p_y , p_z). * Se, por exemplo, aplicarmos as leis clássicas do

* Os símbolos v_x e p_x indicam o componente de velocidade e quantidade de movimento ao longo do eixo x .

movimento ao átomo de hidrogênio, a energia cinética será fixada pela velocidade do elétron e a energia potencial pela interação eletrostática entre o elétron e o próton:

$$EC = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (3)$$

A equação (3) pode ser escrita em termos de quantidade de movimento:

$$\begin{aligned} EC &= \frac{1}{2} m \left(\frac{p_x^2}{m^2} + \frac{p_y^2}{m^2} + \frac{p_z^2}{m^2} \right) \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \end{aligned} \quad (4)$$

A energia potencial depende da distância r entre o elétron e o próton e das cargas eletrostáticas das partículas:

$$EP = - \frac{e^2}{r} \quad (5)$$

Se tomarmos a posição do próton como origem, a expressão (5) se converte em

$$EP = - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (6)$$

Assim, pois, a equação (2) pode ser escrita na forma clássica,

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = E \quad (7)$$

A equação (7) fornece uma base para formular a equação de Schrödinger mediante um artifício simples. Sempre que quantidade de movimento aparecer substitui-se por uma derivada. Por exemplo,

$$p_x^2 = - \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2}$$

A energia potencial não mudou.

Neste ponto fizemos uma modificação que leva a uma expressão incompleta:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] = E \quad (8)$$

Na expressão (8), as derivadas são "operadores" — dão-nos instruções para diferenciar algo. Devemos estabelecer na equação uma função que seja diferenciável. Assim surge em (8) uma nova função (ψ), que age de maneira um tanto semelhante a um fator multiplicador (de ambos os lados, para manter a equivalência):

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right] \psi = E\psi$$

ou

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \left(\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) (\psi) = E\psi \quad (9)$$

A equação (9) é a equação de ondas de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. A quantidade ψ depende de x , y e z . Resolver a equação significa encontrar todas as funções possíveis, ψ , que tornam válida a equação.

O pior está superado. Podemos agora comparar a equação clássica (7) à mecânica quântica (9). Primeiramente notamos que o termo de energia potencial, $-e^2/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, está presente em ambas. Este termo nos informa que não há uma distinção entre a interação eletrostática elétron-próton no átomo mecânico quântico e no átomo clássico. Especificamente, o elétron não se vaporizou formando uma nuvem de carga. A cada instante, a contribuição para a energia potencial é semelhante à de um elétron puntiforme interagindo com um próton puntiforme, separados por alguma distância definida, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Isto demonstra que os termos "nuvem eletrônica" e "nuvem de carga" são impróprios e confusos. Uma expressão mais apropriada é a "distribuição de probabilidade". *

Focalizamos em seguida nossa atenção à função ψ . Esta função é escolhida a fim de satisfazer a equação (9). Um exame matemático demonstra que não existe apenas uma, mas sim um conjunto de soluções $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, que satisfazem a expressão (9), contanto que seja escolhido, dentre os valores do parâmetro de energia, E_1, E_2, E_3, \dots , aquele de valor numérico correto. Para cada solução ψ_1 há um E apenas um valor matematicamente aceito para a energia, E_1 . A equação de Schrödinger (9) tem interesse para nós, porque os valores aceitáveis de E correspondem exatamente aos níveis de energia do átomo de hidrogênio.

Solucionando então a equação (9), conhecemos os possíveis níveis de energia a partir dos valores E . Qualquer outra informação a respeito do átomo está

* Mesmo os nossos modelos atômicos de ocupação espacial podem ser mal interpretados, sugerindo (incorretamente) que o elétron possa estar em todos os lugares ao mesmo tempo.

contida em ψ . Esta função, chamada função de onda, nos fornece somente valores médios e probabilidades. Dá-nos a probabilidade de encontrar um elétron em determinado ponto, mas não como lá chegou (sua trajetória) e nem quanto tempo permanecerá ali (sua velocidade ao passar pelo ponto). Isto é, ψ contém a informação referida a uma exposição de tempo de um átomo. A partir desta "exposição de tempo" podemos dizer onde o elétron gasta mais tempo, onde gasta pouco tempo, temos informações sobre sua energia cinética média, quantidade de movimento média, momento dipolar médio, etc. Entretanto tal tempo médio não nos dá informação sobre as propriedades instantâneas do elétron. Não nos informa sobre o movimento instantâneo do elétron. Podemos postular, se o desejarmos, que o elétron tem uma trajetória — visto ter uma energia cinética média — mas se assim o fizermos, deverá ser uma trajetória cuja média coincida com o tempo médio conhecido. (Esta condição reforça a inadequabilidade das trajetórias de Bohr.) A mecânica quântica não implica na existência de uma trajetória. Na verdade, através do Princípio da Incerteza, faz limitações sobre o que podemos saber acerca do movimento do elétron. No que diz respeito à mecânica quântica (e à função ψ) não há necessidade de se investigar sobre a trajetória do elétron no átomo visto que, tanto quanto sabemos, ele não pode ser detectado.

Assim, ψ descreve a probabilidade de distribuição do elétron no espaço. * Essa probabilidade ou distribuição é chamada orbital.

A Natureza de um Orbital Mecânico Quântico

A evolução de um pensamento a respeito de um fenômeno físico particular é algumas vezes anunciada através de sua terminologia. Isto ocorre na estrutura atômica. Por exemplo, designam-se por s, p, d, f os níveis de energia do átomo de hidrogênio. Estas letras não são agora consideradas abreviações, mas já o foram. Inicialmente classificavam uma linha do espectro atômico segundo sua aparência numa fotografia espectral: s significava "nítido" (sharp) e d "difuso". O símbolo p designava "principal", refletindo a linha de pensamento da época, quando se admitia que essas linhas tivessem um significado especial. Quando foi proposto o átomo de Bohr, tornou-se claro que as linhas correspondiam a transições entre dois estados de energia do átomo. As conexões entre as linhas espectrais e os níveis de energia do átomo de hidrogênio levaram a uma aplicação natural desses símbolos aos níveis de energia de Bohr. **

Nesta ocasião, o modelo planetário do átomo determinou uma indelével marca na nomenclatura atômica. A trajetória eletrônica do átomo de Bohr foi, de maneira quase natural, chamada de órbita ou orbital. Com o desenvolvimento da mecânica quântica, a função ψ suplantou a trajetória de Bohr, conforme o que dissemos sobre o que é conhecido acerca da posição do elétron. O termo orbital passou a ser aplicado à probabilidade de distribuição, definida por ψ . A impropriedade etimológica do termo é, contudo, mais inconveniente do que os símbolos s, p, d . A palavra orbital sugere um tipo de movimento eletrônico que conflita com o verdadeiro significado de ψ .

* Mais precisamente, se ψ tiver sido normalizado, $\psi^2 dV$ dá a probabilidade de se encontrar o elétron no elemento de volume — multiplicado por uma constante de tal modo que a probabilidade total em todo o espaço seja a unidade: $\int \psi^2 dV = 1$.

** Os símbolos mais altos, f, g, \dots foram acrescentados posteriormente numa sequência alfabética a partir de d . A letra e foi saltada em virtude de seus outros usos como símbolo.

Efetivamente, ψ prevê os tempos médios das propriedades atômicas — a quantidade de movimento média do elétron, sua energia cinética média, a distância média elétron-próton, o momento angular médio. Além do mais, dá informações sobre a probabilidade da posição instantânea do elétron. Por exemplo, prevê que se muitas experiências independentes forem realizadas a fim de localizar o elétron em um átomo de hidrogênio, 90% delas o localizarão em um ponto a uma distância menor de 1,42 Å do próton. Mais ainda, 90% das experiências encontrarão o elétron a uma distância acima de 0,29 Å afastado do próton. O raio mais provável para se encontrar o elétron é 0,53 Å (o raio da primeira órbita de Bohr!), mas há 2% de probabilidade de que ele esteja tão próximo do próton como 0,1 Å ou tão afastado como 2,24 Å.

A função de onda ψ não nos informa se o elétron estará em certo ponto a determinado tempo. Também não indica que o elétron se movimenta de um ponto a outro adjacente seguindo uma trajetória. O que, então, poderia ser dito a esse respeito? Provavelmente o melhor é tirar-lhe qualquer ênfase, e insistir no fato de que a mecânica quântica nos informa apenas em termos de probabilidade como o elétron ocupa o espaço ao redor do próton. Não há dúvida que a probabilidade de distribuição é um conceito de profundo significado em mecânica quântica. Resta saber se a noção de trajetória é realmente necessária na escala atômica. É mesmo concebível que essa noção seja meramente um anacronismo que persistirá enquanto continuarmos a não considerá-la ao tratarmos os conceitos de energia cinética e momento angular correspondentes.

A função ψ é chamada "função de onda". Seu quadrado fixa a probabilidade de distribuição espacial, que é chamada orbital. Esta função é identificada por números inteiros, denominados números quânticos. Cada grupo possível de números quânticos define uma probabilidade de distribuição e por conseguinte um orbital.

O Significado dos Números Quânticos do Átomo de Hidrogênio

As funções de onda do átomo de hidrogênio são identificadas por quatro números quânticos, n, l, m, s . Dêles, somente n precisa ser mencionado explicitamente em um curso introdutório. O valor de l está implícito na notação s, p, d . O número quântico principal, n , pode ter os valores 1, 2, 3, 4, 5, etc. O número quântico referente ao momento angular, l , se relaciona às formas da probabilidade de distribuição. É limitado por n e pode alcançar valores iguais a $(n - 1)$. Se o valor de l for 0, a distribuição eletrônica apresenta uma simetria esférica, conforme ilustrado na Fig. 15-8 do Livro-Texto (pág. 350) e o orbital é designado por s . Se o valor de l for 1 a distribuição tem a forma angular ilustrada na Fig. 15-9 (pág. 351) e o orbital é designado por p . Para os orbitais d , $l = 2$, e para os orbitais f , $l = 3$. As formas dos orbitais d e f são mais complexas do que as de s e p .

O número quântico magnético, m , indica as orientações possíveis do orbital em um campo magnético. É também um número inteiro e pode ter qualquer valor de $+l$ a $-l$. Assim, o número de valores possíveis de m é $(2l + 1)$. Para um orbital s ($l = 0$) há um único valor para m , $m = 0$. Para um orbital p ($l = 1$) existem três valores, $m = +1, 0, -1$. Estes valores identificam três orientações possíveis dos orbitais, e são denominados p_x, p_y e p_z . Nos orbitais d ($l = 2$) existem cinco valores para m e em f ($l = 3$) existem sete valores.

O número quântico referente ao spin, s , indica a orientação do spin eletrônico em relação a um campo magnético. Pode ter apenas dois valores, $+1/2$ e $-1/2$.

Um orbital fica completamente fixado pela especificação de n, l e m . De acordo com o Princípio de Pauli, somente dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital. Podemos agora acrescentar que esses dois elétrons devem ter valores di-

ferentes de s . O Princípio de Pauli pode então ser assim expresso: "Dois elétrons não podem ter os mesmos valores para os quatro números quânticos n, l, m, s ."

Alguns estudantes talvez estranhem o fato de que tão complicadas distribuições de probabilidade sejam simplesmente caracterizadas por números inteiros. Um modelo apropriado e compreensível pode ser fornecido por uma corda vibrante, fixa em ambas extremidades. Para baixas frequências de vibração há uma ondulação ou antinodo. O aumento da frequência produz um nodo central e dois antinodos e depois sucessivamente aparecem três e em seguida quatro antinodos, etc. O meio mais natural para diferenciar essas vibrações consiste em representá-las por um número inteiro, o número de nodos ao antinodos. Esse número inteiro é análogo a um número quântico.

Este é o significado dos números inteiros atribuídos a n , o número quântico principal, que expressa o número de superfícies nodais — superfícies onde a probabilidade de se encontrar o elétron torna-se nula. Para $n = 1$ há apenas uma superfície nodal e esta situa-se no infinito. Todo orbital inclui este nodo no infinito. Para $n = 2$, há duas superfícies nodais, incluindo a de nodo no infinito. O orbital $2s$ tem simetria esférica, mas há um valor finito de r para o qual a probabilidade torna-se zero, $r = 1,06$ Å. O fato de ψ ser igual a zero para esse raio, significa que o elétron jamais poderá ser encontrado nesse raio. Os orbitais $2p$ também apresentam dois nodos, um deles em adição àquele no infinito. Os esquemas desses orbitais, Fig. 15-9 (pág. 351), mostram que esta superfície nodal é representada pelos planos formados por pares de eixos. Para o orbital $2p_x$ o plano é o yz ; para $2p_y$, é xz . Os nodos dos orbitais $2p$ não são unicamente fixados por r , exceto o do infinito.

Em geral os orbitais ns têm simetria esférica e possuem n valores diferentes para r , nos quais a função de onda torna-se zero (incluindo o do infinito). Nos orbitais np , uma das superfícies r -nodais é perdida, sendo substituída por um dos planos nodais dos eixos coordenados. Nos orbitais nd , são perdidas duas superfícies r -nodais, sendo substituídas por duas mais complexas (ou "angulares").

A relação entre o número de superfícies nodais e n pode ser compreendida em termos de um modelo tangível, a corda vibrante. Isto proporciona uma ajuda satisfatória ao caráter abstrato da equação de Schrödinger, a função de onda, e à probabilidade de distribuição.

Os Orbitais do Átomo de Hidrogênio

O problema do átomo de hidrogênio é mais apropriadamente chamado problema do átomo de um só elétron ou átomo do tipo do hidrogênio. É aplicável a qualquer sistema de dois corpos que envolvam um núcleo com carga Z e um único elétron. Assim, duas importantes propriedades dos orbitais, a energia e a distância média elétron-próton, dependem de Z e dos números quânticos. Grande parte de nosso conhecimento sobre a periodicidade química está baseada nessas dependências.

A energia de um átomo do tipo de hidrogênio depende de Z e do número quântico principal n , mas não dos números quânticos l ou m :

$$E = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (10)$$

$$R = -313,6 \text{ kcal/mol}$$

A distância média elétron-próton, ou raio médio, depende de Z e dos números quânticos

ticos n e l .

$$\bar{r}_{n,l} = 0,529 \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right] \quad (11)$$

$\bar{r}_{n,l}$ é expresso em Angstroms.

As expressões (10) e (11) mostram como E e \bar{r} podem variar nos elementos, desde que o elétron mais externo tenha as propriedades do elétron de um átomo do tipo do hidrogênio. Verifica-se isto na Fig. 15-1, onde a energia foi representada pela

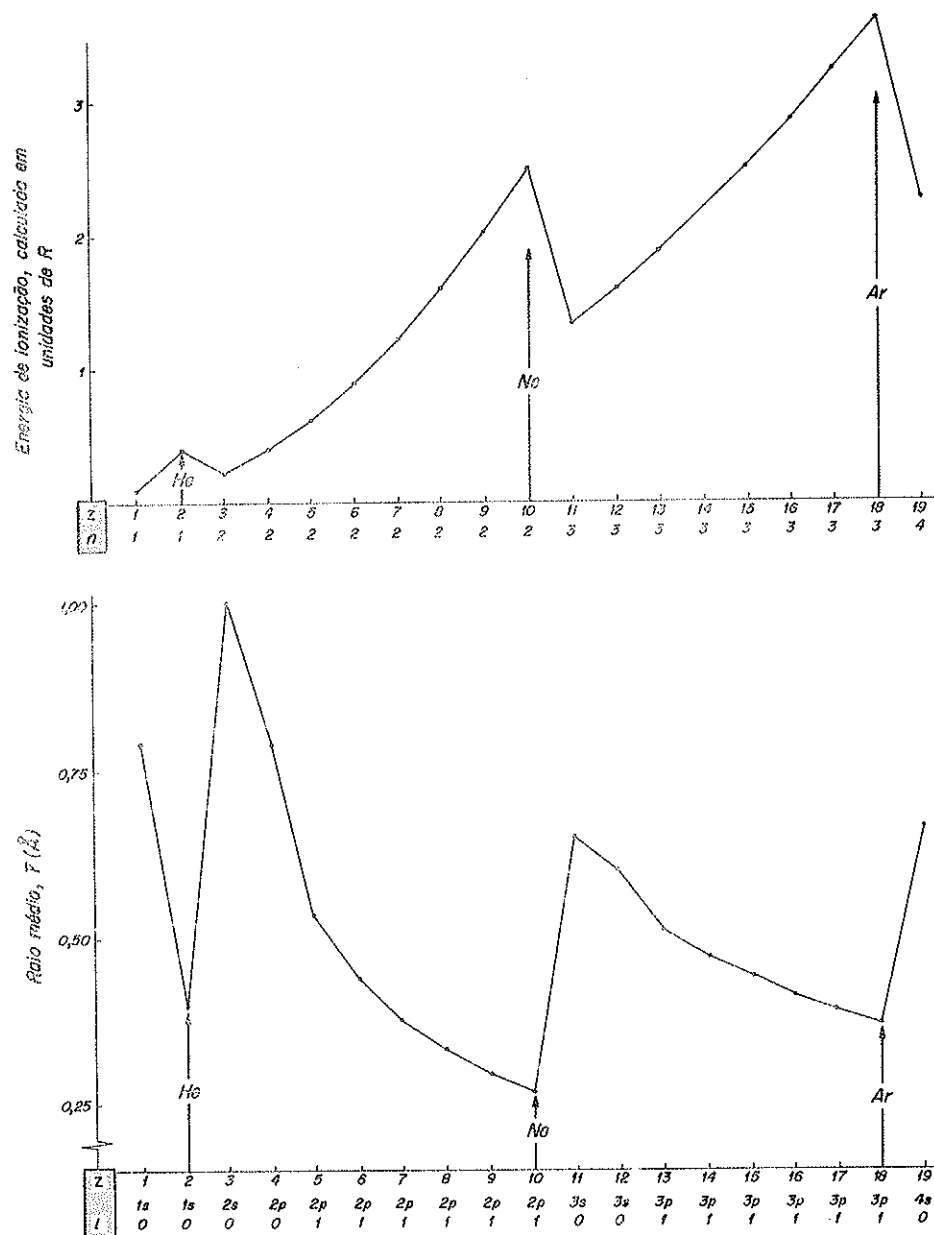


Fig. 15-1. Energia de ionização e raios atômicos médios em função da Z , n e l para átomos do tipo do hidrogênio.

energia de ionização em unidades de $R = -313,6$ kcal/mol. Os diagramas não coincidem quantitativamente com a experiência, mas mostram certa semelhança qualitativa das variações observadas na energia de ionização e nos raios atômicos efetivos. As energias de ionização reais estão indicadas na Fig. 15-13 do Livro-Texto, pág. 356. A grande descontinuidade verificada em cada gás inerte e o aumento gradual ao longo de cada período da tabela periódica aparecem nos dados experimentais (Livro-Texto, Fig. 15-13) e nos valores calculados (Fig. 15-1). É claro que o aumento gradual da carga nuclear contribui para o aumento da energia de ionização (e por conseguinte, eletronegatividade) ao longo de um período da tabela periódica. Os elétrons de valência prendem-se mais fortemente à medida que Z aumenta. Quando n varia, iniciando um novo período, ocorre uma grande diminuição na energia de ionização, o que está evidenciado no diagrama em função dos raios médios. Um aumento de n coloca os elétrons de valência mais distanciados do núcleo, reduzindo a atração eletrostática ao núcleo.

As discrepâncias quantitativas entre as variações de energia de ionização e os valores calculados são conseqüências da escolha do modelo de um só elétron. A presença de outros elétrons acrescenta forças eletrostáticas repulsivas aos efeitos atrativos do núcleo. Pode-se expressar os efeitos de repulsão elétron-elétron em termos da carga nuclear efetiva, Z^* . A carga nuclear total não é sentida pelos elétrons de valência, porque os elétrons internos "blindam" o núcleo.

O Princípio de Pauli e o Spin Eletrônico

O Princípio de Pauli pode ser enunciado segundo vários graus de sofisticação. A forma relativamente simples empregada no Livro-Texto, "Um único orbital pode acomodar no máximo dois elétrons", apresenta uma vantagem real como formulação introdutória. Dá ênfase à base empírica do princípio e aponta a prova mais importante a seu favor, a tabela periódica. Não fizemos uso do enunciado baseado em números quânticos (dois elétrons não podem ter o mesmo valor para os quatro números quânticos). Esta definição contém algumas desvantagens sutis, por ser exposta em termos abstratos e sugerir, incorretamente, que o Princípio de Pauli seja derivado da mecânica quântica. O estudo dos átomos de muitos elétrons, da maneira em que é apresentado pela mecânica quântica, não conduz ao Princípio de Pauli. Este surge como um princípio empírico, baseado na tabela periódica e em evidências espectroscópicas. Contudo, o número quântico referente ao spin eletrônico merece ser discutido — outro conceito novo, que introduz complexidade sem contribuir para a compreensão do Princípio de Pauli.

Outra maneira de apresentar esse mesmo princípio é: "No máximo dois elétrons podem ocupar um orbital e devem ter spin diferentes". Novamente torna-se necessário definir o conceito de spin eletrônico, visto ter sido chamada a atenção para o fato de dois elétrons de mesmo spin não ocuparem o mesmo orbital, o que não acontece quando os spins são diferentes. Além do mais, a interação entre dois elétrons parece ter pouco que ver com o Princípio de Pauli. Os cálculos destas interações mostram que são quase desprezíveis.

Um enunciado mecânico-quântico do Princípio de Pauli é: "A função de onda de um átomo de muitos elétrons deve ser antissimétrica quanto à troca das coordenadas de qualquer um dos dois elétrons." Isto equivale a dizer que a função de onda se altera por um fator -1 se forem permutadas as coordenadas de dois elétrons. Esta propriedade matemática não é requerida pela mecânica quântica. É uma restrição empírica imposta à função de onda para encaixar os fatos experimentais mencionados antes.

O Princípio de Pauli é fundamental, conforme descrito à pág. 355 do Livro-Texto. Já foi há muito tempo confirmado por observações experimentais sem que entretanto até agora se tenha encontrado uma explicação. Desta maneira, este

princípio tão importante, mesmo em sua formulação mais abstrata, é totalmente empírico. Esclareça esta ausência de explicação, ela não deprecia o princípio mas lança um repto. Certamente algum dia surgirá, talvez concebida pela geração que você está ensinando.

NÍVEIS DE ENERGIA E TABELA PERIÓDICA

Este capítulo mostra como os níveis de energia do átomo de hidrogênio levam a uma compreensão da tabela periódica. Os níveis devem ser um tanto deslocados para que se ajustem aos átomos de muitos elétrons, e esses deslocamentos são verificados através de estudos espectroscópicos semelhantes aos executados para o átomo de hidrogênio. Os mais externos, com a ajuda da "regra de preenchimento", explicam a tabela periódica. Segundo esta regra empírica, a configuração eletrônica de mais baixa energia é encontrada desde que se atribua elétrons ordenadamente aos níveis de menor energia disponíveis, dois elétrons por orbital.

O Livro-Texto, na Fig. 15-11 (pág. 354), apresenta um diagrama esquemático onde se observam as importantes relações entre nível de energia e sua dependência tanto de Z como das repulsões elétron-elétron. Estes dois fatores mudam de um átomo a outro à medida que mais elétrons forem adicionados. Dê-se modo, os dois diagramas da Fig. 15-14 (Livro-Texto) correspondentes ao sódio e magnésio diferem bastante. Na Fig. 15-11 observa-se as relações aproximadas para cada nível de energia que se considere — isto é, cada nível que corresponda a um orbital de valência. Um nível de energia corresponde a um orbital de valência quando todos os níveis mais baixos estão preenchidos e os mais altos vazios. Para um químico é importante saber que os níveis dos orbitais 3d, 4s e 4p do ferro têm aproximadamente a mesma energia, mas que esta é bem superior à de 3p e muito inferior à de 4d. Do ponto de vista químico, as diferentes relações de energia entre os orbitais 3p, 3d, 4s, 4p e 4d existentes no átomo de lítio ou de urânio, não são im-

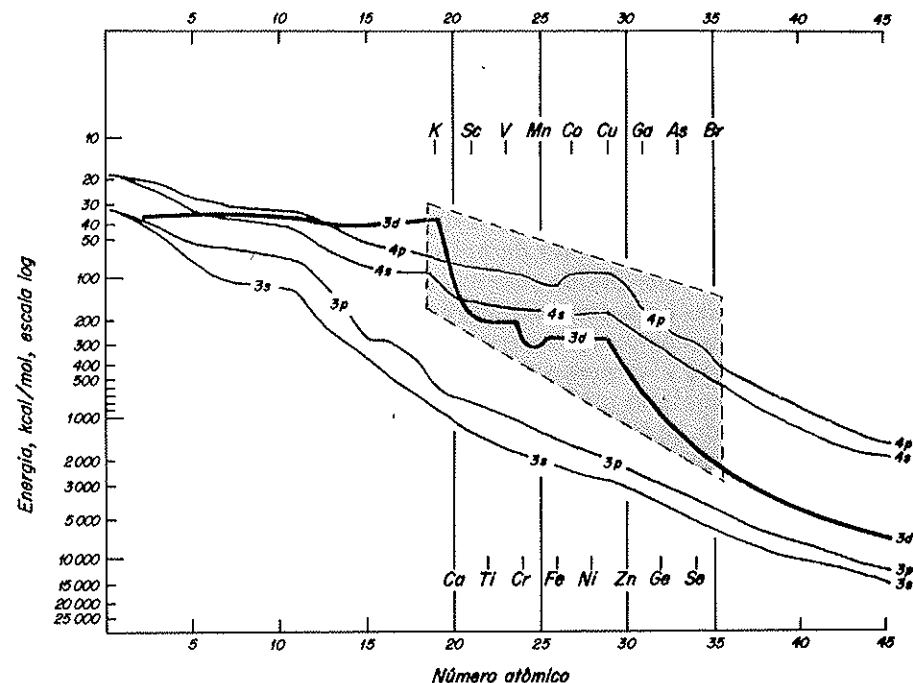
portantes. O comportamento do lítio é determinado pelo pequeno espaçamento entre os níveis 2s e 2p e a grande separação de 1s e 3s. O nível 3d não desempenha papel importante na química desse elemento (ou do urânio).

Há, contudo, algumas tendências interessantes nos espaçamentos dos níveis de energia dos átomos neutros em função do número atômico. Este assunto foi tratado por De Vault (veja as duas referências citadas na Seção Material Suplementar). Por exemplo, a energia de um dado orbital aumenta rapidamente com o aumento do número atômico, ao mesmo tempo em que variam as relações entre os níveis de um dado número quântico principal. A Fig. 15-2 mostra a energia do nível 3d em função do número atômico. Para o número atômico 1, verifica-se que 3s, 3p e 3d têm a mesma energia e que são necessárias 34,8 kcal para ionizar um elétron 3d. * Para o número atômico 3 (o lítio), a energia de um elétron 3d é ainda próxima de 35 kcal, mas o nível 3s cai cerca de 10 kcal e o 3p aproximadamente 2 kcal. No ferro (número atômico 26), a energia de um elétron 3d é da ordem de 275 kcal e agora os níveis 3s e 3p se situam mais de 1000 kcal abaixo de 3d. De outro lado, 4s aproxima-se de 3d. Para os elementos de números atômicos mais altos, o nível 3d cai ainda mais e 3s, 3p e 3d voltam a ter aproximadamente a mesma energia. Nos elementos de números atômicos entre 19 e 30, os níveis 3d atuam como orbitais de valência e neste intervalo as energias correspondem aproximadamente às apresentadas em nosso diagrama.

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

O termo "eletronegatividade" tem uma longa história na química e ainda hoje é útil, embora algumas vezes tenha sido empregado de modo vago e ambíguo. Pode ser quantitativamente definido de duas maneiras. A definição de Pauling se baseia nas energias de ligação de moléculas diatômicas (não será discutida aqui). A outra definição, de Mulliken, chama de eletronegatividade a soma da energia de ionização e da afinidade eletrônica, $I + E$. Estes conceitos são tratados no Capítulo 16 deste Guia (pág. 684).

Fig. 15-2. Energia dos orbitais 3d para os 45 primeiros elementos.



* Nas tabelas de referência, as energias de ionização são geralmente expressas em elétron-volts. O elétron-volt é a variação de energia associada ao movimento de um elétron através de uma diferença de potencial de 1 volt. Como esta definição não tem o menor significado para um estudante sem conhecimentos de física, empregamos, neste texto exclusivamente quilocalorias.

$$1 \text{ ev} = 1 \text{ elétron-volt} = 23,062 \text{ kcal/mol}$$

Ex. 15-1. Para verificar que êsses 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.)

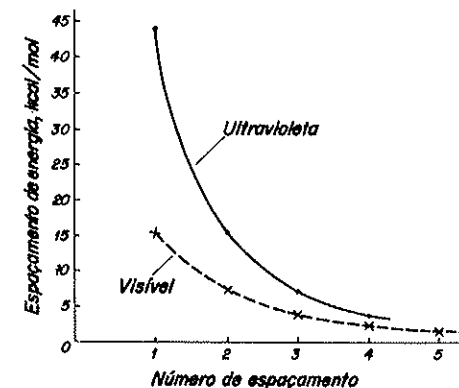
- (a) Considerando esta série incompleta, você esperaria que o número seguinte (depois de 32) fôsse par ou ímpar?
- (b) Os números 2-8-18-32 foram obtidos mediante subtração das populações eletrônicas. Use novamente diferenças para prever o número seguinte ao 32, na série.
- (c) Divida os números 2-8-18-32 por dois. Use os resultados como base para prever o número subsequente ao 32 na série, adotando método diferente da quele de encontrar diferenças.

Resposta

- (a) O número seguinte seria provavelmente par.
- (b) A segunda série de diferenças é 6, 10, 14. O valor seguinte será provavelmente 18. Isto permite prever o valor 50 para o próximo número da série 2-8-18-32.
- (c) A divisão por 2 fornece os valores 1-4-9-16. Esta é uma série formada por quadrados de números inteiros. O seguinte seria 25, cujo dobro é 50, o mesmo encontrado em (b).

Ex. 15-2. Complete a tabela seguinte para que ela contenha tôdas as linhas da região ultravioleta relacionadas na Figura 15-3. Represente gráficamente 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.

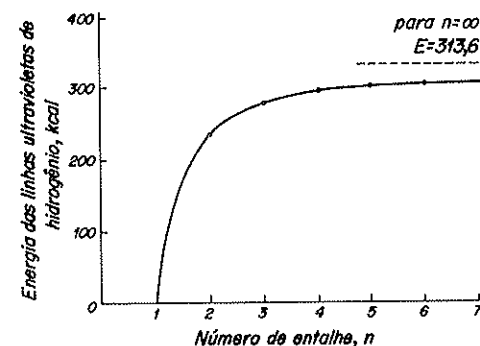
Grupo	Energia por Mol de Fótons	Espaçamento de Energia	Número de Espaçamento
Linhas do ultravioleta (dadas no Ex.)	235,2 kcal		
	278,8	43,6 kcal	1
	294,0	15,2	2
		7,1	3
Resposta	301,1	3,8	4
Linhas do visível	304,9		
	43,6	15,2	1
	58,8	7,1	2
	65,9	3,8	3
	69,7	2,4	4
	72,1	1,5	5
	73,6		



Observe que não foi pedido ao estudante para fazer gráfico dos espaçamentos da região visível ou sua relação com os espaçamentos ultravioleta. O primeiro é deixado à sua iniciativa e o segundo à sua capacidade de descoberta. A correspondência entre os espaçamentos deve provocar interesse e conduzir, através de uma discussão em classe, à conclusão de que os dois grupos de linhas têm provavelmente uma origem comum (por exemplo, o mesmo conjunto de entalhes no travessão entalhado). Podem ser levantadas considerações interessantes sobre a existência de uma separação de 2,3 kcal no grupo ultravioleta. Conduza a discussão no sentido de prever a localização da linha seguinte. A situação pode permanecer em dúvida até que o travessão entalhado seja desenvolvido. Embora tal linha exista, sua detecção é difícil devido às dificuldades experimentais. Nesta região espectral, mesmo o ar absorve muito, interferindo na espectroscopia.

Ex. 15-3. Represente gráficamente 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 $n=1$ o valor arbitrário zero e desenhe uma curva contínua que passe por todos os pontos, inclusive pelo ponto correspondente ao entalhe $n=1$. Calcule por estimativa o valor da energia para um entalhe de número muito alto, conforme sugerido pela curva. (Chame este "entalhe n infinito", $n = \infty$).

Resposta



À medida que o número do entalhe cresce, a energia da linha se aproxima de 313,6 kcal. O estudante estimará na faixa 310-315.

Ex. 15-4. Calcule a variação de energia que ocorre entre os entalhes $\neq 1$ e $\neq 2$, 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 $\neq 2$ e o $\neq 3$. Compare seus cálculos com os números dados na Figura 15-6.

Resposta

No lado direito da escala na Figura 15-7 os números dos entalhes correspondem às seguintes energias.

entalhe $\neq 1$	-313,6 kcal/mol
entalhe $\neq 2$	-78,4
entalhe $\neq 3$	-34,8

$$\Delta E = (-78,4) - (-313,6) = +235,2 \text{ kcal}$$

entalhe $\neq 2$ - entalhe $\neq 1$

$$\Delta E = (-34,8) - (-78,4) = +43,6 \text{ kcal}$$

entalhe $\neq 3$ - entalhe $\neq 2$

Comparando estes números com os da Figura 15-6 do Livro-Texto, encontramos os mesmos valores, 235,2 e 43,6 kcal. Assim o estudante percebe que as diferenças não são influenciadas pela escolha arbitrária do zero da escala de energia.

Ao discutir este exercício, saliente a arbitrariedade da escolha do zero. Uma analogia útil pode ser desenvolvida em torno da altura de uma lâmpada da pendurada no teto de um quarto de 3,00 metros de altura. Poderíamos dizer que está a 2,30 metros acima do piso ou 0,70 m abaixo do teto. No primeiro caso, nossas coordenadas são: piso, 0,00 metro; altura da lâmpada, +2,30 metros; teto, +3,00 metros. No segundo caso, as coordenadas são: piso, -3,00 metros; altura da lâmpada, -0,70 metro; teto 0,00 metro. Poderíamos também tomar o nível do mar como referência e as coordenadas seriam piso +700 metros, altura da lâmpada, +702,3 metros; teto +703 metros. Qualquer destes conjuntos de coordenadas localizam a lâmpada a 2,30 metros do piso.

O significado da possibilidade destas duas escolhas merece menção. Atribuir zero ao entalhe $\neq 1$ significa considerar zero o estado mais estável para o átomo do hidrogênio. Atribuir zero ao entalhe hipotético $\neq \infty$ significa que o zero na escala se refere à energia de um elétron separado do próton por uma distância infinita. Qualquer que seja o zero escolhido, a energia do átomo do hidrogênio no estado fundamental está 313,6 kcal abaixo (mais estável, portanto) da energia de um próton e um elétron completamente separados. Na prática, geralmente se toma como zero ao próton e elétron separados.

Ex. 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, calculado n^2 para $n = 4$ e comparando o resultado com a soma dos números de orbitais s, p, d e f.

Resposta

Como 1, 3, 5 são os primeiros números inteiros ímpares, esperar-se-ia que o próximo seria 7. Se $n = 4$, então $n^2 = 16$. Desde que a soma $1 + 3 + 5 + 7$ é 16, os dois caminhos coincidem.

Ex. 15-6. Explique por que os químicos dizem que o boro tem três elétrons de valência e o cloro sete. Quantos elétrons de valência tem o flúor? O oxigênio? O nitrogênio?

Resposta

A configuração eletrônica do boro é $1s^2 2s^2 2p^1$. O nível mais alto parcialmente preenchido é $2s 2p$. Os expoentes indicam que há três elétrons neste grupo ($2s^2 2p^1$). Assim, os químicos dizem que o boro tem três elétrons de valência, isto é, os três do mais alto nível de energia parcialmente preenchido. Estes são muito mais facilmente removíveis do que os demais.

A configuração eletrônica do cloro é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. O nível mais alto e parcialmente preenchido é $3s 3p$. Há aqui sete elétrons ($3s^2 3p^5$), logo o número de elétrons de valência é 7.

Note que os químicos obtêm a valência através do exame da configuração eletrônica e não pelas energias de ionização. As energias de ionização mostram porque os elétrons do nível mais elevado determinam o comportamento químico, porém não é necessário examinar estas energias para decidir o número de elétrons de valência.

	Configuração Eletrônica	Número de Elétrons de Valência
Flúor	$1s^2 2s^2 2p^5$	7
Oxigênio	$1s^2 2s^2 2p^4$	6
Nitrogênio	$1s^2 2s^2 2p^3$	5

Pr. 1. 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.

Resposta

A proposição (b) é falsa.

Pr. 2. 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.

Resposta

De modo geral, a energia requerida para produzir qualquer mudança é

$$\text{energia requerida} = \left(\begin{array}{c} \text{energia do estado} \\ \text{final} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{energia do estado} \\ \text{inicial} \end{array} \right)$$

Considere os sinais ao empregar esta expressão. Pode ser usado o esquema abaixo, caso os estudantes tenham dificuldades com os sinais negativos.

mudança de nível	$\left(\begin{array}{c} \text{energia do estado} \\ \text{final} \end{array} \right)$	-	$\left(\begin{array}{c} \text{energia do estado} \\ \text{inicial} \end{array} \right)$	=	$\left(\begin{array}{c} \text{energia} \\ \text{requerida} \end{array} \right)$
1 → 2	(-78,4)	-	(-313,6)	=	+235,2
1 → 3	(-34,8)	-	(-313,6)	=	+278,8
1 → 4	(-19,6)	-	(-313,6)	=	+294,0

As variações correspondem às energias das três primeiras linhas da região ultravioleta do espectro do átomo de hidrogênio. Ao fazer a discussão, demonstre que podem ser usadas tanto a escala de energia à direita como à esquerda, na Figura 15-7.

Pr. 3. A representação gráfica para o Exercício 15-2 faz supor sistematicamente relacionados os níveis de energia dados na Figura 15-7. 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?

Resposta

Ao assinalar este problema, previna os estudantes que não empreguem frações decimais. É preferível usar frações com numerador um.

$$\frac{-313,6}{-313,6} = 1 \quad \frac{-78,4}{-313,6} = \frac{1}{4} \quad \frac{-34,8}{-313,6} = \frac{1}{9} \quad \frac{-19,6}{-313,6} = \frac{1}{16} \quad \frac{-12,5}{-313,6} = \frac{1}{25}$$

Note que os alunos ficam a ponto de descobrir que as frações obtidas são os inversos dos quadrados dos números que identificam os níveis de energia. Dê-lhes oportunidade para observarem bem estas frações, antes de assinalar o resto da Seq. 15-1.5.

Pr. 4. Calcule, usando unidades de frequência (ciclos por segundo) e a Figura 15-3, as linhas previstas pelo travessão entalhado devido a variações que ocorrem no entalhe #3. Empregue o espectro completo de luz exposto 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).

Resposta

Pede-se a resposta em unidades de frequência, a fim de que através da Figura 14-14 o estudante possa descobrir que a linha prevista cai na região infravermelha. Ele pode construir uma tabela, como no Exercício 15-2, usando porém unidades de frequência. Por exemplo, a expressão

$$\text{entalhe } \#3 \longrightarrow \text{entalhe } \#4$$

$$294,0 - 278,8 = 15,2 \text{ kcal}$$

deve ser convertida em ciclos por segundo, substituindo-se cada termo de energia pela frequência correspondente, fornecida pela Figura 15-3.

$$\text{entalhe } \#3 \longrightarrow \text{entalhe } \#4$$

$$(3,081 \times 10^{15}) - (2,922 \times 10^{15}) = 0,159 \times 10^{15} \text{ ciclos/segundo}$$

Variação do Entalhe	Variação da Frequência Correspondente
4 → 3	$(3,081 - 2,922) \times 10^{15} = 1,59 \times 10^{14} \text{ ciclos/segundo}$
5 → 3	$(3,149 - 2,922) \times 10^{15} = 2,27 \times 10^{14}$
6 → 3	$(3,196 - 2,922) \times 10^{15} = 2,74 \times 10^{14}$

Voltando à Figura 14-14, o estudante encontrará estas frequências entre as regiões visível e infravermelho. Esta região espectral faz parte do infravermelho e geralmente é denominada de "infravermelho próximo" para indicar que é a mais próxima do visível.

Pr. 5. 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?

Resposta

A questão se refere a qualquer orbital s. Uma certa superfície representa posições de igual probabilidade de ser ocupada pelo elétron. Procure certificar-se de que o estudante perceba que a probabilidade difere de uma superfície esférica a outra.

Pr. 6. 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?

Resposta

É necessário fornecer energia para que um elétron 2s no hidrogênio se torne 3s. O contrário se processa com libertação de energia. Isto se dá por emissão de luz ou conversão de energia em calor através de colisões.

Pr. 7. 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?

$$\text{Constante de Planck} = 9,52 \times 10^{-14} \text{ (kcal seg)/mol}$$

Resposta

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ \nu &= \frac{E}{h} = \frac{46,12 \text{ kcal/mol}}{9,52 \times 10^{-14} \text{ (kcal seg)/mol}} \\ &= 4,84 \times 10^{14} \frac{\text{ciclos}}{\text{seg}} \end{aligned}$$

Pr. 8. 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 têm esta energia.

Resposta

$$E_n = -\frac{313,6}{n^2}$$

Correspondendo a cada valor E_n , há n^2 orbitais.

n	E_n	n^2
1	-313,6	1
2	-78,40	4
3	-34,84	9
4	-19,62	16

Pr. 9. 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 mosca e a "densidade" dos furos se aproxima de zero, somente a uma distância muito grande da mosca (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).

- Uma bola de densidade uniforme.
- Um átomo tipo "sistema solar" com o elétron girando em torno do núcleo a uma distância fixa.

Resposta

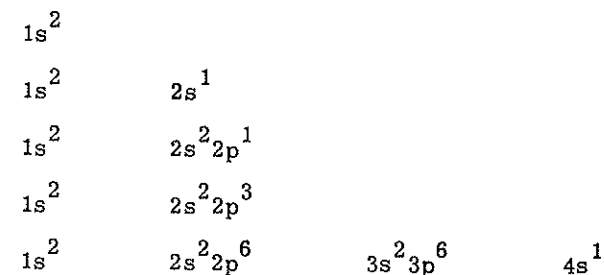
As duas propriedades da "densidade" de furos de dardos apresentam analogias com o orbital 1s do átomo de hidrogênio. A probabilidade de encontrar um elétron em uma superfície esférica é constante e corresponde à densidade (constante) dos furos dos dardos em um círculo. Acrescente-se que a probabilidade de encontrar um elétron em determinado raio tende a zero somente para um raio infinito, o que também ocorre com a "densidade" dos furos dos dardos.

Podemos, a partir destas propriedades, deduzir as características errôneas dos dois modelos.

- Quanto à bola de densidade uniforme:
 - A probabilidade de distribuição do elétron é a mesma em qualquer ponto do volume esférico.
 - A probabilidade de distribuição do elétron atinge o valor zero a um raio finito e é zero em qualquer ponto além do mesmo.
 - O fato agora mencionado supõe uma superfície limite para o átomo,
- Quanto ao átomo tipo "sistema solar":
 - A probabilidade de distribuição do elétron se concentra em um único raio e é zero para raios menores ou maiores.
 - O fato agora mencionado admite que o átomo tem um limite e que o elétron nunca se aproxima do núcleo.

Note que o aluno pode estar imaginando o átomo através de um destes modelos. O primeiro é favorecido pelos nossos modelos de ocupação espacial e seu defeito mais evidente está em atribuir uma superfície limite. O segundo é favorecido pelas representações comumente vistas em publicações (e, talvez, em cursos prévios de ciências). O modelo "sistema solar" situa o elétron em uma órbita circular, além de requerer uma superfície limite e uma trajetória particular para o elétron, dois fatos inconsistentes com a descrição mecânica quântica e com os resultados experimentais (veja a Seç. Discussão dos Princípios Fundamentais). A discussão em classe deste problema revela sua grande utilidade no esclarecimento dos fatos errôneos de modelos atômicos.

Pr. 10. Cite os elementos que correspondem às seguintes configurações eletrônicas:



Resposta

hélio	$1s^2$			
lítio	$1s^2$	$2s^1$		
boro	$1s^2$	$2s^2 2p^1$		
nitrogênio	$1s^2$	$2s^2 2p^3$		
potássio	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^1$

Pr. 11. Faça uma tabela indicando os números quânticos principais (até três), os tipos de orbitais e o número de orbitais de cada tipo.

Resposta

Número Quântico Principal	Tipo de Orbital	Número de Orbitais
1	s	1
2	s	1
	p	3
3	s	1
	p	3
	d	5

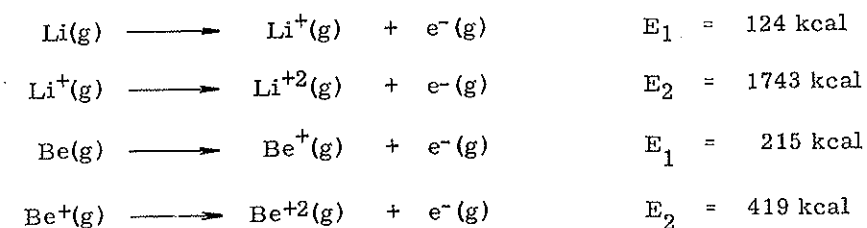
Pr. 12. A configuração eletrônica do lítio é $1s^2 2s^1$ e do berílio é $1s^2 2s^2$. Faça uma estimativa sobre as energias de ionização aproximadas, necessárias para remover primeiro um elétron, depois um segundo. Explique seu raciocínio.

Resposta

A primeira energia de ionização do lítio deve ser baixa, cerca de 100 kcal, à semelhança do sódio. O segundo elétron já é muito difícil para ser removido porque deve sair de um orbital $1s$. Assim, a segunda energia de ionização deve ser da ordem de 1000 kcal.

Para o berílio, a primeira energia de ionização deve ser baixa, ao redor de 200 kcal, porém mais alta que a do lítio devido a maior carga nuclear. O segundo processo de ionização ainda remove um elétron $2s$ e, por conseguinte, apresenta apenas um pouco mais de dificuldade do que a remoção do primeiro elétron, necessitando cerca de 400 kcal. A segunda energia é sempre maior do que a primeira, pois o elétron é removido de um íon já negativo.

As energias de ionização determinadas experimentalmente, são:



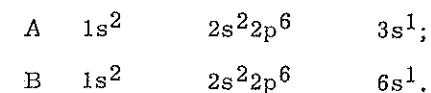
Pr. 13. Que tendência se observa na primeira energia de ionização ao passar do lítio para os outros metais da coluna I? Com base nela, pode explicar por que o potássio ou césio poderiam ser usados de preferência ao sódio ou lítio nas células fotoelétricas?

Resposta

A energia necessária para remover o primeiro elétron e ionizar o átomo de um metal da coluna I apresenta uma tendência decrescente à medida em que se desce na coluna, o que está indicado pelas energias de ionização em kcal/mol. Veja a Tabela 15-III do Livro-Texto (pág. 356). Isto se deve ao fato de, em cada período sucessivo, o elétron estar mais afastado do núcleo e, por conseguinte, não tão firmemente ligado.

O funcionamento de uma célula fotoelétrica envolve a absorção de luz e ejeção de um elétron, produzindo uma corrente elétrica. Somente podem ocorrer o efeito fotoelétrico os fótons com energia acima da energia limiar necessária para arrancar um elétron da superfície metálica. Quanto mais baixa for a energia de ionização do metal, menor será esta energia limiar. Dessa maneira a foto-corrente produzida pelo potássio situa-se em uma faixa espectral mais ampla (estendendo-se às frequências mais baixas) do que a do sódio ou do lítio. O césio deve ter uma faixa de sensibilidade muito mais extensa.

Pr. 14. Examine estas duas configurações eletrônicas de átomos neutros:

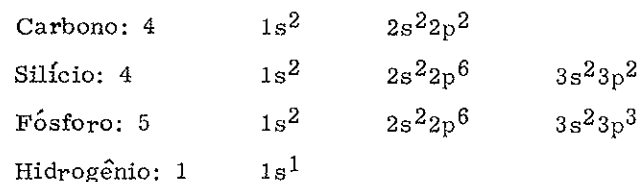


Qual das seguintes proposições é FALSA?

- Requer-se energia para transformar A em B.
- A representa um átomo de sódio.
- A e B representam elementos diferentes.
- Requer-se menos energia para remover um elétron de B do que de A.

Resposta: A proposição (c) é falsa.

Pr. 15. Quantos elétrons de valência tem o carbono? O silício? O fósforo? O hidrogênio? Escreva as configurações eletrônicas dos átomos neutros de cada elemento.

Resposta

Pr. 16. As primeiras quatro energias de ionização de átomos de boro são as se-

guintes:

$$\begin{aligned} E_1 &= 191 \text{ kcal/mol} \\ E_2 &= 578 \\ E_3 &= 872 \\ E_4 &= 5962 \end{aligned}$$

Explique as grandezas em termos das configurações eletrônicas do boro e deduz a o número de seus elétrons de valência.

Resposta

E_1 remove um elétron 2p de um átomo neutro. E_2 remove um elétron 2s de um átomo de carga +1. E_2 excede E_1 porque remove um elétron 2s em vez de um 2p e também porque o átomo tem agora uma carga +1.

E_3 remove outro elétron 2s e é superior a E_2 porque a carga do átomo cresceu (de +1 a +2).

E_4 remove um elétron 1s e excede E_3 porque agora deve ser removido um elétron 1s em vez de um 2s e além disso a carga do átomo aumentou de +2 a +3.

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

1. Sempre que os compostos de sódio são volatilizados numa chama, aparece a cor amarela característica. Explique isto em termos de energia dos elétrons.

Resposta

Um dos saltos "permitidos" aos elétrons dos átomos de sódio tem sua frequência na parte amarela do espectro visível da luz. São emitidos "pacotes" quantizados de energia à medida que os elétrons liberam energia ao saírem de uma condição de energia mais alta, E_2 , para uma de energia mais baixa, E_1 . A energia do "pacote" de luz é dada por

$$h\nu = E_2 - E_1$$

2. (a) Calcule a energia do fóton emitido a uma frequência de $5,2 \times 10^{14}$ ciclos/seg. Esta está na região amarela do espectro visível. (Constante de Planck, $h = 9,52 \times 10^{-14}$ kcal-sec/mol.)
(b) A energia das ligações químicas é da ordem de 100 kcal/mol. Uma luz com essa energia seria capaz de dissociá-las?

Resposta

$$E = h\nu = \left(9,52 \times 10^{-14} \frac{\text{kcal-sec}}{\text{mol}} \right) \left(5,2 \times 10^{14} \frac{1}{\text{seg}} \right)$$

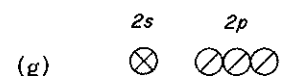
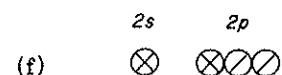
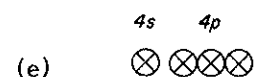
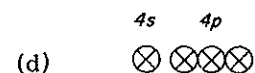
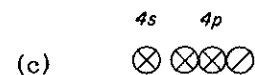
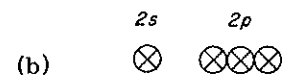
- (a) $E = 49,5$ kcal/mol.
- (b) Não.

3. Esquematize para cada partícula abaixo, em seu estado de menor energia, a configuração eletrônica do nível de mais alta energia que contém algum elétron. (Use círculos para representar os orbitais e linhas diagonais para os elétrons. Designe os orbitais por 1s, 2s, 2p, etc.)

- (a) átomo de sódio, Na
- (b) íon de sódio, Na^+
- (c) átomo de bromo, Br
- (d) íon de bromo, Br^-
- (e) átomo de criptônio, Kr
- (f) átomo de oxigênio, O
- (g) átomo de nitrogênio, N

Resposta

- (a) 



4. Para remover um elétron de um átomo de sódio gasoso gasta-se maior ou menor energia do que para fazer o mesmo em um átomo de neônio gasoso?

Resposta

Muito menos para o sódio do que para o neônio.

5. Calcule a energia do fóton emitido quando o elétron do átomo de hidrogênio passa do quarto para o segundo nível de energia. Use os valores de energia que constam da Figura 15-7 (pág. 346). A luz aparece na região azul do espectro visível. Expresse sua resposta em kcal/mol.

Resposta

$$\begin{aligned} h\nu &= E_2 - E_1 \\ &= -78,4 \text{ kcal/mol} - (-19,6 \text{ kcal/mol}) \\ &= -58,8 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

O sinal negativo indica perda de energia pelo elétron.

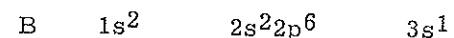
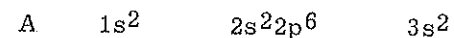
6. Suponha que hajam duas transições eletrônicas, uma envolvendo 100 kcal/mol e outra 10 kcal/mol. Que frequências serão observadas? E em qual região do espectro?

Resposta

$$\frac{100}{9,52 \times 10^{-14}} = 10,5 \times 10^{14} = 1,0 \times 10^{15} \frac{\text{ciclos}}{\text{seg}} \text{ (região ultravioleta)}$$

$$\frac{10}{9,52 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{14} \frac{\text{ciclos}}{\text{seg}} \text{ (região infravermelho)}$$

Para responder as questões de 7 a 11, utilize as seguintes configurações eletrônicas de átomos neutros:



7. A qual das configurações acima você atribuiria a energia de ionização mais baixa?

Resposta: B.

8. Qual das configurações acima você esperaria que representasse um gás inerte?

Resposta: C.

9. Escreva as cinco configurações na sequência prevista de aumento de energia de ionização (a mais baixa primeiro).

Resposta

A questão está dirigida para a variação de energia da esquerda para a direita dentro de um período. Assim, a ordem é E, A, E, D, C.

10. Qual configuração teria a mais alta segunda energia de ionização?

Resposta: B.

11. Qual configuração teria a mais baixa segunda energia de ionização?

Resposta: A.

12. Visto que em um período da tabela periódica os números atômicos crescem, o que acontece quanto às energias de ionização, elas aumentam ou diminuem?

Resposta

Tendem a aumentar, mas frequentemente ocorrem pequenos decréscimos com o aumento de uma unidade no número atômico.

13. Dois métodos experimentais de proporcionar a um átomo uma certa quantidade de energia para produzir ionização, são a fotoionização e o bombardeamento por elétrons. Descreva resumidamente como isso é possível.

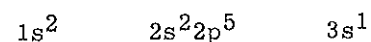
Resposta

Fotoionização: A frequência da luz que atinge a amostra gasosa é aumentada até aparecer um súbito aumento de condutibilidade. Explica-se isto pela presença de elétrons: ocorreu ionização. A energia pode ser calculada através do conhecimento da frequência ou do comprimento de onda.

$$E = h\nu$$

Bombardeamento por elétrons: Utiliza facilmente voltagens elétricas medidas e controladas a fim de acelerar os elétrons a uma energia suficiente para produzir ionização. Esta é detectada pelo grande aumento na condutibilidade da amostra.

14. Considere um átomo neutro com a seguinte configuração



Qual das seguintes afirmações é falsa?

- (1) O átomo tem número atômico 10.
- (2) O átomo não está na configuração mais estável.
- (3) O átomo deve receber energia para se transformar em $1s^2 2s^2 2p^6$.
- (4) Os orbitais 1s e 2s estão preenchidos.

Resposta

A afirmação (3) é falsa, o átomo perderá energia com o retorno do elétron $3s^1$, adquirindo a configuração $1s^2 2s^2 2p^6$, mais estável.

15. Se em um diagrama semelhante ao da Fig. 15-11 do Livro-Texto houvesse apenas um elétron por orbital, qual dos seguintes representariam gases inertes?

- (1) Somente o elemento 1.
- (2) Somente os elementos 2, 10, 28 e 60.
- (3) Somente os elementos 2, 10, 18, 36 e 54.
- (4) Somente os elementos 1, 5, 9, 18, 27 e 43.

Resposta: (4).

CAPÍTULO 16

MOLÉCULAS NA FASE GASOSA

OBJETIVO

Este e o próximo capítulo representam o amágo da ligação química e sua influência nas propriedades moleculares. É um assunto bastante importante visto sua compreensão constituir a base de qualquer trabalho posterior, aqui ou em outro curso mais avançado.

Adotamos uma explicação da ligação química que poderá lhe parecer nova. A frase "elétrons são atraídos simultaneamente a dois núcleos" é utilizada para explicar tôdas as ligações. Dessa maneira, os mesmos princípios que explicam a estabilidade das ligações covalentes explicam também a estabilidade das ligações iônicas.

Esta matéria deve ser naturalmente desenvolvida como uma continuidade do Capítulo 15. O preenchimento dos orbitais eletrônicos e a tendência à configuração de um gás inerte podem de várias maneiras originar moléculas que contêm átomos "satisfeitos" e, conseqüentemente, estruturas estáveis. Os orbitais de valência, fixando o número de ligações de um átomo, determinam as estruturas possíveis e os ângulos de ligação. Uma grande quantidade de informações, condensadas em algumas regras bem simples, dá ao aluno condições para fazer previsões estruturais bastante úteis.

O aluno deve aprender neste capítulo:

1. explicar porque as moléculas são mais estáveis que os átomos se parados;
2. prever quantas ligações podem ser formadas por um átomo localizado nos três primeiros períodos da tabela periódica;
3. prever os ângulos de ligação aproximados que um átomo poderá apresentar;
4. prever se uma ligação entre dois átomos terá um caráter polar (isto é, se será parcialmente iônica);
5. prever se uma molécula terá dipolo elétrico zero devido a simetria; e
6. a possibilidade de formação de múltiplas ligações.

RESUMO

1. A origem da estabilidade de uma ligação química é extremamente aguçada. Dentre tôdas as forças eletrostáticas atrativas e repulsivas existentes, os termos elétron-núcleo sempre fornecem as forças atrativas. A possível aproximação simultânea de um ou mais elétrons a dois núcleos é responsável pelo fato de dois átomos serem mais estáveis quando próximos entre si do que quando afastados. Essa possibilidade é determinada pelo preenchimento dos orbitais de valência (16-1.1, 16-1.2).
2. São introduzidas as representações orbitais e eletrônicas por pontos (16-1.3) e em seguida utilizadas para discutir a ligação nos átomos de flúor (16-1.4).
3. São considerados os desempenhos dos orbitais de valência e da configuração eletrônica na determinação das capacidades de ligação dos elementos do segundo período (16-2.1 a 16-2.6).
4. As energias de ionização são utilizadas para explicar e prever o caráter iônico

- das ligações (16-3.1, 16-3.2).
- É mostrado que o caráter iônico das ligações com o hidrogênio não é corretamente previsto de sua energia de ionização. É sugerida na Seção 16-3.3 uma energia de ionização aparente, com um valor de 200 kcal/mol.
 - A Seção 16-3.4 indica a relação entre dipolo elétrico e energia de ligação.
 - Os ângulos de ligação encontrados nos fluoretos do segundo período são relacionados aos orbitais de valência disponíveis (16-4.1 a 16.4.6)
 - A presença ou ausência de moléculas com dipolos diferentes de zero é discutida em termos da forma molecular (16-4.7).
 - A existência de múltiplas ligações (duplas, somente) é mostrada através de dois exemplos, O₂ e etileno (16-5.1, 16-5.2).

CONCEITOS NOVOS

- A ligação química pode ser explicada em termos da atração elétron-núcleo.
- A afinidade eletrônica é considerada (tipo reduzido).
- A capacidade de ligação é relacionada à configuração eletrônica.
- As ligações covalente e iônica são tratadas em termos de energias de ionização.
- A forma molecular é relacionada à forma do orbital.
- Os dipolos moleculares são tratados como somas vetoriais de dipolos de ligação.
- O dipolo elétrico é relacionado à energia de ligação.
- A existência de duplas ligações é revelada.
- A possibilidade de isômeros geométricos cis-trans é apresentada.

DESENVOLVIMENTO

A LIGAÇÃO COVALENTE (16-1)

A Molécula de Hidrogênio (16-1.1)

Interação Entre Átomos de Hélio (16-1.2)

Para explicar a existência de ligações estáveis, precisamos retornar às partes do átomo e suas propriedades. Isto nos esclarece porque os químicos estão tão interessados em forças elétricas. As forças atrativas (e repulsivas) que existem entre as partes carregadas do átomo oferecem condições para "explicar" a ligação química; o texto descreve a ligação através da atração entre elétrons orbitais e seus núcleos. Relembre aos alunos as considerações sobre atrações e repulsões entre cargas elétricas, discutidas no Capítulo 5 (5-3.1 a 5-3.5).

A característica mais importante é revelada na pág. 363 — a atração simultânea de elétrons a dois prótons (núcleos) é responsável pela estabilidade da ligação química. É apresentada em termos de prótons porque o exemplo escolhido foi a molécula de hidrogênio, mas sua aplicação é geral. Após fixar bem as idéias, generalize para "... a dois núcleos simultaneamente". Isto está visualmente reforçado na Fig. 16-3 do Livro-Texto, onde a região de superposição representa os elétrons sendo atraídos a ambos os núcleos. A figura também evidencia algumas das limitações em relação à ligação. Cada orbital possui uma capacidade fixa — 2 elétrons — e as ligações se formam através de combinações que auxiliam suprir esse máximo de cada orbital. Os átomos semelhantes aos dos gases inertes, ou outros que atingiram orbitais de valência preenchidos, não compartilham elétrons efetiva-

ROTEIRO E DADOS RELACIONADOS

Tarefa anterior à aula	Aula	Trabalho de classe	Ex.	Fáceis	Problemas Médios	Diffíceis	Tópicos
S 16-1/16-1.2 (págs. 362-366)	1	S 16-1/16-1.2 Filme: LIGAÇÃO QUÍMICA		2,3	1		A Ligação Covalente
S 16-1.3/16-1.4 (págs. 366-369)	2	S 16-1.3/16-1.4		4	5		Representação da Ligação Química
S 16-2/16-2.7 (págs. 369-375)	3,4	S 16-2/16-2.7	1-5	10,11	6-9		Capacidade de Ligação do 2º Período, Previsões de Fórmulas Moleculares
S 16-3/16-3.4 (págs. 375-379)	5	S 16-3/16-3.4	6		12,13		Tendências nos Tipos de Ligações Covalente e Iônica
S 16-4/16-4.7 (págs. 379-383)	6	S 16-4/16-4.7 Filme: FORMAS E POLARIDADES DE MOLÉCULAS		15	16-18	14,19	Arquitetura Molecular
S 16-5/16-5.2 (págs. 383-386) Exp. 26 (optativa)	7	S 16-5/16-5.2 Início da Exp. 26 (meio período)			20,21		Arquitetura Molecular, Duplas Ligações e Isômeros
	8	Término da Exp. 26 (meio período) Revisão					

Nota: Você pode programar o filme UM ASSUNTO DE PESQUISA: OS COMPOSTOS DE GASES INERTES para ser mostrado durante este capítulo ou em alguma outra ocasião, dependendo da conveniência.

mente; não há espaço disponível próximo ao núcleo e dessa maneira a ligação é extremamente fraca — tão fraca que normalmente dizemos que não ocorre ligação química (são as forças de van der Waals).

O conceito da superposição é de grande valor, particularmente no que diz respeito à ligação covalente. Assim, de nosso ponto de vista simplificado, enfatiza a existência de uma região na qual os elétrons ocupam ao mesmo tempo orbitais de valência de dois átomos (nesta região são atraídos simultaneamente a ambos os núcleos). Segundo as aproximações mecânico-quânticas convencionais, esta superposição é tratada em termos quantitativos que têm o mesmo significado oriundo da proposição qualitativa acerca da atração simultânea a dois centros positivos. *

A primeira sentença da Seção 16-1.2 pode suscitar questões que são respondidas pelo argumento a seguir. A densidade do hélio é 4 g/22,4 litros e a do hidrogênio 2 g/22,4 litros. Sabemos pela Hipótese de Avogadro que há nas duas amostras igual número de partículas (P e T, as mesmas), e assim cada partícula de hélio é duas vezes mais pesada que a de hidrogênio. Ou, como o hidrogênio gasoso é diatômico, uma partícula de hélio pesa tanto quanto quatro átomos de hidrogênio. As massas atômicas revelam que um átomo de hélio pesa quatro vezes mais que um de hidrogênio, sendo portanto um gás monoatômico.

Filme, LIGAÇÃO QUÍMICA

entra aqui. Veja resumo na pág. 674.

Representações da Ligação Química (16-1.3)

Há numerosas maneiras de se representar átomos e suas combinações em moléculas. Assegure-se de que os alunos entendam que essas representações nada mais são do que imagens — desenhadas por conveniência e ditadas pela conveniência. Isto quer dizer que diferentes usos podem exigir representações diferentes. Não dê importância ao aspecto pictorial (por exemplo, o uso de quadrados ou círculos para representar orbitais). Mostre que a utilidade reside no fato de permitirem confiança e grande facilidade na previsão de fórmulas de compostos estáveis. Aprendendo algumas regras operacionais bastante simples, baseadas nestas ou em outras representações similares, o estudante evita a necessidade de memorização de centenas de fórmulas moleculares.

Tanto a representação orbital como a eletrônica por pontos são de grande importância. A primeira fornece mais informações, embora seja mais difícil escrevê-la. A utilização de um traço para designar a ligação química, embora seja a representação mais usual é a que fornece menos informações. Não esqueça de relacionar a representação orbital com o diagrama de níveis de energia usado para a discussão da energia de ionização (Fig. 15-10 do Livro-Texto, pág. 352).

A Ligação do Flúor (16-1.4)

Nesta seção aparecem os primeiros exemplos das representações or-

* Em um dos tratamentos aproximados da ligação química, a aproximação orbital atômico, os termos quantitativos correspondentes são chamados integrais de interpenetração e de troca. Na aproximação orbital molecular são chamados integrais de interpenetração e de ressonância.

bitais e eletrônica por pontos. É uma ocasião propícia para reforçar a relação entre o diagrama de níveis de energia e a representação orbital. Os estudantes podem indagar quais elétrons estão nos orbitais de valência e esta questão pode ser respondida referindo-a ao diagrama. A omissão dos orbitais mais altos, que aparece posteriormente neste capítulo (inicia na pág. 371), é justificada pelo hiato de energia mostrado no diagrama de níveis de energia. Compare as representações orbital e eletrônica por pontos e enfatize serem elas meramente dois modos diferentes de representar a ligação.

CAPACIDADE DE LIGAÇÃO DOS ELEMENTOS DO SEGUNDO PERÍODO (16-2)

A Capacidade de Ligação dos Elementos do Segundo Período (16-2.1 a 16-2.5)

Estas seções promovem uma seqüência sistemática ao longo do segundo período e mostram como a capacidade de ligação é fixada pela ocupação eletrônica dos orbitais de valência. Tanto a representação orbital como a eletrônica por pontos desempenham aqui um importante papel já que foram especificamente idealizadas para ajudar o estudo e previsão dessas capacidades de ligação.

Observe que são sucessivamente introduzidos exemplos mais complexos. O flúor é o mais simples, visto faltar apenas um elétron para preencher totalmente os orbitais de valência. No átomo de oxigênio, havendo falta de dois elétrons, existem duas alternativas de configurações: $2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$ e $2s^2 2p_x^2 2p_y^2$. A primeira é de menor energia porque os elétrons estão mais separados. O mesmo argumento vale para o átomo de nitrogênio, onde a configuração $2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ é importante, o que não acontece com $2s^2 2p_x^2 2p_y$. O átomo de carbono é utilizado para introduzir duas novas idéias. Primeiro, dá união de um carbono e dois hidrogênios resulta o agrupamento CH_2 de grande reatividade química pois um orbital de valência, região próxima ao núcleo, permanece vago. Em seguida, para explicar a equivalência das quatro ligações encontradas em muitos compostos de carbono, admite-se que um elétron do par 2s se desloque para o orbital 2p vazio. Este processo envolve um aumento de energia, equivalente à diferença energética entre os orbitais 2s e 2p. Recebe o nome de "promoção" de um elétron (hibridação) e pode ser tratado com o auxílio do diagrama de níveis de energia.

Temos agora todo o necessário para discutirmos a ligação dos demais átomos em fase gasosa. O composto BH_3 é reativo (há formação de B_2H_6). Explicamos este fato ao observarmos que o átomo de boro requer a promoção de um elétron 2s, mas assim mesmo resta a reatividade de um orbital vazio. O berílio forma BeH_2 , necessitando também uma promoção e apresenta reatividade devido aos orbitais vazios. O lítio forma LiH pelo compartilhamento de um par de elétrons, embora retenha uma reatividade em virtude dos orbitais vazios.

TENDÊNCIA NO TIPO DE LIGAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS DO SEGUNDO PERÍODO (16-3)

A Ligação no Fluoreto de Lítio Gasoso (16-3.1)

Caráter Iônico nas Ligações ao Flúor (16-3.2)

Após explicar a idéia fundamental de que todas as ligações químicas são formadas pela mesma razão — compartilhamento de elétrons entre dois núcleos — introduza o conceito da não necessidade de um igual compartilhamento de elétrons.

A atração aos elétrons é manifestada diferentemente de átomo para átomo. Assim, o compartilhamento poderá ser mais efetivo (menor energia) se favorecer um átomo mais que outro. As energias de ionização fornecem condições para demonstrar que os átomos prendem os elétrons segundo tensões variadas e inclusive permitem prever quando o compartilhamento eletrônico entre dois átomos favorece um deles. O átomo de maior energia de ionização tende a atrair os elétrons. Observe que a validade destas afirmações quanto às ligações com hidrogênio depende de se admitir a energia de ionização empírica discutida na Seq- 16-3.3.

Tomando como base a energia de ionização para discutirmos a tendência do compartilhamento desigual, vemos que o fator decisivo é a diferença entre as energias de ionização dos dois átomos ligados. Quando esta diferença se aproxima ou é zero, os elétrons são igualmente compartilhados. Tal ligação é denominada covalente. Quando é muito grande, os elétrons são fortemente puxados por um dos átomos. Devemos entretanto esperar toda uma gama de magnitudes e assim prever uma variação contínua de ligações entre a covalente e a iônica. De modo algum se espera que todas as ligações sejam classificadas como um ou outro tipo. Devemos apoiar nossa discussão sobre ligações no reconhecimento de uma seqüência contínua de tipos. Este é o conteúdo da Tabela 16-II do Livro-Texto, pág. 377.

O momento dipolar é introduzido cautelosamente. Não é discutida a noção de "momento", usando-se exclusivamente a expressão dipolo elétrico. As experiências não revelam quanta carga é separada por certa distância, indicam somente o produto da carga pela distância. O conceito de "momento" é difícil em quais quer circunstâncias e acrescenta-se ainda que não há base para se decidir quão distanciadas as cargas realmente estão. Nestas primeiras considerações é suficiente falar do dipolo elétrico e representá-lo centralizado nos centros atômicos. A principal idéia a ser enfatizada é que com o aumento do caráter iônico, aumenta a separação das cargas (portanto, o dipolo elétrico).

Caráter Iônico em Ligações ao Hidrogênio (16-3.3)

Esta seção tem por finalidade dar ao estudante uma base consistente para que possa estimar a natureza iônica das ligações. Conclusões incorretas podem surgir se não for dado um tratamento especial ao hidrogênio.

Energias de Ligação e Dipolos Elétricos (16-3.4) (tipo reduzido)

Um dos objetivos desta seção é mostrar porque os químicos se interessam pela extensão do caráter iônico das ligações. Insistimos até aqui no ponto de partida comum a todas as ligações, mas começaremos agora a tecer considerações sobre previsões, isto é, esperar-se-á um caráter covalente, fracamente iônico ou largamente iônico? Quanto mais iônico o caráter, mais forte será a ligação. A diferença entre as energias de ionização, $E_1(\text{Na}) - E_1(\text{Cl})$, é um índice qualitativo do caráter iônico (lembrando que é atribuída ao hidrogênio uma energia de ionização "efetiva", empírica). Ao discutir este assunto assegure-se de que o estudante não seja levado a esperar um ou outro tipo de ligação. Ao contrário, faça-o ver que encontramos uma variação contínua entre os dois extremos e que a estabilidade extra devida ao caráter iônico pode também variar de zero a muitas dezenas de quilocalorias.

Nos cálculos empregados para preencher a Tabela 16-III do Livro-Texto, você reconhecerá a definição de eletronegatividade de Pauling. Este conceito não é especificamente introduzido, embora possa ser citado aos alunos mais aptos. Verifique, na Discussão dos Princípios Fundamentais, o tratamento mais extensivo

dado a este assunto (págs. 684-687).

ARQUITETURA MOLECULAR (16-4)

Orbitais e Formas de Moléculas (16-4.1 a 16-4.6)

Estas seções fornecem condições para previsões qualitativas sobre a forma das moléculas. Tratam as correlações como empirismos, enfatizando que são úteis porque funcionam. Não queremos afirmar que a molécula H_2O deva ser angular em virtude dos orbitais participantes da ligação. Em vez disso, notamos a correlação entre o uso de dois orbitais p e a estrutura angular resultante. A partir desta correlação podemos prever que uma molécula será angular se a configuração eletrônica do átomo central fornecer somente esses dois orbitais para ligação. Essa será uma ligação p^2 , um nome adequado pois nos informa os tipos de orbitais envolvidos e nos indica também a estrutura molecular.

A perpendicularidade dos orbitais p do hidrogênio nos dá condições razoáveis para discutirmos as estruturas angulares para H_2O e F_2O e estruturas piramidais para NH_3 e NF_3 . Não prova que devam ser angulares (ou piramidais) e na verdade podem também ser explicadas por outro meio (veja a Discussão dos Princípios Fundamentais).

O empirismo envolvido na discussão da arquitetura molecular tem grande importância no tratamento da ligação tetraédrica do carbono e da trigonal plana do boro. Encontramos novamente aqui a possibilidade de um átomo se ligar a outros quatro, desde que tenha disponíveis um orbital s e três p. Neste caso as ligações são orientadas tetraédricamente e podemos designá-las sp^3 (indicando que esses quatro orbitais estão semi-preenchidos). Isto é verdade tanto para compostos assimétricos (CH_3F , por exemplo) como simétricos (CH_4 , CF_4).

O arranjo espacial é bem visualizado por meio de coordenadas cartesianas. Dois balões unidos representam convincentemente um orbital p, e dois ou três desses pares podem ser associados para ilustrar os arranjos p^2 e p^3 . A utilização de modelos do tipo bola e vareta é muito mais eficiente do que os desenhos no quadro-negro.

Forma Molecular e Dipolos Elétricos (16-4.7)

Em moléculas mais complexas do que as diatômicas deve haver duas ou mais ligações químicas. Cada uma dessas ligações está associada a algum caráter iônico (dependendo do átomo ligado), o que torna razoável a atribuição de um dipolo elétrico a cada uma. O dipolo elétrico molecular total é então discutido segundo os dipolos individuais de ligação, o que proporciona uma compreensão baseada na simples soma vetorial de hipotéticos "dipolos de ligação".

De acordo com este ponto de vista, o momento dipolar é fixado por dois fatores: o grau do caráter iônico das ligações individuais e o arranjo geométrico com que os dipolos de ligação são orientados entre si. Por exemplo, as ligações em F_2O e BeF_2 apresentam certo caráter iônico e as diferenças nas energias de ionização indicam ligações mais iônicas no BeF_2 . O dipolo molecular, contudo, é o vetor ou a soma geométrica de dois dipolos de ligação em cada molécula. No BeF_2 o arranjo linear conduz a um cancelamento total e o dipolo molecular é zero (veja Fig. 16-15, pág. 382 do Livro-Texto). Quando se considera o F_2O , resulta, em virtude da estrutura angular, um dipolo molecular orientado ao longo da bissetriz dos ângulos formados pelas duas ligações (veja Fig. 16-16, pág. 383 do Livro-Texto).

Exemplos mais complicados, como BF_3 e CF_4 , envolvem os mesmos princípios utilizados na comparação $\text{F}_2\text{O} - \text{BeF}_2$. O BeF_2 pode ser discutido com o auxílio de uma analogia: a resultante de dois aviões voando em linha reta é comparável a uma soma vetorial. Para o BF_3 , a sucessão de três vôos adequadamente orientados traz o passageiro de volta ao ponto de partida. Não é conveniente tentar aplicar tal analogia a moléculas que não sejam planas, embora isso possa ser feito.

Filme, FORMAS E POLARIDADES DE MOLECULAS
entra aqui. Veja resumo na pág. 674.

DUPLAS LIGAÇÕES (16-5)

Duplas Ligações e Isômeros (16-5.1 e 16-5.2)

O estudante deve encontrar pouca dificuldade em captar a idéia básica das duplas ligações, visto representarem apenas uma extensão do treino a que tem sido submetido. Para formar duplas ligações deve haver (a) suficientes orbitais vazios para que dois pares de elétrons sejam compartilhados e (b) geometria apropriada. Pelo fato do segundo fator nem sempre ser completamente cumprido, as duplas ligações são mais reativas — isto é, "rompem-se" mais facilmente formando outras ligações.

A rigidez da dupla ligação no etileno pode ser assim esclarecida: use seus dedos indicadores para representar orbitais de dois átomos e toque as duas pontas para indicar a superposição, lembrando ao aluno que esta é uma situação energeticamente favorecida. Gire agora uma das mãos, conservando os indicadores unidos. A superposição não é afetada e assim pode ocorrer rotação em volta de uma ligação simples (como no etano, por exemplo). Use agora os dedos indicadores e médios para representar dois pares de orbitais formando uma dupla ligação. Mostre que a rotação de uma ligação "rompe" a outra. Visto a rotação ocorrer somente com absorção de energia suficiente para quebrar a outra ligação, há uma barreira de energia à rotação. Esta barreira é a responsável pela rigidez da dupla ligação. Descobrimos empiricamente que esta rigidez favorece uma estrutura plana para o etileno.

Se você entrar no assunto isomeria carbono-carbono (tipo reduzido) verá que os modelos com bolas e varetas são muito úteis. É o primeiro contacto do aluno com a palavra "isômeros" — compostos diferentes, de mesma fórmula molecular. É uma noção importante e deve ser salientado o fato dos isômeros poderem ser separados e terem propriedades químicas distintas. Se a Exp. 26 for realizada, você terá boa base para discussão visto o aluno ter oportunidade de medir algumas propriedades desses compostos. Podem também ser tecidas considerações sobre as propriedades físicas, incluindo os dipolos moleculares esperados para os três isômeros do dicloroetileno apresentados na Fig. 16-18, pág. 385 do Livro-Texto.

	Densidade (g/ml)	P.F. (°C)	P.E. (°C)
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1,250	—	31,7
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$, cis	1,291	-80,5	60,1
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$, trans	1,265	-50	48,4

Saliente que essas substâncias são compostos diferentes somente porque suas estruturas diferem. Isto mostra dramaticamente a importância que a estrutura molecular tem para a química.

Exp. 26. INVESTIGAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES DE UM PAR DE ISÔMEROS CIS-TRANS (Optativa),

entra aqui. Veja resumo na pág. 668.

EXPERIÊNCIA 26 - INVESTIGAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES DE UM PAR DE ISÔMEROS CIS-TRANS

(Optativa - relaciona-se ao assunto dado em tipo reduzido)

OBJETIVO. Ilustrar as diferentes propriedades de duas substâncias de mesma fórmula mas de estruturas distintas. Rever o emprêgo do ponto de fusão como uma caracterização, assim como o uso da titulação na análise quantitativa.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Esclareça os alunos que as fórmulas empíricas podem ser determinadas no laboratório e que para esses ácidos correspondem a CHO. Suas propriedades, contudo, diferem. Recordando as fórmulas dos ácidos acético e fórmico, já citadas no Livro-Texto, mostre que o agrupamento -COOH é o responsável pelas propriedades ácidas. Utilize modelos.

OCASIÃO OPORTUNA. Marque esta experiência para o fim do Capítulo 16, isto se for incluída a discussão dos isômeros cis-trans.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (POR ESTUDANTE OU GRUPO)

9 g de ácido maleico (veja Sugestão 4 se for usado o anidrido) 15 ml de HCl 12M 0,1 g de ácido fumárico (se se desejar confirmação do ponto de fusão) 6 cm de fita de Mg 0,2 g de carbonato de sódio (sólido, anidro ou hidratado) Orange IV (veja Exp. 18) ou papel pH (veja Sugestão 1) 100 ml de NaOH 0,5 M, fenolftaleína e equipamento para titulação (uma bureta de 50 ml) balança (+ 0,01 g)	Suporte, anel, tela de amianto bico de Bunsen aspirador (pode ser dispensado) equipamento para ponto de fusão: frasco, rólha, termômetro, tubo capilar, óleo (veja Sugestão 2 e Precauções) béquer de 100 ml béquer de 250 ml cilindro graduado de 25 ml vidro de relógio funil e papel de filtro frasco lavador 2 tubos de ensaio (18 x 150mm) 3 tubos de ensaio (13 x 100 mm)
--	--

DURAÇÃO. Esta experiência requer $1\frac{1}{2}$ período, com um dia de intervalo para a secagem após o item (f). Se a titulação for incluída, necessitar-se-á de $2\frac{1}{2}$ períodos. Pontos de interrupção convenientes: Parte I, após (b), (e) ou (f) (recomendado); Parte II, após (a) ou (b).

PRECAUÇÕES. Evite inalar vapores de HCl, Parte I (b). Avise os alunos para que durante a determinação do ponto de fusão não ultrapassem o limite do termômetro. Isto também evitará um aquecimento excessivo do óleo vegetal. Se forem usados termômetros graduados até 300°C, é conveniente usar óleo de silicone a fim de evitar o perigo de fogo. Previna o estudante sobre o manuseio do equipamento de fusão quando aquecido.

SUGESTÕES PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO

1. Tenha um conjunto de padrões variando de pH 1 a 4, qualquer que seja o indicador usado.
2. Demonstre o uso do equipamento de fusão e a introdução da substância no capilar. Para obter um bom preenchimento, utilize um tubo de 6 mm (60 cm de comprimento) dentro do qual o capilar é lançado de cima para baixo.
3. Quanto à titulação, 1,0 grama de ácido corresponde a 0,0086 mol e requer 0,017 mol de NaOH. Isto representa 34,0 ml de NaOH 0,5 M por titulação.
4. Pode ocorrer cristalização em I(c) mesmo sem resfriamento, mas de qualquer maneira a solução deve ser resfriada a fim de aumentar o rendimento de sólido. Qualquer dificuldade neste ponto provém de um aquecimento insuficiente em I(b). A fim de converter o anidrido maleico em ácido, junte 300 gramas a 400 ml de água quente, agite até dissolver, esfrie e filtre. Seque o ácido cuidadosamente (por meio de aspirador, a 30-40°C), teste seu ponto de fusão e guarde-o em lugar escuro. Prepare o ácido com apenas alguns dias de antecedência.

DADOS FÍSICOS

	Maleico (cis)	Fumário (trans)
Ponto de fusão	130,5°C (decompõe-se a 135°C)	287°C (ferve a 290°C e sublima a 200°C)
Solubilidade em água a 25°C	78,8 g/100 g	0,70 g/100 g
a 97°C	393 g/100g	9,8 g/100 g
Densidade	1,59 g/ml	1,64 g/ml
pH da solução	0,1 M, ~ 1,4	
	0,06 M, ~ 1,5	saturada (~0,06 M), ~ 3
K ₁	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
K ₂	6×10^{-7}	4×10^{-5}

RESULTADOS. Saliente a necessidade de agrupar as diferenças e semelhanças, conforme indicado no Manual de Laboratório. Não deixe de executar a titulação como demonstração ou então de designá-la a alguns alunos caso não tenha sido atribuído à classe toda.

RESPOSTAS ÀS 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?

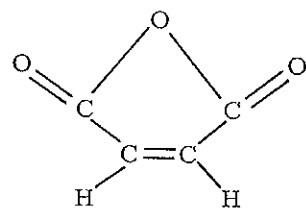
Resposta: Como foram obtidas 5-6 g de ácido fumárico a partir de 6 g de ácido maleico, o fumárico deve ser mais o estável.

2. De que maneira cada uma das seguintes experiências contribui para o seu conhecimento da estrutura de cada isômero?
- As reações com magnésio e com carbonato de sódio.
 - Os dados da titulação, isto é, o número de moles de base necessários para titular cada ácido.
 - As reações das soluções de cada ácido com um indicador.
 - A determinação do ponto de fusão.

Resposta:

- As duas reações indicam que ambos são ácidos, mas são mais rápidas com o maleico.
 - Os dados demonstram que nos dois casos existem 2 moles de H^+ por mol de ácido.
 - O indicador revela um pH mais baixo para a solução de ácido maleico (pH $\sim 1,5$ para o maleico 0,06 M e ~ 3 para o fumárico 0,06 M, cuja solução é saturada).
 - Os pontos de fusão diferentes indicam dois compostos diferentes. A validade dos resultados obtidos na Parte II (c) depende de se remover completamente o HCl do ácido fumárico, através de lavagem e/ou evaporação.
3. O ácido maleico pode perder uma molécula de água de cada molécula de ácido quando seus dois grupos carboxilas 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.

Resposta: Em virtude da proximidade dos grupos $-COOH$ na forma cis, espera-se que este isômero forme um anidrido. Este fato capacita o aluno prever a estrutura cis para o maleico e trans para o fumárico. O anidrido apresenta a configuração



Isto não ocorre através da forma trans, onde os grupos $-COOH$ não são adjacentes. O ácido maleico forma o anidrido e então, por hidrólise, é recuperado. Quando submetido a um vigoroso tratamento, o fumárico pode formar um anidrido que é o mesmo obtido do ácido maleico e quando hidrolisado fornece ácido maleico e não o composto original, ácido fumárico. O tratamento vigoroso causa isomerização a maleico e conseqüente formação do anidrido.

UMA PERGUNTA PARA PENSAR. Compare os modelos moleculares dos isômeros cis e trans. Considerando suas estruturas, tente explicar as diferenças observadas na solubilidade e no ponto de fusão.

Discussão. No Capítulo 17 analisamos a formação de ligações intramoleculares de hidrogênio no ácido maleico. O fumárico forma somente ligações intermoleculares. Com isso, o número de ligações de hidrogênio no ácido maleico fica reduzido à metade, resultando daí uma estrutura cristalina mais fraca, menos interligada. O cristal menos estável tem menor ponto de fusão e maior solubilidade em água.

A forma da molécula também influi nas propriedades físicas. Com referência à solubilidade, a configuração trans, mais distendida, exige um maior trabalho para o rompimento do retículo formado pelas ligações H da água, do que a configuração cis, mais compacta. Isto tenderia a diminuir a solubilidade da forma trans. Por outro lado, esta estrutura pode formar pontes de hidrogênio em maior extensão, visto seus agrupamentos formadores de tais pontes estarem ambos expostos. Este fator atua em direção oposta, tendendo a aumentar a solubilidade. O efeito dominante é, sem dúvida, a ligação de hidrogênio nos cristais.

Com a finalidade de discussões posteriores, damos alguns dados sobre outros isômeros cis-trans. Deve-se notar que os pontos de fusão das estruturas trans são substancialmente mais altos. A solubilidade e densidade não seguem uma regularidade.

Ácido	P. F. (°C)	Solubilidade (g/100 g H ₂ O a 25°C)	Densidade (g/ml)
Crotônico (<u>trans</u>)	72	8,3	1,02
Isocrotônico (<u>cis</u>)	15	40	1,03
Elaidico (<u>trans</u>)	51	—	0,85
Oleico (<u>cis</u>)	14	—	0,90
Cinâmico (<u>trans</u>)	133	0,1	1,25
Alocinâmico (<u>cis</u>)	68	0,94	1,28

DISCUSSÃO POSTERIOR. Esta experiência permite o relacionamento do comportamento químico com a estrutura molecular, além da revisão de várias técnicas. A idéia da adição de um catalisador para diminuir a energia de ativação do equilíbrio ácido maleico — ácido fumárico, o uso de pontos de fusão para a identificação e a informação obtida pela titulação já foram bem estudados e são aplicados aqui. Com as evidências disponíveis, o aluno pode fazer uma relação entre o comportamento desses isômeros e suas estruturas. Deve ser deixado bem claro, contudo, que embora os dados sejam consistentes com a reação de isomerização proposta, eles não fornecem uma prova decisiva de que seja esta a reação que ocorre ou de que as estruturas sejam aquelas indicadas na Figura 26-1. A melhor evidência para mostrar que ocorreu a reação pressuposta (e que o HCl agiu somente como catalisador) seria uma determinação de massa molecular. A determinação da segunda energia de ionização forneceria uma evidência adicional para mostrar que o reagente é cis, pois é em geral válido que as pontes de hidrogênio intramoleculares baixam a segunda energia de ionização por um fator que varia de 10 a 100.

A experiência auxilia o estabelecimento da "realidade" do isomerismo cis-trans e o relacionamento estrutura-propriedades. Serve também como introdução às ligações de hidrogênio cuja discussão é feita no Capítulo 17 e proporciona um maior contacto com os compostos orgânicos, tratados no Capítulo 18.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Artigos

1. C. R. Noller, "A physical picture of covalent bonding and resonance in organic chemistry", J. Chem Education, 32, 23 (1955). * Explica a ligação e ressonância em termos de orbitais moleculares. Excelente para professores; adequado para os melhores alunos.
2. G. E. Kimball, E. M. Loebel, "A quantum mechanical theory of complex ion formation", J. Chem Education, 36, 233 (1959). Explica a ligação em termos de mecânica quântica. Leitura suplementar adequada a professores e bons alunos.
3. I. Cohen, "The shape of the 2p and related orbitais", J. Chem Education, 38, 20 (1961). Corrige o ponto de vista adotado incorretamente pela maioria dos textos contemporâneos a respeito da representação da probabilidade de distribuição do elétron 2p por meio de duas esferas em contacto.
4. A. B. Burg, "Bonding in boron compounds and in inorganic polymers", J. Chem. Education, 37, 482-490 (1960). Apresenta a reatividade associada a um orbital vazio, em termos da química do boro. Boa leitura suplementar para os alunos mais interessados.

Livros

1. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press (1960). Esta terceira edição conserva o conteúdo básico e a clareza da versão original (1938). É um livro que influenciou consideravelmente o desenvolvimento da teoria da ligação química nas últimas décadas, daí seu grande valor. Utiliza uma linguagem tal que o conteúdo é facilmente assimilável por qualquer estudante.
2. M. J. Sienko and R. A. Plane, Química, Cia Editora Nacional, São Paulo, 1968. O Capítulo 4, págs. 79-103, constitui-se em excelente leitura suplementar para alunos acima da média.
3. J. A. A. Ketelaar, Chemical Constitution, Elsevier Publishing Co. (distribuído por Nostrand, Princeton) (1958). O Capítulo III representa um excelente artigo fundamental aos professores. Embora contenha detalhes matemáticos, sua legibilidade não fica prejudicada por dificuldades que o leitor possa ter. Infelizmente não faz uma conexão entre as ligações iônica e covalente. É muito avançado para alunos.
4. C. A. Coulson, Valence, Oxford University Press, New York (1951). Faz uma comparação entre os orbitais atômicos e moleculares. Excelente suplementação aos professores que têm suficiente formação matemática.
5. D. J. Cram, and G. S. Hammond, Organic Chemistry, Mc Graw Hill, New York (1959). No Capítulo 6 recebem bom tratamento e estão bem ilustradas a rotação em torno de ligações simples e duplas e o isomerismo cis-trans. Útil a estudantes selecionados, mas somente após o estudo do Capítulo 18. Recomendado aos professores.
6. G. M. Barrow, Physical Chemistry, Mc Graw Hill, New York (1961), págs. 287-303. Apresenta uma discussão fundamental sobre momento dipolar. Recomendado a professores.

* Incluído no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach", reimpresso do J. Chem Education.

7. G. M. Barrow, The Structure of Molecules, Benjamin, New York (1963). Boa leitura suplementar para alunos e professores.
8. G.E. Ryschkewitsch, Chemical Bonding and the Geometry of Molecules, Reinhold, New York (1963). Boa leitura suplementar para alunos e professores.
9. H. H. Sisler, Electronic Structure, Properties, and the Periodic Law, Reinhold, New York (1963). Boa leitura suplementar para alunos e professores.

Filmes

PARA INFORMAÇÕES VEJA A Lista dos Filmes NO FINAL DO 3º VOLUME DO GUIA DO PROFESSOR.

LIGAÇÃO QUÍMICA

Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 16 minutos

Este é outro filme preparado em colaboração com o Professor G. C. Pimentel, da Universidade da Califórnia, Berkeley. Utiliza e amplia os conceitos desenvolvidos no filme O ATOMO DE HIDROGÊNIO (veja pág. 626), aplicando-os à formação da molécula de hidrogênio e dando ênfase à causa da formação da ligação, conforme discutido no Livro-Texto. O uso extensivo de animação permite corrigir a impressão da imobilidade do elétron, talvez adquirida através dos esquemas moleculares apresentados no Livro-Texto.

FORMAS E POLARIDADES DAS MOLÉCULAS

Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 18 minutos

Este filme foi elaborado com a colaboração do Professor David Dows, da Universidade da Califórnia do Sul, Los Angeles. Chega ao conceito de polaridade elétrica através da observação de efeitos elétricos. Apresenta dois tipos de resultados para substâncias covalentes: alguns que mostram interações marcantes com cargas elétricas enquanto que outros produzem efeitos pequenos. É desenvolvido um modelo baseado em considerações sobre polaridade da ligação e simetria molecular, correlacionando os efeitos elétricos e sua alteração com a temperatura. O modelo dipolo molecular é ampliado a fim de explicar diferenças na solubilidade, condutibilidade e reatividade química.

UM ASSUNTO DE PESQUISA: OS COMPOSTOS DE GASES INERTES

Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 20 minutos

Este filme mostra o início de um problema atual da pesquisa, sua persecução por meio de discussões, montagem do equipamento e experimentação até atingir o pri-

meiro sucesso — a identificação do difluoreto de criptônio. Finaliza fornecendo uma conclusão obtida através de tentativas e esboçando pesquisas posteriores. Colaboraram os professores G. C. Pimentel e James Turner, da Universidade da Califórnia, Berkeley.

O propósito principal é mostrar como os novos conhecimentos são adquiridos, além de comunicar o estímulo inerente ao processo. Segundo este espírito, não há necessidade de projetá-lo em uma ocasião predeterminada; pode ser visto juntamente com o Capítulo 16 ou mais tarde.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Embora alguns gases sejam monoatômicos (os inertes), a maioria não o é. Hidrogênio gasoso contém moléculas H₂ e não átomos H separados; cloro contém moléculas Cl₂ e não átomos isolados. Retornando aos compostos, encontramos moléculas constituídas de oxigênio e hidrogênio, mas apresentando fórmulas H₂O e H₂O₂; encontramos nitrogênio e hidrogênio com fórmulas NH₃ e N₂H₄. O que prende estes agrupamentos de átomos? Por que apresentam justamente essas fórmulas moleculares? É a finalidade deste Capítulo responder tais perguntas e desta seção fornecer uma compreensão mais profunda às respostas dadas. Há particularmente aqui necessidade de um entendimento mais profundo. Inicialmente o professor de química deve discernir bem a origem da ligação química visto sua enorme importância em todos os ramos e, em seguida, através de um tratamento moderno, eliminar uma enorme quantidade de material já obsoleto, embora tradicional. Você, assim como outros professores, insistirão em argumentos que garantam a validade deste tratamento e em suas vantagens sobre outros encontrados em diferentes textos.

A ÊNFASE NA ENERGIA

O número de átomos H encontrados no hidrogênio gasoso à temperatura ambiente é mínimo — no equilíbrio estão quase completamente combinados em partículas de fórmula H₂. Os químicos descobriram que dois fatores fixam a situação de equilíbrio: desordem e energia. A desordem tende a ser máxima e a energia a ser mínima. A tendência à máxima desordem favorece os átomos isolados. (Existe maior grau de organização em um sistema onde cada átomo está situado numa determinada distância em relação a seu vizinho.) Visto que a desordem favorece a presença de átomos H, e não moléculas H₂, a existência destas deve ser explicada pelo outro fator, a tendência à mínima energia. Dois átomos de hidrogênio permanecem juntos em H₂ porque nesta situação a energia é menor do que se estivessem separados. Assim, salientamos as considerações energéticas para explicarmos a estabilidade de certos agregados moleculares.

ENERGIA POTENCIAL VERSUS CINÉTICA

Formar-se-á uma ligação estável entre dois (ou mais) átomos se a energia diminuir com sua aproximação. Esta afirmação se refere, é claro, à energia total — isto é, à soma das energias cinéticas e potenciais. A energia cinética pode ser quase totalmente atribuída ao movimento do elétron, embora haja alguma nos movimentos vibracionais do núcleo. A energia potencial abrange repulsões elétron-elétron, núcleo-núcleo, e atrações elétron-núcleo. Quanto à formação da ligação química, gostaríamos de descobrir quais dessas interações contribuem para o abaixamento de energia com a aproximação dos átomos, e quais são sem efeito.

Somos auxiliados aqui por um teorema muito geral, Teorema Virial, igualmente válido tanto na mecânica clássica como quântica. Conforme apresentado a seguir, aplica-se a qualquer sistema de partículas interagindo com forças eletrostáticas (e, portanto, a qualquer molécula). É diretamente derivado da segunda lei de Newton e da afirmação de que todas as forças do sistema dependem da separação da partícula pelo fator 1/r². Daí resulta uma conexão entre energia cinética média, \overline{EC} , e energia potencial média, \overline{EP} .

$$\overline{EP} = -2\overline{EC} \quad (1)$$

A equação (1) indica que a energia potencial é o dobro da cinética, mas de sinal contrário. Podemos usar essa relação para expressarmos a energia total média, \overline{E} , em termos de energia potencial ou cinética.

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \overline{EP} + \overline{EC} = -2\overline{EC} + \overline{EC} \\ \overline{E} &= -\overline{EC} \end{aligned} \quad (2)$$

ou

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \overline{EP} + \overline{EC} = \overline{EP} - \frac{1}{2}\overline{EP} \\ \overline{E} &= \frac{1}{2}\overline{EP} \end{aligned} \quad (3)$$

As equações (2) ou (3) podem ser aplicadas a um par de átomos separados, A e B, como também a dois átomos unidos formando a molécula AB.

$$\begin{aligned} \overline{E}_A &= \frac{1}{2}\overline{EP}_A \\ \overline{E}_B &= \frac{1}{2}\overline{EP}_B \\ \overline{E}_{AB} &= \frac{1}{2}\overline{EP}_{AB} \end{aligned}$$

A variação de energia quando A e B se aproximam é, então

$$\begin{aligned} \Delta\overline{E} &= \overline{E}_{AB} - (\overline{E}_A + \overline{E}_B) \\ &= \frac{1}{2}\overline{EP}_{AB} - \left[\frac{1}{2}\overline{EP}_A + \frac{1}{2}\overline{EP}_B \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\overline{EP}_{AB} - \overline{EP}_A - \overline{EP}_B \right] \end{aligned}$$

ou

$$\Delta\overline{E} = \frac{1}{2}\Delta(\overline{EP}) \quad (4)$$

encontramos também

$$\Delta\overline{E} = -\Delta(\overline{EC}) \quad (5)$$

As equações (4) e (5) são as mais apropriadas a uma consideração sobre ligação química. Se for obtida uma ligação estável na reação entre A e B, $\Delta\overline{E}$ deverá ser negativo; haverá libertação de calor e os produtos conterão menos energia do que os reagentes. Para que $\Delta\overline{E}$ seja negativo, a variação na energia potencial média deve ser negativa, visto $\Delta\overline{E} = \frac{1}{2}\Delta(\overline{EP})$. Quando dois átomos se aproximam forma-se uma ligação somente se houver um abaixamento de energia potencial. A equação (5) acrescenta que se a energia potencial cai, a cinética deve aumentar, $-\Delta\overline{E} = +\Delta(\overline{EC})$. As

sim, a variação da energia cinética trabalha contra a formação da ligação, mas como a variação da potencial é duas vezes maior, ela domina.

Vemos então que na formação de uma molécula estável, a energia potencial abaixa a energia total e a cinética a aumenta. A energia potencial mantém os átomos unidos, em oposição à cinética que favorece a separação. Para descobrir, portanto, uma explicação válida sobre porque as ligações se formam, precisamos entender os fatores que determinam a variação da energia potencial à medida que os átomos se aproximam. Se conseguirmos descobrir as condições responsáveis pelo abaixamento de energia potencial, esclareceremos as condições necessárias para a ligação química.

OS TERMOS DE ENERGIA POTENCIAL

A equação de Schrödinger foi apresentada para mostrar que a função de energia potencial expressa as interações eletrostáticas clássicas (veja pág. 634). Podemos então considerar as contribuições para a energia potencial média. Se tomarmos a molécula AB, existirão três tipos de contribuições.

Repulsões Elétron-elétron

Como os elétrons possuem a mesma carga, deve ser executado um trabalho para aproximá-los. Existem algumas repulsões elétron-elétron no átomo A e outras no átomo B. A medida que A e B se aproximam, elas ainda estão presentes, mas surgem novas repulsões elétron-elétron. Quando os elétrons de A se aproximam o suficiente para sentirem o efeito dos elétrons de B, a energia potencial média aumenta. Assim, quando os átomos se aproximam, as repulsões elétron-elétron não podem diminuir a energia potencial.

Repulsões Núcleo-núcleo

Os núcleos têm o mesmo tipo de carga, portanto deve ser executado um trabalho para aproximá-los. Novamente temos um termo que contribui para o aumento de (EP). As repulsões núcleo-núcleo não podem diminuir a energia potencial pela aproximação dos átomos.

Atrações Núcleo-elétron

Os elétrons e os núcleos têm cargas opostas e assim atraem-se mutuamente libertando energia a medida que se aproximam. Existem atrações elétron-núcleo tanto em A como em B, mas na molécula surgem novas interações elétron-núcleo* que causam um abaixamento da energia potencial. Como são os únicos termos novos que ocasionam esse efeito, devem ser os responsáveis pela estabilidade de uma ligação química. O abaixamento da energia potencial na formação da ligação resulta do fato de os elétrons serem ao mesmo tempo atraídos a ambos os nú-

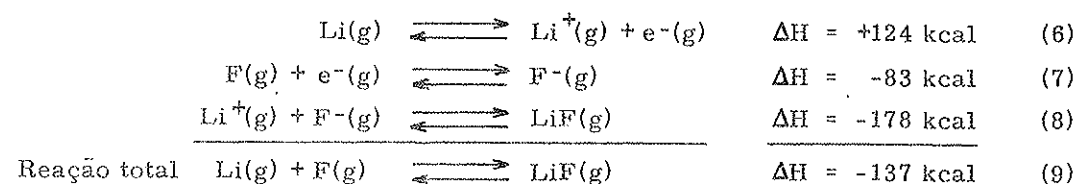
cleos em vez de somente a um, como nos átomos separados.
Podemos rever esse argumento em quatro itens:

1. Para que se forme uma ligação estável, a variação de energia média, $\Delta\bar{E}$, deve ser negativa.
2. Se $\Delta\bar{E}$ for negativo, $\Delta(\overline{EP})$ deve ser negativo. Pelo teorema de Virial, $\Delta\bar{E}$ e $\Delta(\overline{EP})$ têm o mesmo sinal (veja expressão 2) ao passo que $\Delta(\overline{EC})$ tem sinal oposto (veja expressão 3).
3. As atrações elétron-núcleo são as responsáveis pelo valor negativo de $\Delta(\overline{EP})$. As outras contribuições para a energia potencial do sistema fazem com que... $\Delta(\overline{EP})$ aumente com a aproximação dos átomos.
4. As atrações elétron-núcleo podem resultar em um valor negativo para $\Delta(\overline{EP})$ porque na molécula os elétrons são simultaneamente atraídos a dois núcleos positivos, mas somente a um núcleo quando os átomos estão separados.

ELETRONS ATRAÍDOS SIMULTANEAMENTE A DOIS NÚCLEOS:

UMA EXPLICAÇÃO GERAL PARA A LIGAÇÃO

Precisamos investigar se esse argumento tem aplicação geral. Por exemplo, os itens 3 e 4 não se ajustam a moléculas iônicas. Poderíamos no mínimo pensar que a redistribuição drástica dos elétrons na formação da ligação iônica poderia reduzir a magnitude final das repulsões eletrônicas, embora estas existam mais agora do que antes de formar a ligação. É possível também que a contribuição da atração simultânea de um elétron a dois núcleos não seja afinal um fator tão importante. A fim de investigar essas possibilidades, levemos em conta a formação de LiF, uma das moléculas diatômicas iônicas que conhecemos, partindo dos átomos isolados Li e F. Felizmente, podemos analisar a formação da ligação através de uma série hipotética de etapas cujos valores energéticos são todos conhecidos.



Consideremos primeiramente a reação (8), a formação de uma ligação entre Li^+ e F^- . Visto a distribuição eletrônica no $\text{LiF}(g)$ se assemelhar bastante à de um par de íons esféricos próximos, a reação (8) não envolve uma grande redistribuição de elétrons e assim a discussão da seção anterior pode ser totalmente aplicada aqui. As repulsões elétron-elétron presentes nos íons separados continuam também na molécula, somando-se a outras novas. Estas novas repulsões agem contra a formação da ligação entre Li^+ e F^- , o mesmo acontecendo com as repulsões núcleo-núcleo. Assim o abaixamento de energia é causado pelas atrações elétron-núcleo que surgem a medida que Li^+ e F^- se aproximam. Visto que a distribuição dos elétrons não se altera muito durante a reação (8), as atrações elétron-núcleo dos íons também não variam muito com a aproximação. Dessa maneira, a energia deve cair porque, na molécula, os elétrons de cada íon estão também próximos ao núcleo do outro íon. Em particular, a maior contribuição é dada pelos elétrons de F^- , que estão próximos ao núcleo de flúor e atraem simultaneamente o nú-

* Esta afirmação não significa que as interações manifestadas pelos átomos separados permaneçam inalteradas na molécula. Quando na formação da ligação ocorre uma redistribuição eletrônica quase desprezível (como na covalente), esses termos não variam muito. Consideraremos na seção seguinte a situação surgida para uma redistribuição grande.

cleo de lítio. O abaixamento de energia nessa reação é, sem dúvida, devido à colocação simultânea de elétrons na proximidade de dois núcleos.

Resta apenas investigar os efeitos energéticos necessários para obter a distribuição eletrônica de Li^+ e F^- . Isto corresponde à soma das energias das reações (6) e (7), +41 kcal. Vemos que há absorção de energia para adquirir essa distribuição. A formação da ligação entre os átomos neutros de lítio e flúor deve ser portanto explicada pelo abaixamento de energia na reação (8) que, conforme vimos, é causada pela colocação simultânea de elétrons próximos a dois núcleos.

A fim de ampliar a generalidade deste argumento, observe que as considerações feitas nesta e na seção anterior não precisam se restringir a uma molécula diatômica, e nem mesmo a uma molécula pequena. A equação mecânico-quântica apresenta as mesmas características gerais para a cloreto de sódio sólido, o sódio metálico e o Cl_2 gasoso. A explicação apresentada aqui aplica-se a todas as ligações, fortes ou fracas, em sistemas simples ou complexos.

Esta discussão não deve ser interpretada no sentido de ser inútil o conhecimento de diferentes tipos de ligações. Apesar de os mesmos termos de energia potencial se aplicarem tanto à ligação de LiF como de F_2 , decididamente é vantajoso reconhecer que o complexo tratamento matemático da molécula de LiF(g) pode ser bem simplificado em termos de interações de dois íons carregados. O que é mais importante, mesmo com nossa experiência matemática, o que conseguiríamos calcular matematicamente sobre a fluoreto de lítio sólido seria muito pouco, sem a aplicação desta aproximação.

Esta discussão abrange também os efeitos de van der Waals. A diferença entre ligação química e atrações de van der Waals torna-se compreensível se levarmos em conta quão próximos podem chegar dois átomos cujos orbitais de valência estejam preenchidos. Dois átomos de hélio atraem-se fracamente, não pela presença de diferentes interações, mas porque os elétrons próximos de um núcleo não podem chegar muito próximo de um segundo núcleo. Novamente, isto não representa uma rejeição das vantagens em se tratar estas fracas interações em termos matemáticos (como o tratamento de London, por exemplo) e, além do mais, permite compreender a crescente relutância entre os químicos de fazer distinções entre as interações químicas e as assim chamadas interações físicas.

AS MOLÉCULAS MAIS SIMPLES, H_2^+ e H_2

É muito mais fácil escrever do que resolver a equação de Schrödinger para uma molécula. De modo geral, um problema que envolve muitas partículas pode ser tratado apenas por meio de sucessivas aproximações. Somente nestes últimos anos foi possível dispor de cálculos precisos sobre moléculas, mesmo as tão simples como a do hidreto de lítio, que possui apenas dois núcleos e quatro elétrons. Esperamos que esses obstáculos sejam gradualmente ultrapassados com o desenvolvimento dos computadores digitais.

Felizmente, os cálculos para as moléculas mais simples H_2^+ e H_2 , são extremamente informativos quanto à natureza da ligação covalente. (A molécula íon H_2^+ é constituída por dois prótons unidos por um elétron.) A confiança depositada nos cálculos surge da comparação entre as energias de ligação experimentais e as calculadas, o que pode ser observado na Tabela 16-I. As energias calculadas para H_2 estão indicadas numa sucessão de melhores aproximações (conforme se nota pelo número de termos retidos na expansão da solução da equação de Schrödinger juntamente com uma estimativa do efeito da adição de mais termos).

A grande concordância entre os valores experimentais e os calculados, apresentados na Tabela 16-I, dá-nos a confiança de que os cálculos dessa energia, parcelados segundo várias contribuições, é significativo e válido. Essas con-

Tabela 16-I. Comparação Entre as Energias de Ligação Calculadas e Experimentais para H_2^+ e H_2

Reação	Grau de Aproximação	Calculada (kcal/mol)	Experimental* (kcal/mol)	% de Erro
$\text{H}_2^+ \longrightarrow \text{H} + \text{H}^+$	melhor avaliada	64,25	64,37	0,2
$\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}$	5 termos	103,7	108,65	5
	11 termos	107,85		0,8
	13 termos	108,15		0,5
	estimado para mais termos	108,7 ± 0,3		<0,3

* Estes números diferem daqueles encontrados na Tabela 16-III porque incluem a energia vibracional do ponto-zero.

tribuições estão relacionadas na Tabela 16-II, onde é feito um confronto entre H_2^+ e H_2 . Os comprimentos de equilíbrio das ligações, r_e , estão também indicados. Levando em conta a importância dos termos de energia, devemos lembrar que a ligação em H_2 tem um comprimento menor do que em H_2^+ .

Tabela 16-II. Comparação dos Efeitos Energéticos Devidos às Interações das Partículas no H_2^+ e no H_2

	H_2^+			H_2		
	Átomos separados (kcal)	Molécula (kcal)	Efeito resultante (kcal)	Átomos separados (kcal)	Molécula (kcal)	Efeito resultante (kcal)
\overline{EP}						
Repulsões elétron-elétron		não existem		0	+681	+681
Repulsões núcleo-núcleo	0	+313	+313	0	+449	+449
Atrações elétron-núcleo	-627	-1069	-442	-1254	-2601	-1347
$\overline{(EP)}$	-627	-756	-129	-1254	-1471	-217
$\overline{(EC)}$	+313,5	+378	+64,5	+627	+735,5	+108,5
\overline{E}	-313,5	-378	-64,5	-627	-735,5	-108,5
r_e		1,06 Å			0,74 Å	

Considerando primeiramente H_2^+ , vemos que há formação de uma ligação estável mesmo com a presença de um só elétron. A maior magnitude da atração elétron-núcleo em H_2^+ (-1069 kcal) em relação aos átomos H (-627 kcal) responde totalmente pela ligação química. Tanto a energia cinética como as repulsões nú-

cleo-núcleo operam contra a formação da ligação. Além disso, vemos que o efeito resultante da energia cinética (+64,5 kcal) é muito menor do que o efeito repulsivo núcleo-núcleo (+313 kcal). Não existem, é claro, interações elétron-elétron pois há apenas um único elétron.

Voltando ao H_2 , observamos que dois elétrons ligantes produzem uma ligação quase duas vezes mais estável (109 kcal para H_2 e 64,5 kcal para H_2^+). Como é uma ligação mais forte, seu comprimento é menor*, considerando o aumento de 40% na repulsão núcleo-núcleo. Esta menor distância internuclear também contribui para que a diferença energética obtida seja mais que o dobro em H_2 (-1347 kcal) do que em H_2^+ (-442 kcal). Há uma nova interação, a repulsão elétron-elétron (+681 kcal), mais é mais que compensada pelo acréscimo de uma atração elétron-núcleo. Novamente, o aumento da energia cinética pela aproximação dos átomos é relativamente pequeno comparado às repulsões elétron-elétron e próton-próton.

Visto a energia de ligação no H_2 , possuindo dois elétrons ligantes, ser praticamente o dobro da encontrada no H_2^+ , com um só elétron ligante, há uma justa razão para se esperar que a mesma explicação justifique a formação da ligação química nessas duas moléculas. Esta é uma observação importante porque dá condições para explicar a ligação sem a necessidade de imaginar tipos de interações entre os elétrons. Por exemplo, "troca eletrônica" e "superposição", são dois termos comumente empregados e que não podem ser mal interpretados. "Superposição", por exemplo, significa que um elétron ligante pode ocupar uma região do espaço que é simultaneamente uma parte importante de dois orbitais de valência. A superposição de orbitais contribui para a ligação porque os elétrons de ligação ocupam simultaneamente os orbitais de valência de dois átomos. Se houver apenas um elétron ligante, haverá possibilidade de acomodar um outro, concluindo-se assim que a molécula, embora estável, deva ser reativa. Se os orbitais de superposição estiverem ocupados por dois elétrons, a ligação será estável apesar das interações eletrônicas, e não por causa delas. Para todas as distâncias internucleares, as forças entre os elétrons tendem a afastar os átomos e a energia desta interação tende a tornar a molécula menos estável.

Uma outra conclusão pode ser obtida através de cálculos semelhantes aos apresentados na Tabela 16-II. O comprimento de equilíbrio da ligação corresponde à distância internuclear para a qual a energia é mínima — isto é, onde as forças atrativas são exatamente iguais às repulsivas. As forças atrativas são inteiramente devidas às atrações elétron-núcleo. Três contribuições tendem a manter os átomos afastados: repulsões elétron-elétron, núcleo-núcleo e energia cinética do elétron.** Dessas três, a repulsão núcleo-núcleo torna-se infinita à medida que a distância internuclear se aproxima de zero, ao passo que as outras duas permanecem finitas. Assim, para distâncias menores que a de equilíbrio, onde a energia cresce bruscamente, a repulsão núcleo-núcleo domina os outros dois termos, mas nas distâncias de equilíbrio é tão importante quanto as outras duas.

Dessa maneira, considerações sobre H_2 e H_2^+ através da mecânica quântica mostram-nos a natureza da ligação covalente nesses dois protótipos moleculares. Qualquer discussão válida da ligação química deve ser consistente com este ponto de referência. Resumindo, chegamos a estas conclusões:

* Esta relação inversa entre comprimento e energia da ligação vale para qualquer par de átomos.

** A energia cinética do elétron varia com a distância internuclear admitida. Este é um tratamento válido na aproximação "Born-Oppenheimer", onde os núcleos podem ser considerados em repouso em relação ao movimento extremamente rápido dos elétrons.

1. As ligações químicas são estáveis em virtude das atrações elétron-núcleo.
2. As repulsões elétron-elétron, núcleo-núcleo e a energia cinética do elétron agem no sentido de diminuir a estabilidade da ligação química.
3. A superposição de orbitais é um conceito útil porque dá importância à região do espaço onde um elétron está simultaneamente próximo a dois núcleos.
4. A superposição de orbitais na aproximação de dois átomos não implica em que a interação elétron-elétron contribua para o abaixamento de energia do sistema.
5. Na distância de equilíbrio os núcleos estão sujeitos a uma força resultante zero em virtude das forças atrativas e repulsivas serem iguais. Um dos termos repulsivos mais importante é a repulsão núcleo-núcleo.

Em vista destas conclusões vemos que infelizmente um bom número de textos deixam de dar ênfase ou mesmo mencionar o papel do núcleo no fato de dois átomos se atraírem mutuamente sem sofrerem um colapso. Mesmo os modelos de ocupação espacial, largamente empregados, dão idéia de que apenas as nuvens eletrônicas mereçam destaque. As melhores teorias atuais conduzem, entretanto, a uma conclusão oposta; uma ligação química estável não existiria a menos que um núcleo interagisse com elétrons próximos a um segundo núcleo e, sem as repulsões nucleares, haveria um colapso entre os dois núcleos.

DISPONIBILIDADE ORBITAL E CAPACIDADE DE LIGAÇÃO

A ligação química foi explicada em termos de uma proximidade simultânea de elétrons ligantes a dois ou mais núcleos. Precisamos ainda considerar a condição responsável pela ligação estável.

Até certo ponto, os elétrons de qualquer par de átomos sofrem uma superposição orbital à medida em que os átomos se avizinham. Por exemplo, os elétrons 1s de um átomo de hélio podem penetrar nos orbitais vazios 2s e 2p de um segundo átomo que se aproxime, embora não possam significativamente fazer o mesmo com 1s do segundo átomo pois esse orbital está preenchido. Os átomos não podem chegar muito próximos e assim a única superposição que ocorre é entre os orbitais de valência de um átomo e os orbitais extra-valência* do outro. Este tipo de superposição é responsável pelas fracas interações que determinam os calores de vaporização dos gases inertes, todos abaixo de 4 kcal/mol.

A situação é diferente quando existem orbitais de valência vazios em ambos os átomos. Nesse caso há uma movimentação até haver uma superposição significativa dos orbitais de valência e a energia de interação é muito maior, podendo atingir 100 kcal/mol.

Pelo fato dessas duas situações envolverem quantidades de energia tão diferentes, é bastante útil e conveniente distingui-las. Quando dois núcleos compartilham elétrons em orbitais de valência, a atração é denominada ligação química; quando compartilham somente em orbitais extra-valência, recebe o nome de atração de van der Waals.

Já que a ligação química ocorre pela aproximação de átomos com orbitais de valência parcialmente preenchidos, podemos, apenas verificando a ocupação eletrônica desses orbitais, prever se ela poderá ou não ser formada. Encontra

* Orbitais extra-valência são vazios e situam-se além dos orbitais de valência.

mos três situações que a favorecem. Primeiro, dois átomos podem se aproximar, um deles contendo um orbital de valência vazio e o outro um orbital semi-preenchido (como em H_2^+). Nesse caso a ligação é feita por meio de um só elétron, e sua energia corresponde aproximadamente a metade do valor que teria se fosse realizada através de dois elétrons. Segundo, dois átomos podem se aproximar, cada um contendo um orbital de valência semi-preenchido (como em H_2). Esta ligação por dois elétrons é a ligação química normal e sua energia varia de 10 a mais de 100 kcal. Terceiro, dois átomos podem se aproximar, um deles contendo um orbital de valência vazio e o outro um orbital preenchido (não participante de qualquer outra ligação). Aqui novamente, um par de elétrons pode ser compartilhado entre os dois átomos embora um deles forneça ambos elétrons (doador). Por exemplo, no BF_3 o átomo de boro tem um orbital de valência vago. Por outro lado, no NH_3 o átomo de nitrogênio tem um par de elétrons num orbital de valência não utilizado. Quando isso acontece podemos prever a formação de uma ligação estável entre essas duas moléculas. Geralmente tal ligação tem uma energia inferior a 50 kcal/mol* e é às vezes chamada de ligação coordenativa, dativa ou interação ácido-base de Lewis, embora alguns químicos não achem necessário atribuir-lhe um nome específico.

Procurando não fugir do Livro-Texto, discutimos as ligações sem termos especialmente esse último tipo, embora tenhamos preparado o caminho ao darmos ênfase à capacidade residual de ligação representada por um orbital de valência vazio. O texto apresenta exemplos específicos, embora sem discutir a ligação. Muitos oxi-ácidos se enquadram nesse tipo. Assim, o oxigênio do $HOCl$ difere daquele que o $HOClO$ tem a mais. Pode-se considerar que a ligação deste último provinha de um par de elétrons não utilizados pelo cloro no $HOCl$ e de um orbital de valência vazio no átomo de oxigênio. Os complexos formados pelos elementos de transição (discutidos brevemente nas Seções 22-2.1 e 22-2.2 do Livro-Texto) podem também ser tratados desta maneira.

A Tabela 16-III mostra algumas energias de ligação. As diferenças entre esses valores servirão de base para a discussão do caráter iônico das ligações.

LIGAÇÃO IÔNICA E ELETRONEGATIVIDADE

Quando dois moles de átomos de hidrogênio se aproximam, a energia diminui de 103,2 kcal, isto porque em cada átomo dois elétrons de ligação ficam boa parte do tempo simultaneamente próximos a dois prótons. Quando se considera o mesmo para o bromo, o abaixamento energético é de 45,5 kcal — dois elétrons de ligação ficam boa parte do tempo simultaneamente próximos a dois núcleos de bromo. Qual será, então, o decréscimo de energia quando um átomo de hidrogênio e um de bromo se aproximam? Nesta situação dois elétrons ligantes ficam simultaneamente próximos a um próton (em vez de dois, como no H_2) e a um átomo de bromo (em vez de dois, como no Br_2). É razoável que se espere que um compartilhamento perfeito do par de elétrons corresponda à soma da metade da energia de formação da ligação do H_2 e do Br_2 .

$$\begin{aligned} \text{Energia esperada para a ligação covalente} &= \frac{103,2 + 45,5}{2} \\ &= 74,3 \text{ kcal} \quad (10) \end{aligned}$$

* A energia absorvida na reação $H_3N-BF_3(g) = NH_3(g) + BF_3(g)$ é 42 kcal/mol.

Tabela 16-III Algumas Energias de Dissociação de Ligações (ΔH a $0^\circ K$)*

Reação (em fase gasosa)	$\Delta H(0^\circ K)$ (kcal/mol)	Reação (em fase gasosa)	$\Delta H(0^\circ K)$ (kcal/mol)
$H_2 = 2H$	103,2	$HF = H + F$	134
$F_2 = 2F$	36	$HCl = H + Cl$	102,2
$Cl_2 = 2Cl$	57,1	$HBr = H + Br$	86,5
$Br_2 = 2Br$	45,5	$HI = H + I$	70,5
$I_2 = 2I$	35,6	$CH_4 = CH_3 + H$	101
$Li_2 = 2Li$	25	$CH_3F = CH_3 + F$	108
$Na_2 = 2Na$	17,3	$CH_3Cl = CH_3 + Cl$	80
$K_2 = 2K$	11,8	$CH_3Br = CH_3 + Br$	67
$Rb_2 = 2Rb$	10,8	$CH_3I = CH_3 + I$	54
$CH_3-CH_3 = 2CH_3$	85	$LiF = Li + F$	137
$HO-OH = 2OH$	51	$LiCl = Li + Cl$	115
		$LiBr = Li + Br$	101
		$LiI = Li + I$	81
		$ClF = F + Cl$	60,5
		$BrF = F + Br$	55
		$BrCl = Cl + Br$	52,1
		$ICl = Cl + I$	49,6
		$IBr = Br + I$	41,9

* Dados compilados por T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, publicações científicas Butterworth, Londres (1958). Há absorção de energia no sentido indicado das reações. A quantidade $\Delta H(0^\circ K)$ é usualmente simbolizada por D_0 .

Numa molécula assimétrica como HBr , deve também haver algum abaixamento adicional de energia, relacionado a uma redistribuição eletrônica que favorece um átomo mais do que o outro. Embora numa ligação estável os elétrons estejam simultaneamente próximos a dois núcleos (mesmo em certas moléculas como LiF), não há necessidade de que fiquem igualmente próximos aos dois. Quando isso acontece, o centro de carga negativa é deslocado do centro de carga positiva, conferindo à molécula um dipolo elétrico e à ligação um certo caráter iônico. Segundo este argumento a ligação no HBr deverá corresponder a 74,3 kcal ou mais, sendo este acréscimo uma medida de quanto a distribuição eletrônica está desviada do compartilhamento igual ou distribuição covalente.

Esta discussão está integralmente baseada em uma regularidade empírica primeiramente idealizada e interpretada por Linus Pauling — a energia de ligação da molécula AB sempre excede de um tanto a média aritmética das energias de ligação de A_2 e B_2 e esse excesso é interpretado como uma medida do caráter iônico da ligação. Pauling obteve sucesso ao construir uma tabela de eletronegativida-

de baseando-se em tais dados. Antes de considerarmos as eletronegatividades de Pauling, examinemos as energias de ligação esperadas e as experimentalmente obtidas no "igual compartilhamento" de elétrons de algumas das moléculas relacionadas na coluna à direita da Tabela 16-III. Isso está na Tabela 16-IV, confirmando a generalização de que os valores experimentais para as energias de ligação excedem os calculados.

Tabela 16-IV. Valores Energéticos para Ligações com "Igual-compartilhamento" Comparados aos Valores Experimentais (Todos em kcal/mol)

Molécula	D(AB) Observado	Média Aritmética $\frac{1}{2}[D(A_2) + D(B_2)]$	Excesso de Energia $D(AB) - \frac{1}{2}[D(A_2) + D(B_2)]$
BrCl	52,1	51,3	+0,8
IBr	41,9	40,5	+1,4
ICl	49,6	46,3	+3,3
IF	46	35,8	+10
BrF	55	40,7	+14
ClF	60,5	46,5	+14
HI	70,5	69,4	+1,1
HBr	86,5	74,3	+12,2
HCl	102,2	80,1	+22,1
HF	134	69,6	+64,4
LiI	81	30,3	+50,7
LiBr	101	35,2	+65,8
LiCl	115	41	+74
LiF	137	30,5	+106,5

Pauling admitiu que esse excesso de energia deveria estar fixado pela diferença de eletronegatividade dos dois átomos e como o comportamento químico dos átomos é determinado por relações de energia, procurou fazer do excesso de energia um meio para definir uma escala de eletronegatividade. Encontrou valores consistentes quando admitiu uma dependência quadrática*.

$$\begin{aligned} \text{Excesso de energia} &= (x_A - x_B)^2 \\ &= D(AB) - \frac{1}{2}[D(A_2) + D(B_2)] \quad (11) \\ x_A &= \text{eletronegatividade de A} \\ x_B &= \text{eletronegatividade de B} \end{aligned}$$

* Posteriormente Pauling utilizou a média geométrica, $\sqrt{D(A_2)D(B_2)}$, em substituição à aritmética, eliminando com isso alguns valores negativos do excesso de energia. Essa modificação produziu uma pequena alteração na escala.

Deve-se reconhecer que a equação (11) define x_A . Existem apenas duas verificações da escala. Primeiro, o conjunto de valores de x assim obtido é auto-consistente, enquadrando uma grande quantidade de dados. Segundo, as magnitudes relativas dos valores de x correlacionam-se bem com nossas noções intuitivas sobre as eletronegatividades relativas, oriundas da grande quantidade de conhecimento sobre química descritiva. O valor da escala de Pauling é ainda hoje confirmado, várias décadas após ser proposto. A Figura 16-1 mostra a parte da escala em que se tem maior confiança, onde se nota o valor 4,0 para o flúor.

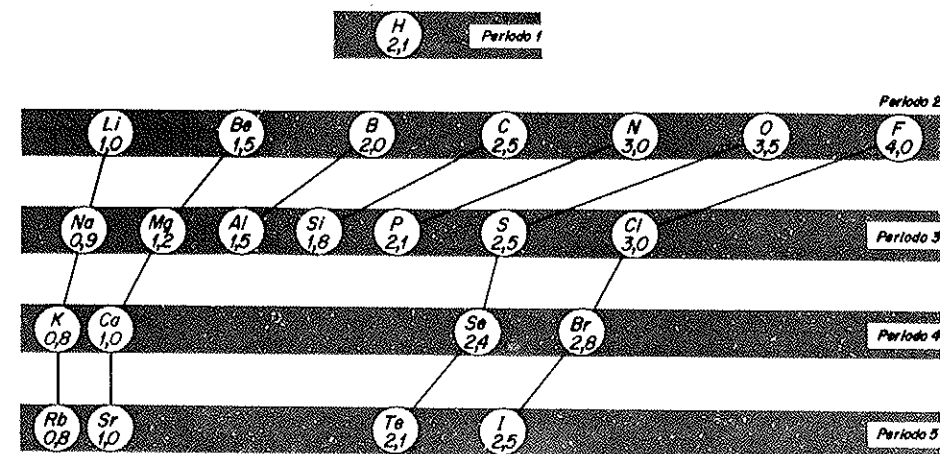


Fig. 16-1. Uma escala de eletronegatividade.

Apesar de sua utilidade, não incluímos a tabela no Livro-Texto e nem empregamos o termo "eletronegatividade". Em vez disso, lançamos uma base para julgar a formação das ligações iônicas em termos das diferenças na energia de ionização, que mais obviamente se relacionam com a distribuição de carga. Essa conexão sugere que a energia de ionização deve prover uma base para a definição da eletronegatividade e é isso que ocorre.

O emprêgo da energia de ionização para o estudo da eletronegatividade foi proposto por R. E. Mulliken, que planejou uma escala que se enquadra bem com a de Pauling. Levando em conta a energia de ionização, a escala de Mulliken tem uma significação mais intuitiva, visto se relacionar a movimentos de cargas. Sua aplicação não é tão grande porque existem poucos valores experimentais para as energias de ionização de íons negativos (isto é, afinidades eletrônicas).

As considerações sobre eletronegatividade nos levam a dois importantes resultados práticos. Primeiro, a existência de grandes diferenças de eletronegatividade permite a previsão da estabilidade extra das ligações, além daquela esperada pela covalência. Isto pode ser notado em várias propriedades, como por exemplo a estabilidade molecular, comprimento da ligação, frequência vibracional, etc. Segundo, as diferenças de eletronegatividade nos conduzem ao dipolo elétrico molecular, sugerindo a magnitude do dipolo da ligação e indicando a direção do deslocamento da carga. Devemos ter cuidado, entretanto, ao tentar aplicar a escala a qualquer caso. O conceito é definido segundo ligações simples, normais, onde cada átomo fornece um elétron para a ligação. Há necessidade de outras considerações para a previsão de distribuição de cargas quando se trata de ligações múltiplas, doadores-receptores de elétrons, e moléculas que envolvam ressonância. Como dois exemplos, note que tanto CO como NO não apresentam momentos dipolares apreciáveis.

ÂNGULOS DE LIGAÇÃO

Os ângulos de ligação formados em moléculas poliatômicas são explicados através de dois modelos relativamente bem conhecidos. Um deles está baseado nas distribuições angulares dos orbitais do átomo de hidrogênio e é chamado "hibridação". O outro fundamenta-se em repulsões eletrostáticas entre os elétrons de valência ligantes e não ligantes. Chamemo-lo modelo eletrostático. A discussão dada no Livro-Texto não corresponde a nenhum dos dois, embora se aproxime do primeiro. Cada um deles fornece condições para compreender os aspectos qualitativos da estrutura molecular (linear ou angular? planar ou não planar? etc). Ambos são ambíguos ao explicarem variações nos ângulos de ligação de moléculas de configurações eletrônicas semelhantes. Parece-nos que neste estágio de desenvolvimento de tais modelos é muito mais apropriado considerar o aspecto empírico dos ângulos de ligação. É o que foi feito do Livro-Texto.

Há método em nossa escolha dêsse tratamento empírico baseado nos orbitais do átomo de hidrogênio, pois permite a um aluno mais interessado familiarizar-se com a notação de orbitais híbridos, visto ser certo encontrá-la em leituras adicionais.

O MODELO DE HIBRIDAÇÃO

Este modelo admite que a distribuição angular do átomo de hidrogênio continue existindo nos átomos de muitos elétrons, influenciando nos ângulos das ligações formadas por um átomo central. O termo "hibridação" procura indicar que na formação das ligações que envolvem orbitais de tipos diferentes, as propriedades angulares são explicadas admitindo-se a ocorrência de uma "mescla" dos orbitais, originando os "orbitais híbridos". Assim, se um orbital s e um p estiverem disponíveis, formar-se-ão duas ligações em ângulos apropriados a dois "orbitais híbridos", cada um tendo caráter parcialmente s e parcialmente p. Dêste modo consegue-se uma explicação para a obtenção de duas ligações idênticas quando se tem um átomo com orbitais s e p disponíveis, sem o que a previsão seria a formação de duas ligações diferentes. Um acompanhamento sistemático ao longo da tabela periódica patenteia o argumento.

Flúor

Os halogênios têm apenas um orbital para a ligação e não suscitam questões quanto a ângulos.

Oxigênio

Os orbitais de valência da família do oxigênio apresentam a configuração $ns^2 np_x^2 np_y^1 np_z^1$. Os dois orbitais de ligação, p_y^1 e p_z^1 , estão em ângulos retos e fazem prever uma ligação de 90° . Podemos explicar a ligação do oxigênio sem fazer uso da hibridação. Experimentalmente os dados para os compostos dessa família (mostrados na Tabela 16-V) são qualitativamente compatíveis com a previsão. Os ângulos dos hidretos variam de 90° a $104,5^\circ$. Pode-se explicar convenientemente aqueles acima de 90° , supondo-se uma repulsão mútua entre os elétrons periféricos dos orbitais de valência. Esse efeito deve diminuir com o aumento do átomo central, e representa uma explicação adequada para a grande redução do ângulo verificada quando se passa de H_2O para H_2S e uma redução não tão grande do

Tabela 16-V Ângulos de Ligação Experimentalmente Obtidos para Alguns Compostos das Famílias do Oxigênio e Nitrogênio

H_2O	$104,5^\circ$	F_2O	102°	Cl_2O	111°	—	—
H_2S	92°	—	—	Cl_2S	102°	—	—
H_2Se	91°	—	—	—	—	—	—
H_2Te	$89,5^\circ$	—	—	—	—	Br_2Te	98°
NH_3	107°	NF_3	102°	—	—	—	—
PH_3	93°	—	—	PCl_3	100°	PI_3	98°
AsH_3	$91,5^\circ$	AsF_3	102°	$AsCl_3$	98°	$AsBr_3$	101°
SbH_3	$91,3^\circ$	SbF_3	88°	$SbCl_3$	$99,5^\circ$	$SbBr_3$	97°
—	—	—	—	$BiCl_3$	100°	$BiBr_3$	100°

H_2Se para H_2Te .

Os ângulos de ligação para os três compostos Cl_2O , Cl_2S e Br_2Te se enquadram bem nesta explicação. Visto o cloro ser muito maior que o hidrogênio, devemos esperar maior repulsão em Cl_2O do que em H_2O e daí um maior ângulo. O mesmo argumento, entretanto, nos leva a esperar para o F_2O um ângulo intermediário entre os verificados para H_2O e Cl_2O . O valor observado (102°) não é explicado de imediato, exigindo novos argumentos.

Nitrogênio

A família do nitrogênio apresenta orbitais de valência com configuração $ns^2 np_x^1 np_y^1 np_z^1$. Estão pois disponíveis três orbitais em ângulo reto, conduzindo à previsão de um arranjo piramidal de 90° , sem hibridação. Novamente a experiência confirma isso e os hidretos apresentam a mesma tendência observada na família do oxigênio. Os compostos com halogênios são também compatíveis, exceto, novamente, no pequeno ângulo observado para o NF_3 .

Carbono

Verifica-se experimentalmente que cada elemento da família do carbono forma quatro ligações equivalentes. Os orbitais de valência podem explicar esse número desde que se admita a configuração $ns^1 np_x^1 np_y^1 np_z^1$. Em virtude disso os orbitais ligantes sugerem três ligações em ângulo reto, através de p_x , p_y e p_z , e uma quarta, em ângulo indeterminado, utilizando o orbital s, de simetria esférica. Para eliminar este conflito com a experiência, admite-se que cada um dos quatro orbitais de ligação seja uma "mescla" ou um "híbrido" dos orbitais disponíveis. Consideram-se combinações lineares dos orbitais ($as + bp_x + cp_y + dp_z$), sendo os coeficientes a, b, c, d, selecionados segundo dois critérios. Devem ser encontrados quatro conjuntos de coeficientes (um para cada orbital híbrido) e esses quatro conjuntos devem ser selecionados de modo a serem equivalentes e estarem mútua-

mente orientados em ângulos tetraédricos ($109^{\circ}28'$). Você pode arrazoar que ao discutirmos a orientação do orbital p_x (que realmente ocupa todo o espaço) estamos nos guiando pelas propriedades angulares. Considera-se este orbital orientado ao longo do eixo x porque a probabilidade de encontrar o elétron é maior ao longo dessa linha do que em qualquer outra que passe pelo núcleo. Para decidir qual a orientação dos orbitais híbridos precisamos seguir o mesmo raciocínio — descobrir ao longo de qual linha a probabilidade é máxima. Nossas quatro ligações serão equivalentes se as distribuições ao longo das quatro "linhas de ligação" tiverem igual probabilidade e isso ocorre numa orientação tetraédrica regular.

Deduzimos assim o seguinte conjunto de orbitais híbridos:

$$(sp^3)_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \quad (12)$$

$$(sp^3)_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \quad (13)$$

$$(sp^3)_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \quad (14)$$

$$(sp^3)_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \quad (15)$$

Talvez um dos aspectos mais convincentes do esquema da hibridação é que esses quatro híbridos sp^3 não somente são equivalentes e orientados tetraédricamente, mas representam também a melhor combinação possível para concentrar a probabilidade de distribuição ao longo das "linhas de ligação". Isso foi utilizado por Pauling como um meio para medir a força da ligação porque uma alta direcionabilidade ao longo da linha de ligação sugere uma grande superposição com o orbital ligante de outro átomo adjacente.

Resumindo, quando os elementos da família do carbono formam quatro ligações simples, estas estão orientadas tetraédricamente não importa quais átomos estejam ligados. Isto pode ser explicado considerando-se que a ligação se efetue através de orbitais híbridos, cada um deles sendo uma combinação linear dos orbitais de valência disponíveis, s, p_x , p_y e p_z . A confiança nesse esquema de hibridação está na orientação tetraédrica produzir máxima direcionabilidade dos orbitais híbridos.

Boro

Os elementos da família do boro formam três ligações equivalentes, no mesmo plano, e dirigidas segundo os vértices de um triângulo equilátero. Para explicar isso é necessário imaginar uma mescla de orbitais e o meio para encontrar as combinações apropriadas dos orbitais s, p_x e p_y é o mesmo indicado para o carbono. Novamente é uma técnica de sucesso, pois os orbitais híbridos sp^2 , planos e equivalentes, fornecem máxima direcionabilidade.

Berílio

Os elementos da família do berílio formam duas ligações equivalentes, com arranjo linear. Os orbitais híbridos têm uma forma simples e são fáceis de serem visualizadas.

$$(sp)_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \quad (16)$$

$$(sp)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x) \quad (17)$$

É claro que estão dirigidos ao longo do eixo x. Como o orbital s tem simetria esférica, p_x determina as propriedades angulares. A diferença no sinal algébrico da contribuição de p_x em $(sp)_1$ e em $(sp)_2$ é a responsável pela direção oposta dos dois híbridos. A equivalência dos dois está em conterem igual "mescla" do orbital s.

Lítio

Os alcalinos têm apenas um orbital ligante e não suscitam questões quanto a ângulos.

Híbridos que Envolvem Orbitais d

O processo aplicado a átomos cujos orbitais de valência envolvem orbitais d, s ou p, é o mesmo. Existem combinações lineares que explicam as estruturas de moléculas que contêm elementos de transição, isto é, elementos que usam orbitais d para as ligações. A Tabela 16-VI mostra a geometria de alguns desses orbitais híbridos.

Tabela 16-VI Propriedades Geométricas de Alguns Orbitais Híbridos

Nº de orbitais de ligação	Híbrido	Estrutura Geométrica	Um exemplo
2	sp	linear	BeF ₂
	p ²	angular	H ₂ O
3	sp ²	trigonal plana	BF ₃
	p ³	pirâmide trigonal	NH ₃
4	sp ³	tetraédrica	CH ₄
	dsp ²	tetragonal plana	Ni(CN) ₄ ⁻²
5	dsp ³	bipirâmide trigonal	PCl ₅
6	d ² sp ³	bipirâmide tetragonal (octaédro)	Fe(CN) ₆ ⁻³

O MODELO ELETROSTÁTICO

As repulsões entre pares de elétrons de valência (usados ou não em ligações) fornecem uma alternativa para explicar as geometrias observadas nas moléculas simples. No modelo eletrostático, considera-se a tendência dos elétrons ficarem o mais afastados.

tados possível como o fator predominante para fixar os ângulos de ligação. Sua principal vantagem é a simplicidade, que pode ser comprovada por um exame da tabela periódica (da esquerda para a direita, desta vez).

Lítio

Os alcalinos, envolvendo um só par de elétrons na ligação, não levantam questões sobre os ângulos.

Berílio

Cada elemento da família do berílio forma duas ligações envolvendo assim dois pares de elétrons ligantes. Estes, se as ligações estiverem diametralmente opostas, ficam tão separados quanto possível, sugerindo uma molécula linear. É o que a experiência demonstra.

Boro

Cada elemento da família do boro forma três ligações, envolvendo assim três pares de elétrons ligantes que se afastam o máximo possível uns dos outros quando as ligações estão no mesmo plano, separadas por ângulos de 120° . Este modelo está de acordo com as estruturas observadas para BF_3 , BCl_3 , etc.

Carbono

Cada elemento da família do carbono forma quatro ligações, o que significa quatro pares de elétrons ligantes. Estes pares estão o mais afastados possível, o que ocorre numa orientação tetraédrica. Os fatos confirmam.

Nitrogênio

Cada elemento da família do nitrogênio forma três ligações, mas há outro par de elétrons em um orbital de valência. Aqui, também, são quatro pares de elétrons, esperando-se assim uma orientação tetraédrica. As três ligações devem situar-se ao longo de três das quatro direções tetraédricas, formando uma pirâmide trigonal com ângulos de $109^\circ 28'$. Isto está qualitativa mas não quantitativamente de acordo com a experiência, conforme se observa na Tabela 16-V. A amônia, com 107° , aproxima-se do valor tetraédrico, mas PH_3 , AsH_3 e SbH_3 estão ao redor de 92° . Talvez não se encontre a configuração tetraédrica devido a não equivalência dos pares de elétrons. Um dos pares não é utilizado na ligação. Podemos postular que a repulsão entre este par e os elétrons de ligação é muito mais forte do que a exercida pelos pares ligantes entre si. Infelizmente não é fácil explicar por que este efeito é negligenciável para o NH_3 , mas é bem grande e apresenta praticamente os mesmos valores para PH_3 , AsH_3 e SbH_3 .

Oxigênio

Dos quatro pares de elétrons existentes nos orbitais de ligação do oxigênio,

somente dois são compartilhados na ligação química. Se a orientação desses quatro pares for tetraédrica, deve-se esperar uma molécula angular. Voltando novamente aos ângulos reais, verificamos que são menores do que $109^\circ 28'$, o ângulo tetraédrico, devendo agir aqui a mesma causa responsável pelo menor ângulo encontrado no NH_3 , embora com maior intensidade na água (onde existem dois pares de elétrons não utilizados, forçando o ângulo de ligação de HOH a um valor menor). Este argumento está bem de acordo com a experiência, visto o desvio do ângulo tetraédrico na água ser praticamente o dobro em relação ao da amônia. A satisfação que esta observação traz fica, contudo, quase prejudicada quando se observa os ângulos experimentais encontrados em H_2S , H_2Se e H_2Te . Seus valores estão ao redor de 92° , o valor observado para PH_3 , AsH_3 e SbH_3 . Se estes grandes desvios em relação a $109^\circ 28'$ podem ser explicados em termos da não equivalência das interações entre os pares ligantes utilizados e não utilizados, então de algum modo a base lógica para os grandes desvios deve estar compatível com a quase constância dos ângulos ao redor de 90° .

Flúor

Os halogênios formam apenas uma ligação e não levantam questões sobre ângulos.

NÚMERO MAIOR DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA

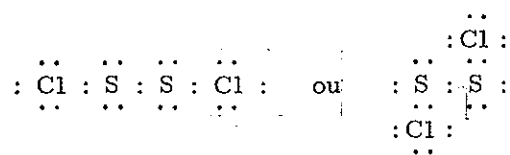
A idéia de que as repulsões elétron-elétron sejam os fatores determinantes dos ângulos de ligação pode ser estendida ao caso de seis pares de elétrons próximos a um átomo. A forma geométrica bipirâmide tetragonal (octaédrica) faz com que os elétrons se afastem. Se um dos vértices for ocupado por um par de elétrons não utilizado, resulta entre as ligações uma pirâmide tetragonal, mas se isso ocorrer em dois vértices a estrutura resultante será quadrada, plana.

Resumindo, ambos os esquemas, hibridação e eletrostático, dão condições para explicar qualitativamente os ângulos de ligação observados. Cada modelo apresenta alguma dificuldade quanto aos aspectos quantitativos, não se podendo confiar nas previsões feitas sem dados experimentais. Em nível elementar, uma apresentação empírica é justificável. Os desvios observados em relação à previsão exigem um tratamento muito mais sofisticado.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 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.

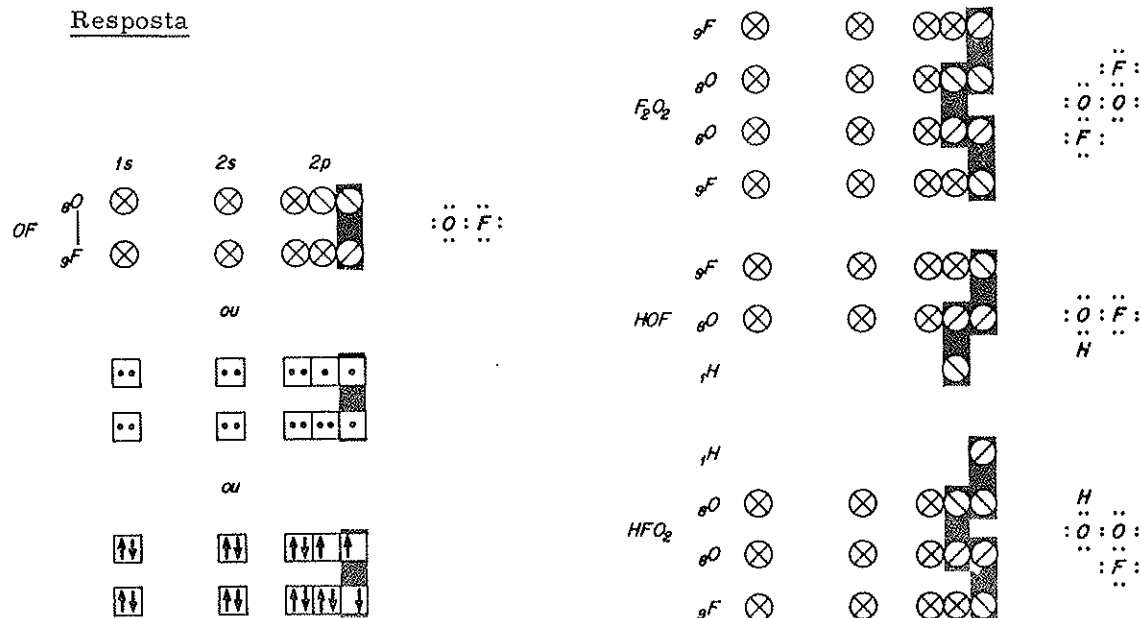
Resposta



A representação eletrônica por pontos conduz a uma estrutura que apresenta uma ligação pelo compartilhamento de elétrons entre os dois átomos de enxôfre. A representação orbital do enxôfre é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, o que indica a disponibilidade de dois orbitais p parcialmente ocupados sendo portanto divalente (como o oxigênio). O cloro, tendo para a ligação apenas um orbital p parcialmente ocupado, é monovalente (como o hidrogênio). Dessa maneira a ligação se assemelha a de H_2O_2 . Mais tarde, neste mesmo capítulo, o aluno vai aprender que a ligação p^2 é angular. Nesta ocasião, contudo, ele não tem base para escolher uma das estruturas apresentadas aqui. Mostre-lhe ambas e levante a questão sobre qual das duas é correta. Não dê a resposta.

Ex. 16-2. Desenhe as representações orbitais e eletrônicas por pontos de cada uma das moléculas seguintes: OF, F_2O_2 , HOF, HFO_2 . Qual delas deverá ser a mais reativa?

Resposta



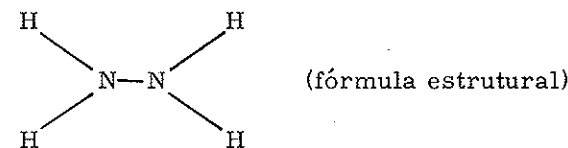
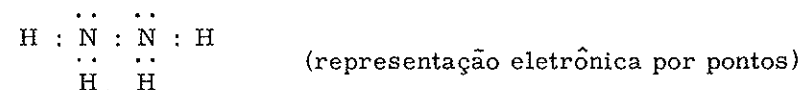
Observe que mostramos várias representações para a molécula OF, uma delas

do mesmo tipo apresentado no Livro-Texto. Faça com que os alunos percebam que não há apenas uma única possível. Saliente isso em classe, apresentando diferentes notações, como por exemplo as indicadas para OF. Não introduza a noção de spin para justificar as setas.

A molécula OF, apresentando ainda um orbital semi-preenchido, tem condições para ser a mais reativa. Todas as outras podem ser esquematizadas segundo uma estrutura que coloca perto de cada átomo o número de elétrons requeridos para preencher seus orbitais de valência.

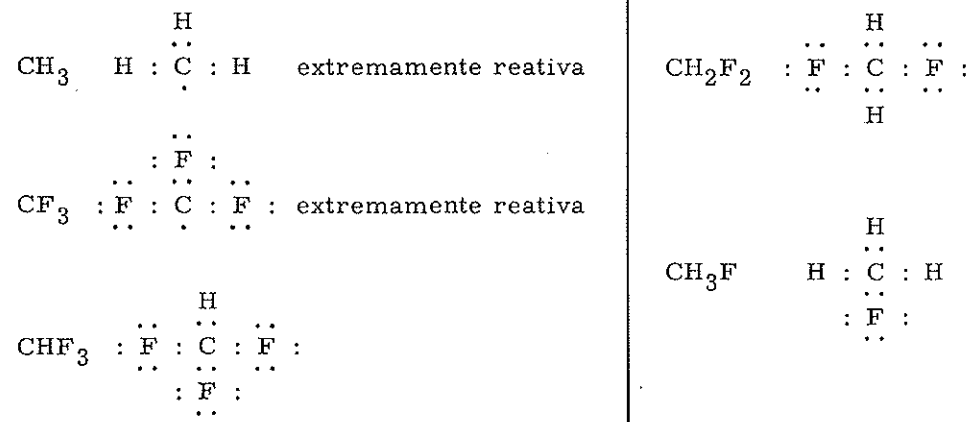
Ex. 16-3. A molécula NH_2 tem capacidade de ligação residual, não utilizada, e é extremamente reativa. A molécula N_2H_4 (hidrazina), é muito mais estável. Desenhe a ligação da hidrazina, usando a representação eletrônica por pontos. Desenhe sua fórmula estrutural (mostre quais átomos estão ligados uns aos outros).

Resposta



Ex. 16-4. Desenhe fórmulas eletrônicas por pontos para as moléculas CH_3 , CF_3 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F . Quais serão extremamente reativas?

Resposta

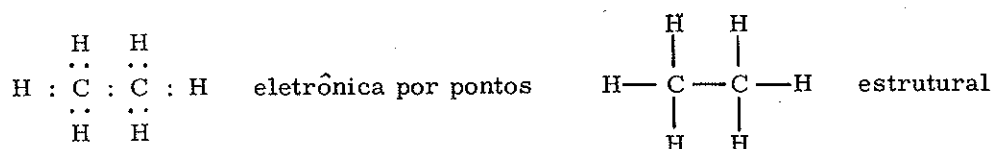


Quando se trata de átomos situados nos três primeiros períodos da tabela periódica, pode-se acreditar que moléculas com capacidades de ligação não satisfeitas serão extremamente reativas (como CH_3 e CF_3). O inverso geralmente é verdadeiro, mas nem sempre; com isso o estudante não deve ser encorajado a crer que uma molécula seja não reativa se sua capacidade de ligação es

tiver totalmente satisfeita. Flúor, F_2 , é um bom exemplo de substância extremamente reativa, embora toda sua capacidade de ligação tenha sido utilizada. Não obstante, os radicais livres são mais reativos, conforme se observa que ninguém pode preparar um recipiente cheio com CH_3 ao passo que, apesar de sua reatividade, pode-se adquirir um grande carregamento de F_2 . O CH_3 reage com ele próprio, o que não acontece com F_2 .

Ex. 16-5. Desenhe uma fórmula eletrônica por pontos e uma estrutural representando a molécula C_2H_6 (etano) que se forma quando duas moléculas de CH_3 se aproximam entre si. Explique porque C_2H_6 é muito menos reativo do que CH_3 .

Resposta



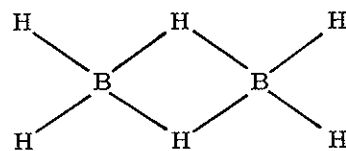
C_2H_6 apresenta capacidade de ligação totalmente utilizada, portanto não deve ser reativo. Ao contrário, CH_3 tem um orbital de valência com um só elétron e este orbital semi-preenchido fica disponível para ligação, conferindo reatividade ao CH_3 .

Questão proposta na pág. 374

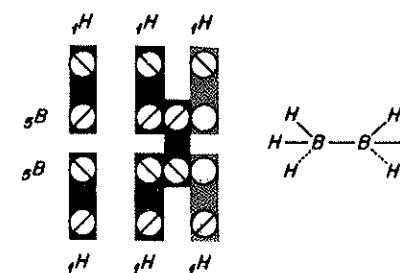
Poderíamos desejar prever a estrutura do diborano (que já é conhecida) mas não devemos desanimar se não o conseguirmos. Sua estrutura, uma vez elucidada, constituiu surpresa até aos químicos mais abalizados. A explicação da estrutura é, até hoje, dada com muitas palavras e pouco entendimento.

Resposta

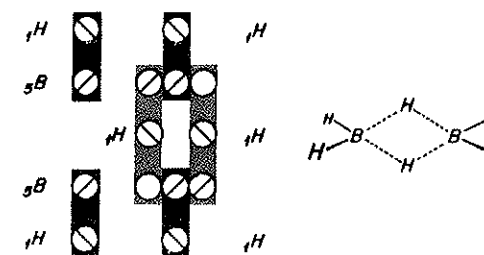
O diborano, B_2H_6 , apresenta pontes em sua estrutura. No desenho, os hidrogênios terminais estão acima e abaixo do plano definido pelos dois átomos de boro e os dois hidrogênios centrais.



O aluno pode fazer uma analogia entre as fórmulas C_2H_6 e B_2H_6 , propondo uma estrutura semelhante a do etano. Talvez apresente a configuração



Nessa estrutura duas das ligações B—H deveriam ser fracas, devido a presença de um só elétron em cada uma. Talvez existisse algum meio de compartilhar a deficiência eletrônica entre todas as ligações B—H. Este era o ponto de vista aceito antes da determinação espectroscópica da estrutura correta, que é a seguinte:



Essa estrutura não pode ser prevista pelas regras de ligação. Não dispense tempo discutindo em classe tal estrutura, mas se houver interesse de alguns dê-lhes tempo para proporem alternativas, isto após alguém sugerir a estrutura do etano e você responder que é incorreta.

A explicação corrente é que um par de elétrons "ocupa" três orbitais, incluindo o 1s do hidrogênio da ponte. Isto é o que se chama "orbital molecular". (Veja a Discussão dos Princípios Fundamentais.)

Termine a discussão perguntando se essa molécula, embora estável, deve ser reativa. (A molécula reage espontaneamente quando exposta ao ar, algumas vezes explosivamente. Esta reatividade pode ser atribuída ao desvio em relação a uma ligação normal.)

Ex. 16-6. A partir dos seguintes dados relativos à energia de ligação e das energias de ionização expostas 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.

$Li_2(g)$	=	$2Li(g)$	$\Delta H = 25$ kcal
$F_2(g)$	=	$2F(g)$	$\Delta H = 36$ kcal
$Br_2(g)$	=	$2Br(g)$	$\Delta H = 45,5$ kcal
$LiF(g)$	=	$Li(g) + F(g)$	$\Delta H = 137$ kcal
$LiBr(g)$	=	$Li(g) + Br(g)$	$\Delta H = 101$ kcal

Resposta

É dado ao estudante oportunidade para calcular os valores para um dos compostos da Tabela 16-III (LiF) e para outro que não consta da mesma (LiBr).

$$E_1(\text{F}) - E_1(\text{Li}) = 401,5 - 124,3 = 277,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H(\text{LiF}) - \frac{1}{2} [\Delta H(\text{Li}_2) + \Delta H(\text{F}_2)] = 137 - \frac{1}{2}(25 + 36) \\ = 137 - 30,5 = 106,5 \text{ kcal}$$

$$E_1(\text{Br}) - E_1(\text{Li}) = 273 - 124 = 149 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H(\text{LiBr}) - \frac{1}{2} [\Delta H(\text{Li}_2) + \Delta H(\text{Br}_2)] = 101 - \frac{1}{2}(25 + 45,5) \\ = 101 - 35 = 66 \text{ kcal}$$

Pr. 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 $\text{H}(\text{g})$ contêm mais energia do que 2 gramas de $\text{H}_2(\text{g})$.
 (c) Pêso por pêso, $\text{H}(\text{g})$ seria um combustível melhor do que $\text{H}_2(\text{g})$.
 (d) O espectro de $\text{H}_2(\text{g})$ é o mesmo que o de $\text{H}(\text{g})$.

Resposta

- (a) Verdadeira. Como ΔH é definido $H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$ e é positivo, $H(\text{produtos}) > H(\text{reagentes})$. Para obter esta condição, deve ser adicionado calor ao sistema — isto é, a reação é endotérmica.
 (b) Verdadeira. Visto ter sido adicionado calor ao sistema, a conservação de energia exige esta resposta. A energia adicionada rompe ligações no $\text{H}_2(\text{g})$, dando $2\text{H}(\text{g})$.
 (c) Verdadeira. A fim de agir como combustível, o hidrogênio deve combinar-se com alguma coisa. Como H_2 não possui capacidade de formar ligações, é necessário que sua molécula seja rompida e isso consome energia. Assim, $2\text{H}(\text{g})$ é melhor combustível do que $\text{H}_2(\text{g})$.
 (d) Falsa. Todos os níveis energéticos do H_2 e do H diferem entre si.

Pr. 2. Quais são as espécies moleculares presentes no neônio, argônio, criptônio e xenônio gasoso? Explique.

Resposta

Ne, Ar, Kr e Xe são gases inertes, razão pela qual essas espécies gasosas são constituídas de átomos isolados. Isto é consequência de seus orbitais de valência estarem completamente preenchidos, não tendo portanto capacidade de ligação.

Pr. 3. Determine o número de forças atrativas e o número de forças repulsivas no LiH.

Resposta

Uma tabulação das forças:

Repulsões entre elétrons	6
Repulsões entre núcleos	1
Atrações entre núcleo Li e elétrons	4
Atrações entre núcleo H e elétrons	4

Existem 7 termos repulsivos e 8 atrativos. Ao discutir este assunto é interessante desenhar no quadro-negro uma figura do tipo da 16-4 (pág. 365 do Livro-Texto), usando giz de cores diferentes para representar os vários tipos de interações. Mostre que dois dos elétrons estão próximos ao núcleo de lítio, ocupando o orbital $1s$ desse átomo.

Pr. 4. Que condição de energia deve existir para formar-se ligação química entre dois átomos que se aproximam?

Resposta

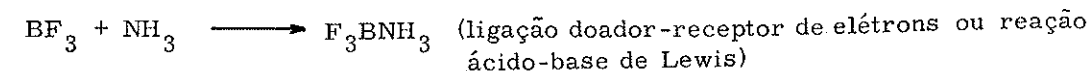
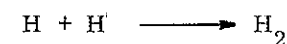
A energia deve ser mais baixa quando os átomos estão próximos do que quando afastados.

Pr. 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?

Resposta

- (a) Deve haver elétrons de valência disponíveis em pelo menos um dos átomos.
 (b) Deve haver orbitais de valência vagos ou parcialmente ocupados em pelo menos um dos átomos.

Já é suficiente responder apenas a parte sublinhada, mas as sentenças completas dizem muito mais. Por exemplo, a resposta completa abrange todas as ligações abaixo.

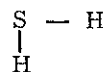


Pr. 6. Dê a representação orbital e também a eletrônica por pontos para a ligação nestas moléculas: Cl_2 , HCl , Cl_2O .

Pr. 13. Considerando os compostos correspondentes de oxigênio, dê a forma das moléculas H_2S e H_2S_2 . Que orbitais de ligação são usados?

Resposta

(a) H_2S deve ser assemelhar a H_2O . Tem a mesma quantidade relativa de hidrogênio e o enxofre possui o mesmo número de elétrons de valência do oxigênio. A ligação em torno do enxofre deve ser p^2 , resultando uma molécula angular.



Nota: O ângulo HSH é menor do que o HOH ($92,2^\circ$ e $104,5^\circ$, respectivamente).

Pr. 14. Prediga a fórmula e a forma molecular de um hidreto de fósforo.

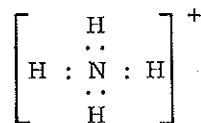
Resposta

Na tabela periódica o fósforo está na coluna do nitrogênio. Os elétrons mais externos são $2p^3$ para o nitrogênio e $3p^3$ para o fósforo e os respectivos hidretos são NH_3 e PH_3 . A ligação é p^3 e assim a estrutura é piramidal.

Pr. 15. Desenhe uma representação eletrônica por pontos para o íon NH_4^+ . Que forma este íon terá?

Resposta

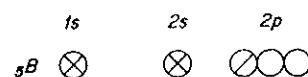
A ocupação orbital esperada para o nitrogênio indica um átomo trivalente. Contudo, o orbital $2s$ tem aproximadamente a mesma energia de $2p$ e pode ser utilizado na ligação com um átomo de hidrogênio que esteja deficiente em seus elétrons. Os 4 átomos de hidrogênio são supostos estarem igualmente ligados e com isso os orbitais de ligação devem ser equivalentes e do tipo sp^3 . Isto leva a uma geometria tetraédrica.



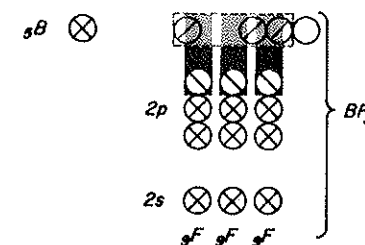
Pr. 16. Prediga o tipo de ligação e a forma do íon BF_4^- .

Resposta

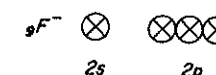
O tipo de ligação pode ser revelado através dos orbitais disponíveis, que são:



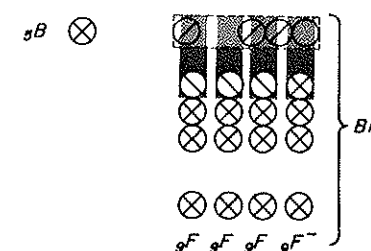
Podemos primeiramente representar BF_3 .



Em seguida, considerando a representação de um íon F^- ,



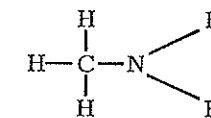
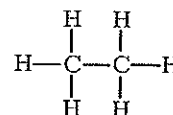
este pode se ligar pelo compartilhamento de um par de elétrons com o orbital $2p$ do boro. A ligação resultante é do tipo sp^3 , de geometria tetraédrica.



Pr. 17. Considere os dois compostos CH_3CH_3 (etano) e CH_3NH_2 (metilamina). Por que CH_3NH_2 tem um dipolo elétrico enquanto que o CH_3CH_3 não?

Resposta

As fórmulas estruturais são



A simetria do etano ocasiona um cancelamento total de todos os dipolos de ligação. Na metilamina, contudo, isso não acontece pois C e N têm cargas nucleares diferentes. Dessa maneira, CH_3NH_2 é polar (μ entre 1,2 e 1,3 Debyes). Provavelmente será necessário ajudar o estudante a responder esta questão. Faça-o consultar a Figura 18-1 do Livro-Texto).

Pr. 18. Considere a série seguinte: CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 . Em

qual caso (ou casos) as moléculas terão dipolos elétricos? Baseie sua resposta na consideração dos orbitais de ligação do carbono, na forma das moléculas e na simetria resultante.

Resposta

Visto que estão participando átomos com diferentes energias de ligação, pode-se esperar algum caráter iônico. Acontece que tais dipolos somente resultam se houver uma geometria apropriada. A orientação tetraédrica das ligações do carbono permite uma geometria na qual os dipolos não se cancelam, a menos que os quatro ligantes sejam iguais. É o caso de CH_4 e CCl_4 . As outras moléculas gasosas têm os seguintes momentos dipolares.

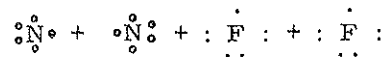
CH_3Cl	clorometano	1,8 Debye
CH_2Cl_2	diclorometano	1,6 Debye
CHCl_3	clorofórmio	1,0 Debye

Os modelos de bolas e varetas são bastantes úteis para mostrar que os dipolos elétricos de duas ligações C — Cl não se cancelam.

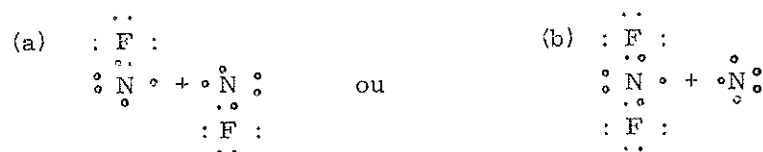
Pr. 19. Prediga a estrutura do composto N_2F_2 a partir da representação eletrônica por pontos dos átomos e da molécula.

Resposta

A estrutura pode ser conseguida por meio de uma sucessão de desenhos. Os átomos são:



Cada átomo de flúor pode formar apenas uma ligação, mas há dois arranjos possíveis.



Esses agrupamentos podem se combinar dando

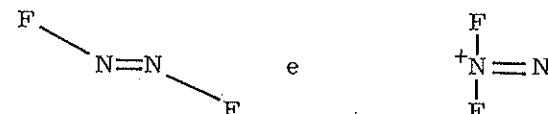


O arranjo (c) pode satisfazer sua capacidade de ligação formando uma dupla ligação e é favorecido em relação a (d), pois este requer uma separação de car-

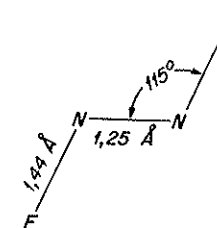
gas:



As estruturas correspondentes são



Ambos foram propostos, mas os atuais resultados experimentais estão a favor de (c), que tem as seguintes dimensões moleculares:



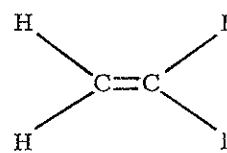
Pr. 20. Quais dos isômeros do dicloroetileno expostos na Figura 16-18 serão moléculas polares?

Resposta

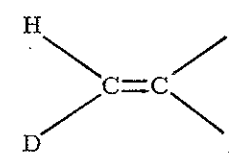
O cloro tem maior tendência em adquirir elétrons do que o hidrogênio ou o carbono (conforme sugerido por suas energias de ionização, tomando o valor empírico 200 kcal para H). Conseqüentemente cada ligação C — Cl deve ter um dipolo. As simetrias de (59) e (60) ocasionam uma adição desses dipolos, paralelo à ligação C — C em (59) e perpendicular a ela em (60). Esses dois isômeros são polares. Em (61), a simetria leva a um cancelamento exato dos dipolos de ligação, dando um dipolo elétrico zero.

Pr. 21. Desenhe as fórmulas estruturais de todos os isômeros do etileno (C_2H_4) quando se substitui dois átomos de hidrogênio por átomos de deutério. Assinale os isômeros cis e trans.

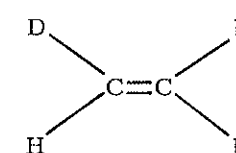
Resposta



1,1-d₂ - etileno



1,2-d₂ - etileno (trans)

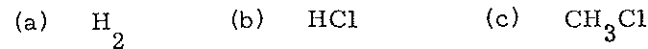


1,2-d₂ - etileno (cis)

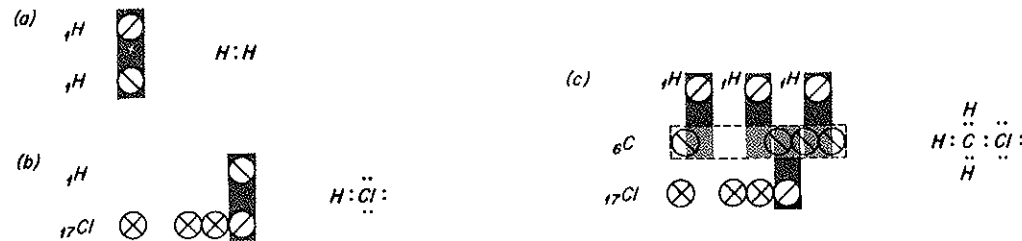
SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

1. Desenhe os orbitais e as representações eletrônicas por pontos de cada uma das seguintes substâncias moleculares:

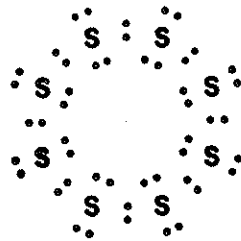


Resposta



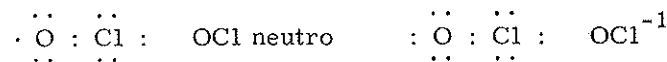
2. Desenhe e representação eletrônica por pontos de uma molécula de enxôfre, S_8 , utilizando a forma em anel (veja Capítulo 20, pág. 497).

Resposta



3. Mostre, através da representação eletrônica por pontos, as configurações de OCl neutro e do íon OCl^{-1} . Qual é mais reativo? Por que?

Resposta



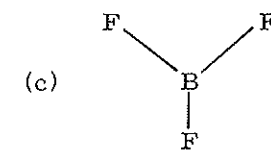
OCl neutro é mais reativo pelo fato de ter um orbital vazio. Algum aluno poderá perguntar se existe o composto $Cl-O-O-Cl$. Embora sua existência seja formalmente prevista mediante o compartilhamento de elétrons desemparelhados de dois agrupamentos OCl, o composto Cl_2O_2 não é estável.

4. Escreva fórmulas estruturais para cada um dos compostos seguintes, e faça previsões sobre a forma das moléculas (linear, piramidal, etc). (Refere-se à tabela 16-IV, pág. 381.)

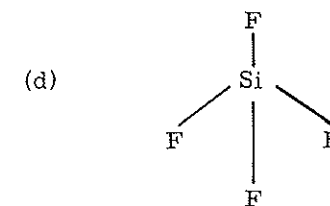
- (a) HCl
(b) $BeCl_2$
(c) BF_3
(d) SiF_4
(e) AsH_3
(f) H_2S

Resposta

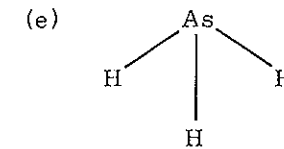
- (a) H — Cl diatômica ou linear
(b) Cl — Be — Cl linear



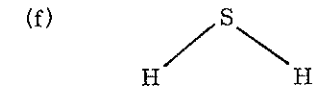
trigonal plana



tetraédrica



piramidal



angular

5. Com base na simetria molecular, quais dos compostos da questão 4 teria um dipolo elétrico?

Resposta: (a) HCl; (e) AsH_3 ; (f) H_2S .

6. Considere as configurações eletrônicas por pontos para o etano, C_2H_6 , e etileno, C_2H_4 . Qual das duas estruturas deve reagir mais prontamente com $Cl_2(g)$?

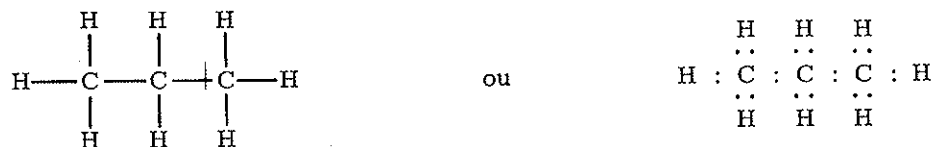
Resposta

Etileno, visto poder facilmente compartilhar elétrons com o cloro, formando $C_2H_4Cl_2$.

7. Propano, C_3H_8 , tem uma cadeia com três carbonos. Desenhe sua fórmula estrutural, usando tanto pares de elétrons como traços para representar as

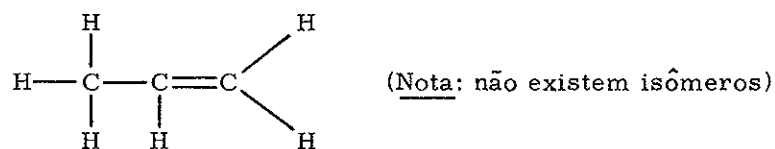
ligações covalentes.

Resposta



8. Propileno, C_3H_6 , tem uma cadeia com três carbonos, existindo uma dupla ligação entre dois carbonos adjacentes. Desenhe sua fórmula estrutural, utilizando traços para representar as ligações covalentes.

Resposta



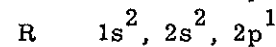
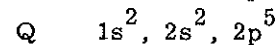
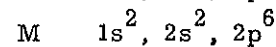
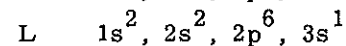
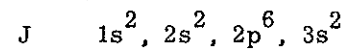
9. Quais das cinco combinações abaixo podem formar predominantemente (a) ligações covalentes? (b) Ligações iônicas?

- (1) potássio-cloro
- (2) oxigênio-oxigênio
- (3) hidrogênio-carbono
- (4) cézio-flúor
- (5) cloro-flúor

Resposta: (a) 2, 3, 5

(b) 1, 4

As questões 10 e 11 são respondidas utilizando as seguintes configurações de átomos neutros:



10. Escreva a fórmula empírica para as substâncias estáveis que contêm os elementos.

- (1) L e Q
- (2) Q e R
- (3) J e Q
- (4) M somente
- (5) Q somente

Resposta

- (1) LQ
- (2) RQ₃
- (3) JQ₂
- (4) M
- (5) Q₂

11. Qual será a forma da molécula correspondente ao item (2) da questão anterior? Terá ela um dipolo elétrico?

Resposta: Trigonal plana. Não.

12. Em que se constitui a ligação química em uma molécula de hidrogênio? O que causa sua formação?

Resposta

A ligação química na molécula de hidrogênio é o compartilhamento de um par de elétrons entre dois prótons. A ligação se forma porque cada um dos dois elétrons é simultaneamente atraído a dois prótons. Este arranjo é energeticamente mais estável do que os dois átomos separados, onde cada elétron é atraído a um próton somente.

CAPÍTULO 17A LIGAÇÃO NOS SÓLIDOS E LÍQUIDOSOBJETIVO

Os princípios básicos que explicam a ligação entre os átomos de moléculas gasosas são neste capítulo aplicados a situações mais complexas, representadas pelas fases condensadas. É inicialmente considerada a situação mais simples, isto é, aquela em que os átomos são todos idênticos. Nosso objetivo é mostrar como as noções de ocupação de orbitais de valência, energia de ionização e compartilhamento de elétrons pelos núcleos podem ser utilizadas para fornecer uma representação coerente dos sólidos moleculares, sólidos de ligações covalentes e metais. Vem em seguida uma etapa mais complexa — fases condensadas dos compostos — onde podem ocorrer separações assimétricas das cargas. Os princípios apresentados no Capítulo 16 são suficientes para as considerações sobre situações novas, não encontradas nos elementos puros — por exemplo, sólidos moleculares, ligas metálicas, sólidos iônicos e sólidos com ligações de hidrogênio. A finalidade principal deste capítulo é proporcionar ao estudante condições para compreender as propriedades de vários tipos de fases condensadas e prever o comportamento de uma dada substância.

RESUMOOS ELEMENTOS (17-1)

1. São discutidas as forças de van der Waals referentes às fases condensadas dos gases inertes e moléculas homonucleares dos elementos situados à direita na tabela periódica (17-1.1).
2. A ligação covalente é utilizada para explicar as propriedades de sólidos de ligações covalentes, como por exemplo o diamante (17-1.2).
3. A ligação metálica é tratada em termos de orbitais de valência vagos e baixas energias de ionização. São explicadas as propriedades dos metais e sua localização na tabela periódica (17-1.3).

COMPOSTOS (17-2)

4. São consideradas as forças de van der Waals entre moléculas com distribuições simétricas de cargas (sem dipolo molecular). O número de elétrons, tamanho e formato das moléculas são examinados como fatores que influenciam os pontos de fusão e de ebulição (17-2.1).
5. São citados os silicatos como exemplos de sólidos de ligações covalentes, formados através de ligações covalentes (17-2.2).
6. As ligas metálicas são tratadas brevemente, dando-se atenção à condutibilidade elétrica, dureza e tenacidade (17-2.3) (tipo reduzido).
7. São tratados os sólidos iônicos (17-2.4).
8. As interações entre moléculas polares são discutidas e utilizadas para mostrar porque os químicos estão interessados em tipos de ligações (17-2.5).
9. É explorada a ligação de hidrogênio, considerando-se tanto as inter como as intramoleculares, seu significado e a energia relacionada (17-2.6).

CONCEITOS NOVOS

1. Moléculas neutras, não polares (e átomos de gases inertes) atraem-se fracamente. As forças são chamadas de van der Waals.
2. A ligação covalente é responsável pela estrutura e propriedades de certos sólidos.
3. Átomos com baixa energia de ionização e orbitais vagos formam os metais.
4. Compostos que contêm átomos de energias de ionização bem diferentes usualmente formam sólidos iônicos.
5. Átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio, nitrogênio ou flúor, podem interagir fortemente com outros átomos e essa interação é chamada ligação de hidrogênio (ponte de hidrogênio).

DESENVOLVIMENTOINTRODUÇÃO

A extrema diferença existente entre as propriedades das fases condensadas do lítio, flúor e fluoreto de lítio orienta as considerações sobre os tipos de ligações encontradas nas fases condensadas. Saliente que os mesmos princípios desenvolvidos nos Capítulos 15 (energia de ionização) e 16 (ocupação de orbitais de valência, compartilhamento de elétrons e separação de carga) irão fornecer a base para a compreensão desses sistemas. Note que este capítulo focaliza fundamentalmente as propriedades dos sólidos. Os líquidos são muito mais complexos.

OS ELEMENTOS (17-1)

Em primeiro lugar são considerados os elementos puros. É a situação mais simples, visto não ocorrerem dipolos, pois todos os átomos são idênticos. Foram encontrados três tipos de ligações entre os elementos: forças de van der Waals (originando os sólidos moleculares), ligações covalentes (originando os sólidos moleculares e os de ligações covalentes) e ligação metálica (originando os metais).

Fôrças de van der Waals (17-1.1)

Os halogênios, oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo formam moléculas cujas capacidades de ligações estão satisfeitas. Na ausência de uma capacidade adicional, espera-se que moléculas do tipo F_2 , N_2 , P_4 e S_8 comportem-se como átomos de gases inertes. As forças intermoleculares são fracas — muito mais fracas do que aquelas que mantêm unidos os átomos na molécula — e são chamadas forças de van der Waals.

A fim de explorarmos essas forças, consideremos a interação entre duas moléculas de enxofre (veja Fig. 20-3 do Livro-Texto). Chamemo-las M_1 e M_2 . À medida em que M_1 se aproxima de M_2 , os elétrons vinculados ao núcleo de M_1 ficam simultaneamente atraídos ao núcleo de M_2 . É semelhante ao caso esquematizado para o hélio (Fig. 16-3 do Livro-Texto). Os elétrons de M_1 , não podem ocupar os orbitais de valência dos átomos de M_2 , pois já há um par de elétrons em cada um; o mesmo vale para os elétrons de M_2 e núcleos de M_1 . Como as duas moléculas não podem se aproximar muito, as atrações são bem mais fracas do que as existentes quando os elétrons ocupam simultaneamente os orbitais de valência de dois

Tarefa anterior à aula	Aula	Trabalho de classe	Ex.	Fáceis	Problemas Médios	Difíceis	Tópicos
S 17-1/17-1.2 (págs. 389-392)	1	S 17-1/17-1.2	1	1			Ligações Covalentes e de van der Waals nos Sólidos
Exp. 27, Partes I-V	2	Exp. 27, Partes I-V					Empacotamento de Esferas de Tamanho Único
S 17-1.3 (págs. 392-395)	3	S 17-1.3			2-4	5	Metais e suas Propriedades
S 17-2/17-2.3 (págs. 395-400)	4	S 17-2/17-2.3	2		6-8		Sólidos Moleculares, Sólidos de Ligações Covalentes e Líquidos (tipo reduzido)
S 17-2.4 (págs. 400-401)	5	S 17-2.4			9-11		Sólidos Iônicos
Exp. 27, Partes VI, VII	6	Exp. 27, Partes VI, VII					Empacotamento de Esferas de Dois Tamanhos
S 17-2.5/17-2.6 (págs. 401-406)	7	S 17-2.5/17-2.6		12	13, 16	14, 15	Moléculas Polares, Ligações de Hidrogênio
	8	Filme: CRISTAIS E SUAS ESTRUTURAS*					Revisão: Exp. 27, Ligação nos Sólidos
	9	Testes sobre Cap. 14-17					

* Opcional, aqui ou no Capítulo 14. Veja o resumo na pág. 725.

átomos. Os elétrons de valência de M_1 podem ser compartilhados com M_2 somente através de orbitais extra-valência de M_2 (e vice versa).

Dessa maneira, é válida para as forças de van der Waals a mesma discussão relacionada à interação de dois átomos de hélio, considerada na seção 16-1.2. Note que esta é apenas uma das contribuições para as forças de van der Waals. Aparecem outras pela presença de dipolos moleculares.

Ligações Covalentes e Sólidos que as Contêm (17-1.2)

A ligação normal de um átomo de carbono origina uma orientação tetraédrica, como é o caso do metano. Não se espera uma alteração nesse arranjo quando os quatro átomos de hidrogênio do metano forem substituídos por quatro carbonos. O átomo central de carbono liga-se aos outros através do compartilhamento de elétrons (da mesma maneira que o fazem dois átomos de flúor no F_2) resultando quatro ligações covalentes normais. Acontece que os carbonos periféricos ainda têm capacidade de ligação residual e assim cada um deles deve ter também quatro vizinhos que, por sua vez, necessitam, cada um, outros três átomos de carbono, formando assim um agregado que pode continuar até o infinito, mantido por ligações covalentes normais.

Reafirme que a existência de sólidos de ligações covalentes requer apenas a aplicação repetida das noções introduzidas no Capítulo 16. A ocupação orbital, capacidade de ligação e distribuição angular das ligações determinam a estrutura molecular de moléculas diatômicas (como F_2) do mesmo modo que o fazem para moléculas octa-atômicas (como S_8) ou "moléculas infinitas", como um cristal de diamante.

Ligação Metálica (17-1.3)

As propriedades metálicas identificam uma nova situação de ligação. A existência de metais pode ser explicada de maneira bem simples, apenas baseada nos conceitos emitidos nos Capítulos 15 e 16. Nos metais, os elétrons estão compartilhados por átomos de energias de ionização muito baixas e orbitais de valência vagos.

Saliente que os elementos, em sua maioria, são metálicos e que propriedades comuns (condutibilidade elétrica, térmica, brilho, maleabilidade, ductibilidade, etc.) ditam uma explicação semelhante para todos, visto seus átomos serem caracterizados por baixas energias de ionização e orbitais de valência vazios. Um modelo natural corresponderia a núcleos positivos regularmente espaçados e que "cederam" seus elétrons de valência para um compartilhamento em comunidade. Os núcleos positivos estariam imersos num "mar de elétrons" de grande mobilidade e liberdade de movimento. Desde que apoiadas neste modelo, as propriedades características e suas tendências são prontamente explicadas.

Pelo fato dos átomos compartilharem seus elétrons móveis em vários orbitais de valência, verificamos que a direcionabilidade orbital não é significativa para a ligação metálica. Conseqüentemente, as estruturas cristalinas podem ser discutidas segundo o modo pelo qual os objetos esféricos podem ser empacotados. Os arranjos mais compactos são os mais comumente encontrados para os cristais metálicos. Seus modelos são explorados na Exp. 27, Partes I-V.

Exp. 27, A DISPOSIÇÃO DE ÁTOMOS E ÍONS NOS CRISTAIS, entra aqui. Veja pág. 718.

Parte I	Algumas Considerações Gerais sobre a Maneira de Reunir Esferas
Parte II	Modelo A - Empacotamento Hexagonal Compacto
Parte III	Modelo B - Empacotamento Cúbico Compacto ou Cúbico de Faces Centradas.
Parte IV	Comparação dos Empacotamentos Hexagonal Compacto e Cúbico Compacto.
Parte V	Modelo C - Empacotamento Cúbico de Corpo Centrado

COMPOSTOS (17-2)

A presença de dois ou mais tipos de átomos pode causar uma nova variação na direção das ligações. Pode ocorrer uma separação assimétrica de cargas, resultando em dipolos que causam interações adicionais mesmo em moléculas cujas capacidades de ligação estejam satisfeitas. No caso extremo da ligação iônica, onde um dos átomos contém orbitais de valência vazios, situam-se os sólidos iônicos.

Fôrças de van der Waals e Substâncias Moleculares (17-2.1)

O fato de poder ocorrer separações de cargas (dipolos de ligação) não significa que devam necessariamente ocorrer. A ligação C—H, por exemplo, envolve um dipolo elétrico muito pequeno. Mesmo em moléculas que apresentam substanciais dipolos de ligações, a simetria molecular pode causar cancelamentos, resultando em dipolo molecular zero. Moléculas de dipolo molecular zero atraem-se entre si através das fracas fôrças de van der Waals que são também as responsáveis pela liquefação e solidificação dos gases inertes e das moléculas F₂, Cl₂, P₄ e S₈. Encontramos assim uma explicação para as propriedades de compostos moleculares de tipo de CF₄, CH₄, CCl₄, C₂Cl₆, BF₃, CO₂, etc.. Como as fôrças entre essas moléculas são bem fracas, muitas de suas propriedades permanecem virtualmente inalteradas quando passam do estado gasoso para o líquido ou o sólido. São por isso chamados sólidos moleculares.

Há maior variedade de formas e tamanhos moleculares entre os compostos moleculares do que entre os elementos. O Livro-Texto tece considerações sobre o meio pelo qual as propriedades se relacionam com o número de elétrons (nos átomos periféricos), com o tamanho e com a forma molecular.

Ligações Covalentes e Compostos Sólidos que as Contêm (17-2.2)

A mesma discussão feita para os sólidos de ligações covalentes formados por elementos é também válida para os compostos, embora aqui se encontre maior variedade. Os silicatos fornecem um excelente exemplo; primeiro, porque são abundantes e, segundo, porque os arranjos covalentes são distintamente responsáveis pela interessante variação das propriedades macroscópicas encontradas nesses minerais.

Ligas Metálicas (17-2.3) (tipo reduzido)

Não é necessário introduzir novos princípios para discutir as ligas

metálicas. A facilidade com que se formam é prontamente explicada pelo modelo que adotamos. Como a ligação entre os vizinhos é difusa — processando-se através do "mar de elétrons" de alta mobilidade — certas impurezas podem substituir átomos originais sem causar sérios distúrbios às ligações do cristal. Se entretanto os átomos das impurezas formarem ligações rígidas e localizadas (como o faz o carbono, por exemplo) as propriedades metálicas ficam um tanto sacrificadas. Podemos, então, através da formação das ligas, controlar certas propriedades metálicas tais como condutibilidade elétrica, tenacidade, dureza, brilho, ponto de fusão, etc. O aço, que constitui o exemplo mais importante, é abordado novamente na Seção 22-3.6 do Livro-Texto.

Sólidos Iônicos (17-2.4)

Quando na formação de um composto entram dois elementos de energias de ionização extremamente diferentes, há uma tendência para uma grande separação de cargas (ligação iônica) e os orbitais de valência do átomo metálico, estando vagos, procuram atribuir um caráter não direcional à ligação (como nos metais). Surgem cristais formados por uma seqüência de íons positivos e negativos interligados e seu empacotamento é mais complexo do que o metálico principalmente devido a dois novos fatores: os dois tipos de íons podem ter tamanhos diferentes e devem estar situados de tal forma a evitar que seus vizinhos mais próximos tenham a mesma carga elétrica. Mais uma vez o empacotamento de esferas explica facilmente as estruturas cristalinas observadas, cuidando-se que seja dada atenção ao tamanho e à carga.

Exp. 27, A DISPOSIÇÃO DE ÁTOMOS E ÍONS NOS CRISTAIS,
entra aqui. Veja pág. 718.

Parte VI O Retículo Cristalino do Cloreto de Sódio

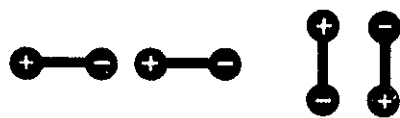
Parte VII O Retículo Cristalino do Sulfeto de Zinco (Wurtzita)

O arranjo alternado de íons positivos e negativos origina cristais com propriedades bem distintas. Não apresentam a condutibilidade elétrica dos metais visto os elétrons de valência ficarem altamente localizados nas proximidades dos íons carregados negativamente. De um modo geral, as ligações iônicas são fortes (veja a discussão dada à pág. 684) e pelo fato de encadearem o cristal todo, os sólidos iônicos apresentam altos pontos de fusão, são duros e quebradiços.

Efeitos Devidos à Separação de Cargas (17-2.5)

Relativamente são poucas as moléculas que possuem uma simetria tal que conduza a um dipolo molecular zero. O dipolo molecular faz com que haja forte interação entre as moléculas, orientando-as no sentido de adquirirem um arranjo de menor energia. A tendência à máxima desordem se opõe a esta ordenação. Se o abaixamento de energia for suficiente para compensar a perda de desordem, resul-

tará um arranjo ordenado. Os arranjos



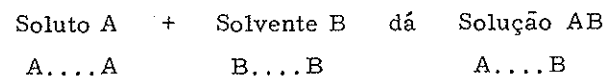
possuem menos energia que



Não há dúvida de que a polaridade influi na solubilidade, embora não seja o único fator. Se considerado sozinho pode levar a afirmações errôneas, como por exemplo "semelhantes se dissolvem". Embora esta regra seja útil a uma pessoa de maior experiência não é adequada a principiantes, pois sua vivência limitada do assunto muitas vezes conflita com a regra que por si só é muito limitada.

Considere, por exemplo, quantas semelhanças há entre NaCl e AgCl e, no entanto, como suas solubilidades em água diferem! Por outro lado duas substâncias bem solúveis, açúcar e sal, são completamente diferentes. Em nenhuma das três — NaCl, AgCl ou açúcar — há alguma semelhança óbvia com o solvente água.

Para concluir, a regra é freqüentemente aplicada num círculo vicioso: coisas semelhantes são aquelas que se dissolvem no mesmo interper. Os dados experimentais que constam da Tabela 17-IV do Livro-Texto são interpretados segundo uma consideração mais geral, levando em conta a soma total dos efeitos de energia a desordem requeridos para romper as interações entre moléculas de dois compostos puros e formar as interações presentes na solução. Podemos mostrar isto em termos de uma reação geral.



As linhas pontilhadas representam as interações. São quatro as possibilidades, conforme se vê no esquema a seguir.

Soluto	Solvente	A...A	B...B	A...B
Não polar	não polar	fraca	fraca	fraca, não há grandes modificações para o soluto ou o solvente; a solubilidade pode ser alta.
Não polar	polar	fraca	forte	fraca, é difícil romper B...B; a solubilidade é provavelmente baixa.
Polar	não polar	forte	fraca	fraca, é difícil romper A...A; a solubilidade é provavelmente baixa.
Polar	polar	forte	forte	forte, não há grandes modificações para o soluto ou o solvente; a solubilidade pode ser alta.

Observe bem estes comentários cuidadosos sobre solubilidade. Isto se torna necessário porque fatores tais como variações de entropia e pontes de hidrogênio podem estar agindo em sentido oposto às interações apresentadas. Talvez um meio mais positivo para incluir as conclusões na tabela seja dizer que para o primeiro e o último exemplo as propriedades polares ligam-se a uma boa solubilidade. O inverso é verdadeiro para os exemplos 2 e 3. A solubilidade final encontrada corresponde à soma desta e de outras influências.

Efeitos surpreendentes dos dipolos moleculares aparecem nas propriedades dielétrica e solvente dos líquidos. A alta constante dielétrica da água é atribuída ao grande dipolo molecular desta molécula compacta. A consequência mais importante é a dissolução de substâncias como NaCl e HCl formando íons. A grande estabilidade dos sólidos iônicos é visualizada pelos seus pontos de fusão caracteristicamente altos, embora o NaCl, por exemplo, se dissolva facilmente em água e seus íons aquosos sejam extremamente estáveis. Explica-se esse comportamento pelas interações atrativas entre os dipolos moleculares da água e as cargas iônicas. A distribuição das moléculas H₂O em torno de um íon positivo pode ser representada em termos de dipolos, conforme ilustração no Livro-Texto, pág. 403.

A discussão simplificada sobre energia e desordem, dada à pág. 402 do Livro-Texto tem por objetivo auxiliar o estudante a compreender alguns de seus resultados experimentais obtidos anteriormente (Exp. 12). Para a maior parte dos sólidos solúveis em água, os vários processos quase que se compensam, notando-se apenas um pequeno efeito. Quando os gases se dissolvem em líquidos há uma grande diminuição da desordem na solução. Deve-se acrescentar que esse efeito aumenta com o aumento da temperatura e conseqüentemente a solubilidade de quase todos os gases diminui à medida em que a mistura é aquecida. (Existem raros exemplos que não seguem essa tendência. Hidrogênio dissolve-se mais em xileno quando a temperatura é aumentada.) O efeito observado é sempre a soma de dois ou mais processos.

Pontes de Hidrogênio (17-2.6)

A formação de pontes de hidrogênio pode ser atribuída aos efeitos dos dipolos moleculares. Isto é substanciado pelo fato de ocorrerem as mais fortes pontes de hidrogênio quando este átomo está ligado a outro de alta energia de ionização, como oxigênio ou flúor. Acrescente-se ainda que há uma característica única sobre esse efeito e que provavelmente esteja associada ao tamanho relativamente pequeno do átomo de hidrogênio. Há alguma evidência sobre um comportamento semelhante do lítio, embora, de um modo geral, os efeitos das pontes de hidrogênio distingam bem essas interações de outras.

Energeticamente, as interações das ligações de hidrogênio (pontes) são intermediárias entre as ligações químicas normais (usualmente maiores de 50 kcal/mol) e as fracas interações de van der Waals (usualmente menores de 1 kcal/mol). As magnitudes das ligações de hidrogênio (3-7 kcal/mol) são as responsáveis pela importância especial que têm. São suficientemente fortes para dominarem as interações normais dos solventes, embora sejam suficientemente fracas para desafiar a estabilidade molecular. Muitas propriedades dos sistemas que envolvem pontes de hidrogênio podem ser compreendidas em termos destas energias relativas. Os exemplos mais dramáticos e importantes são encontrados em sistemas bioquímicos, onde as pontes de hidrogênio desempenham um papel crucial na fixação da configuração molecular, assunto abordado na Seção 24-3.3.

Filme, CRISTAIS E SUAS ESTRUTURAS, entra aqui. Veja pág. 725.

EXPERIÊNCIA 27 - A DISPOSIÇÃO DE ÁTOMOS E ÍONS NOS CRISTAIS

OBJETIVO. Estudar as possibilidades de empacotamento de esferas e relacionar esses arranjos às estruturas cristalinas usualmente encontradas em metais e em sólidos iônicos.

DISCUSSÃO PRELIMINAR. Nenhuma. Veja a Sugestão para o trabalho de laboratório, dada abaixo.

OCASIÃO OPORTUNA. As Partes I-V se enquadram bem com a discussão sobre metais e deve ser dada junto com a Seq. 17-1.3. As Partes VI e VII relacionam-se às estruturas dos sólidos iônicos e devem acompanhar a Seq. 17-2.4.

EQUIPAMENTO NECESSÁRIO (PARA GRUPO DE DOIS OU QUATRO ESTUDANTES)

uma caixa contendo as seguintes	13 de 3 cm
quantidades de esferas de isopor:	13 de 4,5 cm*
36 de diâmetro 6 cm	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 de diâmetro x e mais 13 de diâmetro $\frac{3}{4}x$.

TEMPO NECESSÁRIO. Partes I-V: $\frac{2}{3}$ do período. Partes VI e VII: $\frac{1}{2}$ período.

SUGESTÃO PARA O TRABALHO DE LABORATÓRIO. Alguns estudantes captam facilmente essas noções embora muitos outros as achem difíceis. Planeje de tal modo a poder dar mais atenção a estes. A divisão da experiência em duas etapas, além de proporcionar uma melhor correspondência com o Livro-Texto, permite que o aluno reveja o empacotamento de esferas de mesmo tamanho após ter mais noções sobre a estrutura dos sólidos e antes que prossiga no estudo dos sólidos iônicos.

DISCUSSÃO

PARTES I-IV (As perguntas incluídas no Procedimento estão respondidas abaixo)

Deve ser dada ênfase à idéia de que "o empacotamento mais compacto" é aquele em que as esferas de tamanho uniforme ocupam o menor volume, trazendo os átomos tão juntos quanto o permitido pelas interações repulsivas, responsáveis pelo tamanho do átomo. Na Parte I o estudante verifica que, no plano, o arranjo mais compacto de esferas de mesmo tamanho atribui seis vizinhos mais próximos a uma esfera, não importando quão grandes são. Em II, o empacotamento é estendido a três dimensões através do sistema hexagonal compacto. As Partes III e IV relacionam-se ao sistema cúbico compacto, que é revelado em III e comparado ao hexagonal em IV. Ressalte que de ambos resultam doze vizinhos mais próximos.

PARTE V

O empacotamento cúbico de corpo centrado não representa o arranjo mais compacto. Cada átomo tem apenas oito vizinhos e a densidade é mais baixa que a dos dois outros.

PARTES VI e VII

São comparados dois retículos iônicos comuns. Saliente que são encontrados em muitos cristais. Todos os haletos alcalinos possuem retículos do tipo NaCl, CsBr e CsI. O retículo da Wurtzita (ZnS) é encontrado em muitos cristais de composição AB, entre eles AlN, GaN, InN, BeO, ZnO, CdS, SiC, CdSe, MgTe e AgI.

RESPOSTAS ÀS PERGUNTAS PROPOSTAS NA SEÇÃO PROCEDIMENTO

PARTE I

- O número máximo de esferas que podem ser arrumadas em torno de outra de mesmo tamanho é seis. O número independe do tamanho das esferas, desde que sejam todas de mesmo tamanho.
- A esfera marcada tem doze vizinhas tocando-a. Como são todas de mesmo tamanho e estão mais próximas entre si do que qualquer outra que seja adicionada, são chamadas de vizinhos mais próximos. O número de vizinhos mais próximos é o número de coordenação.

PARTE II

- O número de coordenação é doze.

PARTE III

- O modelo é denominado cúbico de faces centradas porque a célula cúbica unitária tem uma esfera colocada no centro de cada face do cubo.

PARTE IV

- Não. O número de coordenação para os tipos mais compactos é doze. Não há diferença na densidade quando estão envolvidas esferas de mesma massa e tamanho.

Como a maioria dos metais possui arranjos compactos, a estrutura cristalina é fixada mais pela maior aproximação do que pelo caráter direcional das ligações químicas. Contudo, o fato de alguns metais serem encontrados no sistema cúbico e não no hexagonal e outros no hexagonal e não no cúbico, poderia ser interpretado pelo favorecimento de uma certa direcionalidade em favor de certo tipo de empacotamento. Talvez uma pequena direcionalidade seja o fator que determina qual das estruturas compactas é a mais estável. A diferença entre cúbico compacto e hexagonal pode ainda ser mais atribuída a interações entre a primeira e a terceira camadas de átomos do que aos vizinhos mais próximos.

PARTE V

- (b) Os metais alcalinos têm muitos orbitais de valência vagos mas poucos elétrons de valência. Presumivelmente a deficiência de elétrons de valência é responsável pelo fato desses metais serem mais estáveis com oito vizinhos mais próximos (como no cubo de corpo centrado) em vez de doze (como nas estruturas mais compactas).
- (c) α - ferrita (alfa-ferrita) tem número de coordenação 8.
 γ - ferrita (gama-ferrita) tem número de coordenação 12.
 δ - ferrita (delta-ferrita) tem número de coordenação 8.

O efeito do aumento de temperatura poderia ser o de excitar mais e mais elétrons a agirem como elétrons de valência. Em temperaturas mais baixas talvez haja uma carência desses elétrons, fazendo com que uma estrutura de número de coordenação oito seja mais estável. A medida em que aumenta o número de elétrons móveis a estrutura de número de coordenação doze passa a ser a mais estável. É difícil explicar a transição para a forma δ com o aumento da temperatura. Talvez a excitação térmica do retículo finalmente favoreça um empacotamento menos denso, dando a cada átomo maior espaço para vibrar. Foi pedido ao estudante que "sugerisse" uma razão, assim não se deve esperar detalhes. A resposta real é ainda desconhecida.

PARTE VI

- (c) Existem seis íons Cl^- circundando cada Na^+ e seis Na^+ circundando um Cl^- . Para ambos o número de coordenação é seis. O número de coordenação para os sólidos iônicos é determinado da mesma maneira que para as estruturas metálicas, isto é, contando os vizinhos mais próximos. Nos sólidos iônicos os vizinhos mais próximos têm carga oposta à do átomo central.
- (d) $0,95 \text{ \AA} / 1,81 \text{ \AA} = 1/1,91 = 0,525$
 A estabilidade deste tipo de empacotamento pode ser atribuída à proximidade de íons de carga oposta.

PARTE VII

- (c) O número de coordenação para Zn^{+2} é quatro.
 (d) $0,70/1,90 = 1/2,71 = 0,368$

PERGUNTAS E RESPOSTAS (NO FINAL DA EXPERIÊNCIA)

1. Faça uma breve descrição de cada tipo de empacotamento de cristais metálicos estudados.

Resposta: A descrição do estudante deve abranger os empacotamentos hexagonal compacto, cúbico compacto e cúbico de corpo centrado.

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.

Resposta: As respostas já foram dadas. Veja págs. anteriores.

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 no outro. Qual deles é o mais denso? Qual tem maior número de ligações?

Resposta: No sistema cúbico de corpo centrado, cerca de dois terços do espaço é ocupado pelas esferas e no cúbico compacto, cerca de três quartos. O empacotamento cúbico compacto é o mais denso dos dois e 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?

Resposta: A razão entre os raios iônicos no NaCl é aproximadamente $1/2$ e o número de coordenação de cada íon é seis. No ZnS a relação dos raios é ao redor de $0,75/2$ e o número de coordenação do zinco é quatro. É possível portanto deduzir que os cristais cujos íons apresentam maior diferença entre seus raios tendem a ter números de coordenação menores. Ao contrário, quanto menor a diferença entre os raios, maior será o número de coordenação. Observe que nos cristais metálicos, onde os átomos possuem o mesmo raio, os números de coordenação mais comuns são oito e doze.

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.

Resposta: O cristal XY deveria ter ponto de fusão maior, pois as interações entre as cargas iônicas seriam mais fortes (por exemplo, NaCl , p.f = 801°C ; CaO , p.f = 2850°C).

É claro que nem todos os cristais $\text{X}^{+2} \text{Y}^{-2}$ têm a estrutura do NaCl (por exemplo, ZnS). As tabelas que dão as estruturas cristalinas poderão ser encontradas em handbooks, procurando no índice sob o título "Dados cristalográficos através de Raios -X". Alguns exemplos de cristais do tipo NaCl são MgO , MgS , CaO , SrO , SrS , BaO , BaS , MnO , FeO , PbS .

6. Suponha que você tem um cristal AB com o empacotamento de cloreto de sódio, com íons de mesma carga de Na^+ e Cl^- , isto é, A^+ e B^+ , mas com os raios proporcionalmente maiores. Teria AB ponto de fusão superior ou inferior

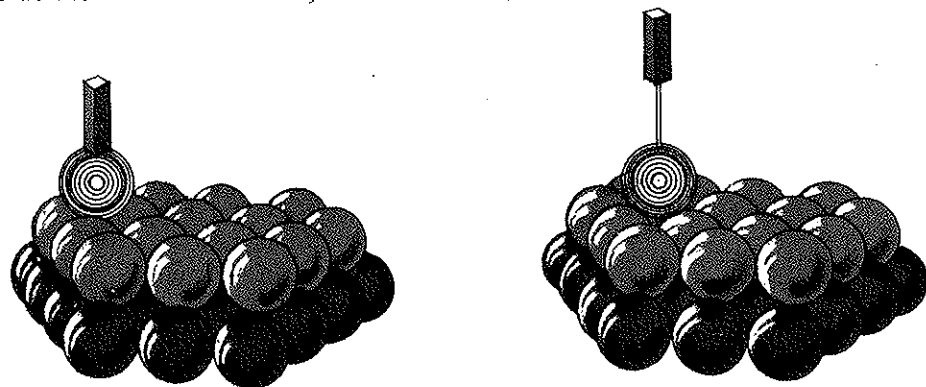
ferior ao do NaCl? Sugira dois cristais reais que satisfaçam a essas condições e verifique se seus pontos de fusão concordam com sua previsão.

Resposta: Quanto maiores os íons, mais afastadas estão as cargas e assim mais fraco será o cristal. Seria interessante comparar sais com a mesma relação iônica mas isto não é possível. A tendência é contudo percebida através do exame da tabela seguinte.

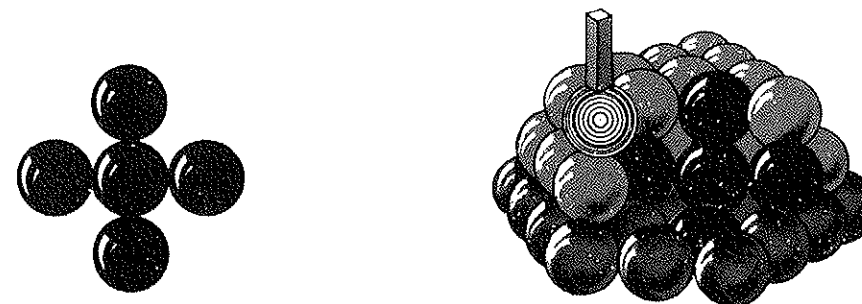
Sal	Raios (Å)		Raio de X^- Raio de M^+	p.f.
	M^+	X^-		
LiF	0,60	1,36	2,27	870°C
NaCl	0,95	1,81	1,91	801°C
KBr	1,33	1,95	1,47	730°C
KI	1,33	2,16	1,62	723°C

DISCUSSÃO POSTERIOR. A diferença entre os empacotamentos hexagonal e cúbico de faces centradas não é fácil de ser demonstrada, mas o seu trabalho pode ser facilitado com o que se segue. Cole sobre uma prancha 20 a 25 esferas azuis, obedecendo o arranjo hexagonal. Prepare uma segunda camada com 10 a 15 esferas pintadas de branco e uma terceira, de cor vermelha. Estas duas camadas devem ser desmontáveis. Finalmente você irá precisar de uma haste "medidora" de comprimento três vezes maior que o diâmetro das esferas e mais uns três centímetros, o suficiente para montar um cabo na extremidade. Introduza a haste num orifício feito ao longo do diâmetro de uma esfera.

Ao usar o conjunto, mostre primeiramente a camada inferior e então coloque sobre ela a segunda. Use a haste para mostrar que existem duas posições possíveis para a terceira camada. Em uma delas a haste tocará a base da prancha e a esfera móbil deslizará para cima, próxima ao cabo, evidenciando que a terceira camada está colocada sobre um buraco da camada do fundo. Este é um arranjo cúbico de faces centradas e é também denominado ABC porque as três camadas são diferentes. Na outra posição, a haste descerá somente até o topo da primeira camada e a bola móbil ficará abaixo do cabo, numa distância equivalente ao diâmetro de uma esfera. Nesta situação a terceira camada fica diretamente colocada sobre a primeira. Este arranjo é chamado hexagonal compacto e é designado por ABA. Existem apenas duas camadas diferentes de átomos. As ilustrações dadas a seguir indicam como usar o conjunto.



Você poderá também usá-lo para mostrar aos alunos como visualizar um lado do cubo de faces centradas (c. f. c.) na estrutura ABC. Para isto precisará um segmento da célula conforme mostrado em seguida, à esquerda.



Remova uma esfera da primeira camada (azul). O lado da célula unitária c.f.c. irá encaixar-se no lugar deixado pela bola azul removida, desde que inclinado num ângulo apropriado. Isto não será possível se as camadas estiverem ordenadas na seqüência ABAB... Frente a tal modelo, o arranjo torna-se evidente.

MATERIAL SUPLEMENTARArtigos

1. R. A. Lefever, "An Introduction to the electron theory of metals", J. Chem. Education, 30, 486 (1953)*. Um breve tratamento, adequado aos alunos mais interessados.
2. R. A. Lefever, "A summary of semiconductor and transistor theory", J. Chem. Education, 30, 554 (1953)*. Um breve tratamento, adequado aos alunos mais interessados.
3. T. R. P. Gibb e A. Winnermann, "Crystal geometry — application to salts", J. Chem. Education, 36, 46 (1959)*; 36, 160 (1959)*. Leitura indicada aos alunos mais interessados; inclui uma discussão sobre o ciclo de Haber-Born.
4. R. W. Taft e H. H. Sisler, "Hydrogen bonding and some observations on the elements of groups 4a, 5a, 6a and 7a", J. Chem Education, 24, 175 (1947)*. Leitura adequada aos alunos mais interessados; dá uma estimativa elementar do aspecto termodinâmico da formação das ligações de hidrogênio, incluindo a entropia.
5. G. H. Wannier, "The nature of solids", Scientific American, December 1952** (separata nº 249)***. Uma boa discussão não matemática para professores e alunos interessados. Faz uma distinção entre sólidos metálicos e semicondutores.
6. J. A. Campbell, "Some simple solid state models", J. Chem. Education, 34, 210 (1957)****. Leitura indicada como suplementação da Exp. 27.
7. L. N. Ferguson, "Hydrogen bonding and physical properties of substances", J. Chem. Education, 33, 267 (1956). Revisão qualitativa sobre os efeitos das pontes de hidrogênio. Recomendado aos alunos mais interessados.

Livros

1. M. J. Sienko e R. A. Plane, Química, Editora Nacional, São Paulo (1967-1968). O capítulo 8 contém uma discussão sobre sólidos, recomendada a alunos acima da média.
2. L. A. Hiller and R. H. Herber, Chemistry, Mc Graw-Hill, New York (1960). As discussões sobre sólidos e metais (Capítulos 6 e 9) são adequadas para os alunos acima da média.
3. W. J. Moore, Físico-Química, Editora da Universidade de São Paulo e Ao Livro Técnico S. A., 1968. Os capítulos 13 (Cristais) e 14 (Líquidos) são excelentes leituras suplementares para o professor.

* Incluído no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach", reimpresso do J. Chem. Education.

** Incluído no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach", reimpresso do Scientific American.

*** Pode ser encontrado em W. H. Freeman and Co., San Francisco. Ordene pelo número.

**** Incluído no "Selected Readings in General Chemistry", compilado por W.F. Kieffer e R. K. Fitzgerald, publicado pela Div. of Chem. Ed., ACS, Easton, Pennsylvania, reimpresso do J. Chem. Education.

4. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Nova York (1960). Os capítulos 11, 12 e 13, referentes respectivamente a Ligação Metálica, Pontes de Hidrogênio, Tamanhos dos Ions e Estrutura dos Cristais Iônicos constituem-se em leituras suplementares adequadas ao professor.
5. G. C. Pimentel e A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman, S. Francisco (1960). Dá um tratamento completo e não matemático sobre pontes de hidrogênio, recomendado a professores e alunos mais interessados.

Filmes

"Film Strip on Molecular Models", J. A. Campbell. Série da Enciclopédia Britânica (7 unidades), 1960.

"CRYSTALS AND THEIR STRUCTURES"

Um filme CHEM STUDY

Tempo de projeção: 22 minutos

Veja o resumo, pág. 586.

DISCUSSÃO DOS PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

INTRODUÇÃO

Vamos apresentar uma breve visão sistemática das interações que mantêm a matéria nas fases condensadas. É um tópico muito extenso, razão pela qual nosso tratamento não será completo; indicaremos os caminhos adequados para que se consiga explicar cada tipo de interação, mas não iremos muito longe.

O desenvolvimento da química fez com que se tornasse conveniente identificar os seguintes tipos de interações existentes em sólidos e em líquidos:

- (1) ligação covalente,
- (2) interações de van der Waals,
- (3) ligação metálica,
- (4) ligação iônica,
- (5) ligação de hidrogênio.

Essas interações são, em última análise, devidas ao movimento simultâneo de elétrons na proximidade de dois ou mais núcleos. Não obstante essa causa em comum, podem ser distinguidas pois as propriedades de um sistema são profundamente influenciadas pela ocupação orbital, energia de ionização e distribuição de cargas. Veremos como esses três fatores fornecem uma imagem coerente dos cinco tipos relacionados.

DISTINÇÃO ENTRE SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Antes de considerarmos em detalhes como os estados condensados da matéria se mantêm unidos, será útil fazer uma distinção entre sólidos e líquidos, tanto em escala macroscópica como microscópica. Macroscopicamente isso é fácil e familiar. Um sólido retém sua forma independentemente do recipiente, ao passo que o líquido procura adquirir — pelo menos o quanto seu volume permitir — a forma do volume confinante.

Em escala microscópica duas distinções podem ser consideradas. A primeira refere-se à mobilidade das partículas constituintes (átomos ou moléculas) e a segunda refere-se à ordem.

Nos sólidos, as partículas vizinhas mais próximas (átomos ou moléculas) tendem, durante um longo período de tempo, a se manterem em posições fixas relativas*. Nos líquidos, as partículas vizinhas mais próximas estão constantemente mudando. Um dado átomo (ou molécula) pode migrar de um local para outro, mas o número de vizinhos mais próximos permanece em média constante, isto devido à compensação migratória de outros átomos ou moléculas.

Uma outra maneira de diferenciar sólidos e líquidos em escala microscópica é considerar a ordem a longa distância ou arranjo espacial repetitivo. Essa ordenação não existe nos líquidos. É encontrada em certos tipos de sólidos chamados cristais, mas em outros, chamados vidros, não. Consideremos antes os cristais.

Um sólido cristalino pode ser descrito como um arranjo ordenado de

* A difusão dentro de um sólido é cerceada pela especificação arbitrária "um longo período de tempo". Para as nossas finalidades, isso significa que dentro dos intervalos em que trabalhamos (segundos, minutos, horas) podemos desprezar os movimentos de difusão.

unidades repetitivas. O cristal inteiro pode ser "construído" simplesmente especificando as posições de um pequeno número de átomos e algumas regras segundo as quais essa unidade é movida em incrementos regulares através do espaço. Este pequeno número de átomos é chamado célula unitária. Em alguns cristais as regras para a movimentação da célula unitária correspondem meramente a um deslizamento (translado) da mesma ao longo dos três eixos cartesianos. Em outros, os ângulos são diferentes de 90° . Para alguns há necessidade de transladar e girar a célula unitária. Mas em todos os casos ela é repetida novamente e novamente por toda a dimensão macroscópica do cristal. Um sólido cristalino corresponde a um arranjo atômico com este tipo de ordem a longa distância. Ao contrário, isto falta no vidro, pois se enquadra no critério macroscópico dos sólidos (mantém sua forma) e no critério de difusão (embora esta seja praticamente desprezível. Contudo os arranjos espaciais são desordenados, como ocorre nos líquidos. Pode-se assim defini-lo como um caso limite de um líquido de viscosidade bem alta. A viscosidade da glicerina, por exemplo, aumenta com o abaixamento da temperatura, mas é difícil fixar a temperatura na qual pode ser considerada um vidro e de fato isso é arbitrário. Em última análise, classificar o vidro como um "sólido sem uma ordem a longa distância" ou um "líquido com viscosidade extremamente alta" é uma questão de conveniência e não precisamos portanto nos deter nisso. Doravante ignoraremos o estado vítreo e interpretaremos o sólido como sendo uma fase condensada da matéria que possui uma ordem a longa distância e o líquido como uma fase condensada da matéria sem uma ordem a longa distância.

LIGAÇÃO COVALENTE NOS SÓLIDOS DE LIGAÇÕES COVALENTES

O fato de um sólido covalentemente ligado ser chamado molécula ou sólido de ligações covalentes é apenas um caso de semântica, ditado pela conveniência. Em termos de energia e orientação da ligação, as interações que mantêm os átomos de carbono num cristal de diamante são aparentemente as mesmas que mantêm os quatro átomos de carbono ligados a um carbono central num hidrocarboneto altamente ramificado como $C(CH_3)_4$, neopentano. A exigência de que uma molécula contenha apenas um número limitado de átomos é puramente convencional (facilmente abandonada quando desejada, como acontece na discussão das assim chamadas macro-moléculas, como as proteínas). O importante a salientar é que as noções já desenvolvidas para moléculas gasosas — a natureza das ligações químicas, seu número por átomo, seus arranjos espaciais — bastam para compreender a existência de sólidos de ligações covalentes.

INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

Os princípios que desenvolvemos para explicar a ligação química são-nos úteis para a procura da origem das interações de van der Waals existentes entre os átomos não unidos por uma ligação química. A explicação geral das ligações elucida que essas forças também devem provir da atração simultânea de elétrons próximos a dois núcleos. Contudo, cada orbital de valência pode acomodar apenas dois elétrons. Se estiverem completamente ocupados, os núcleos dos átomos não ligados permanecerão relativamente separados e as interações serão fracas. Em termos de orbitais, somente os extra-valência estarão acessíveis para o compartilhamento eletrônico e a ligação de um elétron em um orbital extra-valência é bastante fraca.

Podemos examinar melhor as interações de van der Waals, levando em conta essas considerações gerais que mostram porque átomos ou moléculas que

não possuem orbitais ligantes vazios podem ainda manifestar fracas atrações residuais. Analisaremos apenas dois tipos: interações de London e dipolo-dipolo.

Interação de London

Os átomos dos gases inertes assim como as moléculas simétricas (como as de metano) se mantêm unidos nas fases sólida e líquida por forças que foram explicadas por F. London. A teoria de London reconhece que a repulsão elétron-elétron entre dois átomos de hélio, por exemplo, pode ser diminuída desde que os movimentos dos elétrons se correlacionem de modo a mantê-los afastados. Os elétrons de um dos átomos aparentemente ficam tanto tempo quanto possível entre os dois núcleos, isto quando os elétrons de outro átomo estiverem em alguma outra região do espaço.

Matematicamente esta situação pode ser comparada à interação de dois dipolos. Pode-se imaginar que um dos elétrons e o núcleo do primeiro átomo constituam um "dipolo elétrico instantâneo", o mesmo acontecendo com o outro elétron e o núcleo do segundo átomo. Energeticamente estes dois dipolos procuram um alinhamento tal que favoreça a aproximação de cargas opostas. O resultado está ilustrado na Figura 17-1; os elétrons movimentam-se de preferência no sentido de arranjos energeticamente favoráveis, como em 1 e 2, discriminando contra 3 e 4, que são desfavoráveis. Em cada uma das representações a interação molecular dominante está indicada por linhas quebradas. O esquema de London permite uma formulação da média estatística da interação resultante. Sabe-se que é atrativa e que depende da distância internuclear pelo fator r^{-6} .

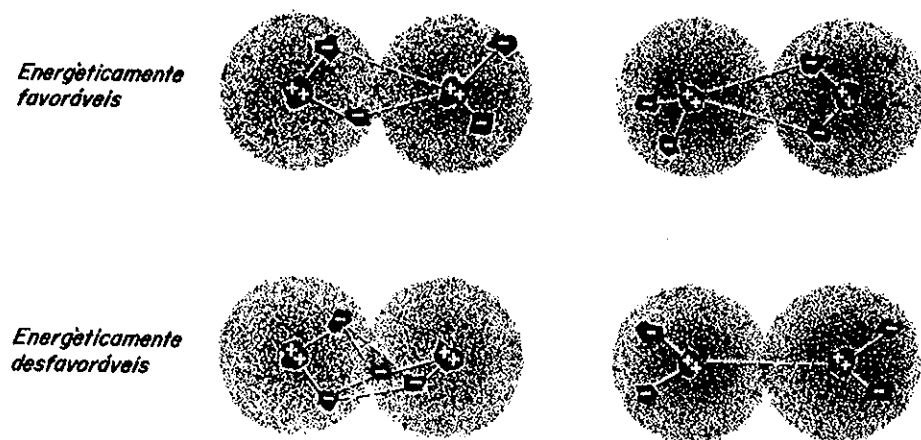


Fig. 17-1. Posições favoráveis e desfavoráveis dos elétrons à medida em que átomos de hélio se aproximam.

Interações Dipolo-dipolo

As moléculas que possuem dipolo elétrico diferente de zero interagem mais fortemente do que a previsto pelas considerações de London. De certo modo o problema é análogo à interação "dipolo instantâneo" acima descrito e essa interação adicional também depende da distância pelo fator r^{-6} . Sua magnitude é sensivelmente influenciada pelo momento dipolar — em moléculas idênticas o fator é μ^4 — e pode ser bem grande se μ for apreciável! (Para moléculas diferentes, A e B, a dependência é de $\mu_A^2 \mu_B^2$). Constam da Tabela 17-1 as interações dipolo-dipolo

lo e London, calculadas para uma série de espécies moleculares, todas consideradas com 5 Å de separação para que se tenha uma base em comum. A tendência nos resultados é evidenciada pelos calores de vaporização.

Tabela 17-1. Interações Intermoleculares Calculadas (todas a 5,0 Å)

Molécula	Fôrça de Dipolo (Debyes)	Energia Calculada		Soma	ΔH vap. (kcal/mol)
		Fôrças de London	Dipolo-dipolo		
He	0	0,7	0	0,7	0,02
Ar	0	42	0	42	1,6
CO	0,12	66	0,003	66	1,4
HCl*	1,03	112	17	129	3,9
NH ₃ *	1,5	81	75	156	5,6
H ₂ O*	1,84	38	172	210	9,4

* Presença de ponte de hidrogênio.

LIGAÇÃO METÁLICA

Apresentam propriedades metálicas as fases condensadas de elementos que se caracterizam por

- baixas energias de ionização;
- orbitais de valência vazios;
- poucos elétrons de valência (em relação ao número de orbitais de valência).

Com base nesses três fatores podemos explicar a existência dos metais. Átomos com tais características agrupam-se tão próximos quanto possível, procurando, com seus poucos elétrons de valência disponíveis, ocupar completamente os orbitais de valência vazios. A baixa energia de ionização aliada à disponibilidade de muitos orbitais leva a uma não localização dos elétrons de valência numa determinada região entre dois átomos e assim não se formam ligações específicas. Os elétrons ao se movimentarem livremente em volta do átomo central utilizam os muitos orbitais disponíveis, o que contribui para a ligação de vários vizinhos mais próximos. Este movimento eletrônico bastante livre é o responsável pelas altas condutibilidades elétrica e térmica dos metais.

Sem dúvida é bastante significativo o papel da energia de ionização na fixação das propriedades metálicas. Por exemplo, um fato empírico relacionado a todos os elementos com propriedades distintamente metálicas é a primeira energia de ionização ser menor do que 250 kcal/mol. Entretanto, a primeira energia de ionização de maneira alguma é o único fator a fixar as propriedades metálicas, o que pode ser facilmente observado comparando-a às condutibilidades elétricas (a propriedade mais característica)*. A Tabela 17-II relaciona em ordem decrescente os

* A energia de ionização correlaciona-se realmente com as propriedades químicas dos elementos metálicos quando estes não estão no estado metálico (por exemplo, propriedades ácido-base).

quinze elementos de maior condutibilidade elétrica. Na última coluna estão as primeiras energias de ionização. A ausência de correlação é óbvia. A menor energia corresponde ao potássio (100 kcal/mol) que é o penúltimo na seqüência de condutibilidade elétrica. O ouro, que tem uma das maiores energias de ionização, é o terceiro elemento melhor condutor.

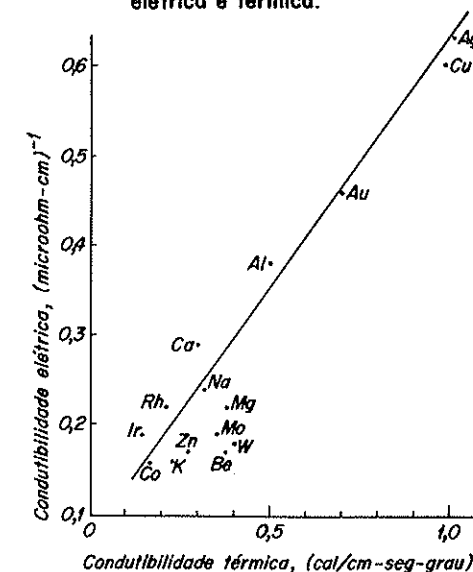
De outro lado, a Tabela 17-II sugere um mesmo fator responsável tanto pela alta condutibilidade elétrica como pela alta condutibilidade térmica. Um gráfico com estes dados está na Fig. 17-2. Há uma correlação maior para os valores mais altos, o que pode ser explicado em termos da contribuição dos elétrons móveis (que causam a alta condutibilidade elétrica) à condutibilidade térmica. Note-se que uma quantidade significativa da condutibilidade térmica existente em certos sólidos (enxofre, por exemplo) não depende dos elétrons móveis.

Tabela 17-II

Primeira Energia de Ionização, Condutibilidade Elétrica e Térmica dos Quinze Elementos "Mais Metálicos"

Elemento	Condutibilidade		Primeira Energia de Ionização (kcal/mol)
	Elétrica (microhm-cm) ⁻¹	Térmica (cal/cm-seg-grau)	
Ag	0,63	1,01	175
Cu	0,60	0,99	178
Au	0,46	0,70	213
Al	0,38	0,50	138
Ca	0,29	0,3	141
Na	0,24	0,32	118
Mg	0,22	0,38	176
Rh	0,22	0,21	177
Mo	0,19	0,35	170
Ir	0,19	0,14	212
W	0,18	0,4	184
Be	0,17	0,38	215
Zn	0,17	0,27	216
K	0,16	0,23	100
Co	0,16	0,16	182

Fig.17-2. Relação entre condutibilidade elétrica e térmica.



O Modelo do Gás Eletrônico de Fermi

A teoria mais elementar sobre as características metálicas está baseada no cálculo das propriedades de um gás constituído por elétrons confinados dentro do cristal, mas suficientemente livres para se movimentarem sem qualquer restrição. Supõe-se que esses elétrons não interajam com o núcleo e nem entre si. Surpreendentemente, este simples modelo chamado Gás Eletrônico de Fermi, explica com êxito muitas propriedades metálicas. Por exemplo, as teorias clássicas sobre a capacidade calorífica dos metais prevêm para os elétrons condutores, desde que completamente livres, uma contribuição muito maior para a capacidade calorífica do que a experimentalmente encontrada. Não obstante, o modelo de Fermi explica a alta condutibilidade sem exigir uma grande contribuição dos elétrons à capacidade térmica. Existem ainda outros sucessos, como por exemplo a concordância entre o modelo e o resultado experimental na previsão de que a força eletromotriz gerada por um termopar deve depender do quadrado da temperatura da junção bimetálica.

Podemos indicar aqui apenas qualitativamente de que maneira este modelo sugere tais previsões. Ele atribui apenas energia cinética ao elétron, ignorando qualquer influência da energia potencial. É gerado um conjunto de níveis de energia, como no átomo de hidrogênio, embora com espaçamentos quase contínuos. Cada nível energético corresponde a uma velocidade eletrônica particular, numa determinada direção. Correspondente a cada nível que indica o movimento de elétron numa direção, por exemplo norte-sul dentro do cristal, existe outro em direção oposta, sul-norte. Como o Princípio de Pauli é admitido, somente dois elétrons podem ocupar um dado estado energético. No cristal macroscópico é então necessário um enorme número de estados a fim de acomodar todos os elétrons de valência. Por exemplo, se um cristal contém 1 mol de átomos de sódio, existem 6×10^{23} elétrons de

valência. Assim, no zero absoluto estariam ocupados 3×10^{23} estados energéticos.

Examinemos primeiro como este modelo explica a condutibilidade elétrica. Na ausência de um campo elétrico externo, os elétrons ocupam tantos níveis norte-sul quantos sul-norte e assim não há um movimento resultante. No entanto, ao ser aplicado um campo elétrico apropriado, os elétrons de movimentação norte-sul "descem energeticamente a colina" e os sul-norte sobem-na. Em outras palavras, todos os níveis norte-sul baixam um pouco e os outros sobem um pouco. Alguns elétrons saltam dos níveis sul-norte para os norte-sul, de menor energia. Havendo mais elétrons com energia cinética dirigindo-se para o sul do que para o norte, resulta uma condutibilidade. A facilidade de obtenção deste tipo de condução provém da proximidade de espaçamento dos níveis e com isso basta apenas um pequeno campo elétrico para provocar corrente. Como o modelo despreza todas as interações atômicas, os elétrons móveis não podem transferir energia ao retículo e assim a previsão é de uma resistência elétrica nula.

A Teoria das Bandas de Energia: Modelo Bloch

Felix Bloch aperfeiçoou o modelo Fermi, introduzindo uma função potencial periódica para representar o efeito do núcleo positivo no retículo cristalino. O novo modelo conservou os aspectos positivos do anterior, acrescentando-lhe uma nova faceta. Com a introdução da função potencial houve uma cisão nos conjuntos praticamente contínuos de energia, originando conjuntos energéticos contínuos, mas com energias proibidas entre eles, conduzindo assim à teoria das bandas (ou zonas) de energia nos sólidos. A vantagem deste novo aspecto é o fato de fornecer uma explicação para os comportamentos semicondutor e metálico. Se o número de elétrons em um elemento for tal que um dos conjuntos de níveis de energia esteja apenas parcialmente preenchido, os elétrons mais externos comportar-se-ão como os de Fermi, resultando propriedades metálicas. Mas se for de tal que um dos conjuntos de níveis de energia esteja completamente preenchido, justamente no último nível de uma banda (por exemplo Si e Ge), então os próximos níveis desocupados ficarão separados por uma zona proibida, resultando um não condutor (dielétrico) e as propriedades elétricas não são totalmente iguais às dos metais. De fato, as condutibilidades elétricas podem ser completamente dominadas pela ocupação eletrônica de níveis "perturbados" de energia, sendo as perturbações ocasionadas por mínimas concentrações de impurezas. Este é o fenômeno que provoca a ação transistor. A linguagem empregada no Livro-Texto — "uma sucessão de íons positivos... imersos num mar de elétrons móveis (pág. 393) — tem a intenção de sugerir o modelo Bloch de sólidos.

LIGAÇÃO IÔNICA

Quando há união de átomos de eletronegatividades bem diferentes, aparece uma distribuição assimétrica de cargas. Já vimos que nesse caso a ligação é mais forte do que uma covalente entre os dois átomos (veja págs. 684 a 687).

Essa forte ligação nos sólidos iônicos não é todavia o único fator responsável pelos seus altos pontos de fusão. Além do mais, o diamante, possuindo um altíssimo ponto de fusão, não apresenta ligação iônica. Isso se explica pelo encaimento de seu retículo tridimensional. Os metais também apresentam em geral altos pontos de fusão, devidos às ligações tridimensionais contínuas de cada átomo a um certo número de vizinhos. O mesmo fator — ligação tridimensional — justifica os altos pontos de fusão e a extrema estabilidade dos sólidos iônicos.

A possibilidade de tal ligação tridimensional é atribuída à presença de orbitais vazios no átomo metálico, o que pode ser verificado comparando-se a energia necessária para romper uma molécula de cloreto de lítio gasoso (115 kcal/mol) com a necessária para romper uma molécula de cloro gasoso (57 kcal/mol). A ligação no LiCl gasoso é muito mais estável, embora ele se condense à temperatura ambiente ao passo que Cl₂ se mantém gasoso. O átomo de lítio do LiCl gasoso, através de seus orbitais de valência vazios, manifesta uma capacidade residual de ligação que energeticamente favorece um arranjo cristalino das moléculas.

O agrupamento cristalino obtido é ditado pelos mesmos tipos de considerações levados em conta para os metais, acrescentando-se porém que há uma certa complicação ocasionada pela distribuição de carga entre o lítio e cloro. Da mesma maneira que no metal, o átomo de lítio favorece a presença de tantos vizinhos quanto possível (a fim de usar seus orbitais de valência), mas esses vizinhos devem ser átomos de cloro. É lógico que o retículo será mais estável se os íons de lítio estiverem rodeados por íons cloro. De outro lado, estes íons devem estar em contacto somente com íons de lítio.

Com esta restrição, o tipo de empacotamento dependerá dos tamanhos relativos dos íons positivos e negativos. Exploremos isto considerando as estruturas dos cristais iônicos de composição AB. Se os íons A⁺ⁿ e B⁻ⁿ forem aproximadamente do mesmo tamanho, será favorecido o sistema cúbico de corpo centrado que comporta oito vizinhos mais próximos de carga oposta. Mas se o tamanho do íon positivo for sistematicamente diminuindo, os negativos eventualmente ficarão em contacto entre si, mantendo-se afastados dos positivos. Essa ocorrência vai depender dos tamanhos relativos dos íons — isto é, da relação de seus raios. Quando a relação torna-se bem pequena é favorecido um novo arranjo com menos vizinhos, como é o retículo do cloreto de sódio. Neste tipo, onde cada átomo tem apenas seis vizinhos mais próximos, os íons negativos estão afastados entre si e os de cargas opostas ficam novamente em contacto. Se a relação entre os raios diminuir ainda mais, os íons negativos ficam novamente em contacto e mais uma vez a substância procura um empacotamento com um número ainda menor de vizinhos. Se adotarmos um modelo onde os íons estão representados por esferas de raios fixos, será fácil calcularmos as relações de raios nas quais ocorrerá uma mudança de arranjo. Isto é dado na Tabela 17-III.

Tabela 17-III

Tipos de Empacotamento de Cristais Iônicos AB, Esperados pelas Relações dos Raios

Relação dos Raios ($\frac{\text{íon positivo, A}}{\text{íon negativo, B}}$)	Número de Vizinhos	
	Mais Próximos (nº de coordenação)	Simetria Iônica
1,00 - 0,732	8	cúbica (corpo centrado)
0,732 - 0,414	6	octaédrica (estrutura do NaCl)
0,414 - 0,225	4	tetraédrica
0,225 - 0,155	3	triangular

Verificamos experimentalmente que de um modo grosseiro as estruturas cristalinas dos haletos alcalinos refletem a influência esperada pela relação dos raios. Constam da Tabela 17-IV vinte haletos alcalinos, cinco óxidos alcalino-terrosos e onze sulfetos. Em 20 dos 36 casos considerados o número de coordenação previsto coincide com o experimental encontrado.

Tabela 17-IV. Comparação Entre os Números de Coordenação Previstos e os Experimentais para Cristais Iônicos AB*

Composto	Relação dos Raios		Nº de Coordenação		Composto	Relação dos Raios		Nº de Coordenação	
			Previsto	Encontrado				Previsto	Encontrado
LiI	0,28		4	6	BeO	0,22	3 ou 4	4	
LiBr	0,31		4	6	MgO	0,46		6	
LiCl	0,33		4	6	CaO	0,71		6	
	(0,414)				SrO	0,81		8	
LiF	0,44		6	6	BaO	0,96		8	
NaI	0,44		6	6					
NaBr	0,49		6	6	BeS	0,17		4	
NaCl	0,52		6	6	MgS	0,35		4	
KI	0,62		6	6	CoS	0,39		4	6**
KBr	0,68		6	6	ZnS	0,40		4	
RbI	0,69		6	6					
NaF	0,70		6	6	FeS	0,41		6	6**
	(0,732)				MnS	0,43		6	4
KCl	0,73		8	6	CdS	0,53		6	4
RbBr	0,76		8	6	CaS	0,54		6	6
CsI	0,78		8	8	HgS	0,60		6	4
RbCl	0,82		8	6	SrS	0,61		6	6
CsBr	0,87		8	8					
CsCl	0,93		8	8	BaS	0,73		8	6
KF	0,98		8	6					
RbF	1,09		8	6					
CsF	1,24		8	6					

* Os raios iônicos foram tirados do texto "Structural Inorganic Chemistry", de A. F. Wells, Editora Clarendon, Oxford (1962), pág. 71.

** Esta estrutura é peculiar no sentido de que três átomos metálicos estão tão suficientemente próximos que podem ser considerados ligados entre si. É a estrutura do NiAs.

As falhas destas correlações estimulam um melhor exame dos fatores que fixam o tamanho de um átomo, estando ou não carregado. A existência de uma separação finita entre dois núcleos em equilíbrio implica em que a energia é mínima para essa distância. A energia aumenta com qualquer modificação dessa posição, tanto no sentido de uma aproximação como de um afastamento dos núcleos. Na distância de equilíbrio existe um balanço entre as forças atrativas e repulsivas, havendo contribuição de todas as atrações (elétrons simultaneamente próximos a dois núcleos) e de todas as repulsões (elétron-elétron e núcleo-núcleo). Não é pois de admirar que não ocorra um mesmo tamanho aparente para um dado íon em diferentes vizinhanças. Isto pode ser visto na Tabela 17-V, onde estão enumerados os comprimentos de ligação experimentalmente encontrados para alguns haletos alcalinos gasosos e as distâncias entre os vizinhos mais próximos nos respectivos cristais. As ligações na maior parte dos haletos alcalinos gasosos podem ser consideradas praticamente iônicas, embora o balanço entre atração e repulsão ocorra a uma distância internuclear aproximadamente meio angstrom menor do que a encontrada no cristal. Este aumento é atribuído às repulsões entre os íons dos halogênios e não é de causar surpresa que o comprimento da ligação no cristal seja uma complexa e não uma simples função da escolha dos íons. Alguns pesquisadores tratam este assunto atribuindo raios efetivos diferentes para cada íon, dependendo do número de coordenação.

Tabela 17-V. Valores Experimentais para as Distâncias M—X de Haletos Alcalinos nos Estados Gasosos e Cristalinos

Haleto Alcalino	Comprimento da Ligação, Gás (Å)	Distância do Vizinho mais Próximo, Cristal (Å)	Diferença (Å)	% de Aumento Sobre o Valor do Gás
LiF	1,51	2,01	0,50	33
LiI	2,39	3,00	0,61	26
NaCl	2,36	2,81	0,45	19
NaBr	2,50	2,98	0,48	19
NaI	2,71	3,23	0,52	19
KCl	2,67	3,14	0,47	18
KBr	2,82	3,29	0,47	17
KI	3,05	3,53	0,48	16
CsF	2,35	3,00	0,65	28
CsI	3,32	3,95	0,63	19

Soluções Aquosas de Substâncias Iônicas

Uma das propriedades mais importantes das substâncias iônicas é a formação de soluções aquosas condutoras. Ao explicar a estabilidade dessas soluções saliente a importância do dipolo elétrico da água. É incorreto atribuir a facilidade de formação dos íons em solução aquosa à sua pré-existência no sólido. Os altos pontos de fusão dos cristais iônicos indicam uma grande estabilidade e essa es

tabilidade atua contra a solubilidade. Além do mais, alguns cristais considerados iônicos têm solubilidade extremamente baixas (CaF_2 , BaF_2) ao passo que algumas substâncias que formam cristais moleculares (HCl , HBr , HI) são bastante solúveis em água, formando íons. O ácido fluorídrico, que deveria ser mais iônico que HCl , HBr ou HI , é o menos ionizado em solução aquosa. Observamos finalmente que é necessário maior energia para separar uma molécula LiF gasosa em $\text{Li}^+(g)$ e $\text{F}^-(g)$ do que em átomos neutros $\text{Li}(g)$ e $\text{F}(g)$. A formação dos íons em solução aquosa deve ser atribuída à enorme estabilidade dos íons positivos e negativos quando envolvidos por moléculas de água adequadamente orientadas e não à pré-existência do íon no cristal iônico.

A orientação das moléculas de água ao redor dos íons é chamada hidratação iônica e é um processo dominante na química das soluções aquosas. O efeito desta alta ordenação é observado nos calores de hidratação que, por exemplo, para os íons Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e Ba^{+2} valem respectivamente -570, -460, -395, -355 e -305 kcal/mol. Em geral os calores iônicos de hidratação são números negativos, grandes, indicando que a combinação de um íon com água incita enormemente a procura de um mínimo de energia. Como resultado, os íons se hidratam em soluções aquosas.

Comparemos os efeitos energéticos e de entropia quando de um lado são dissolvidas em água substâncias gasosas não polares, e de outro, sólidos iônicos. Para gases não polares como Ar , O_2 , C_2H_6 , Cl_2 , os valores para ΔH e ΔS de solução são negativos. Veja Tabela 17-VI. O valor negativo para ΔH representa um desprendimento de calor, resultante das novas interações formadas na solução. Como os valores de ΔS para as substâncias mencionadas são muito altos, ΔF é positivo e sendo assim não é favorecida a formação de soluções. Nos sólidos iônicos, contudo, observa-se que ΔS pode ser positivo ou negativo. Quando é negativo, o caso se assemelha ao acima. Para que ΔF seja negativo, ΔH deve ser negativo — isto é, deve haver liberação de calor durante a solubilização. Se ΔF for positivo, ΔH poderá ter sinal tanto positivo como negativo, dependendo das grandezas relativas de ΔF e $T\Delta S$. Assim, uma dissolução espontânea ($-\Delta F$) pode absorver energia ($+\Delta H$) se houver ganho suficiente de desordem ($T\Delta S > \Delta H$). É assim que se processa a dissolução do $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$, mesmo absorvendo energia, pois há uma variação de entropia suficientemente grande para superar o ΔH . Ao estudante que ainda deve se lembrar da Exp. 12, onde este efeito de resfriamento foi observado, você poderá agora dizer que "a tendência para a máxima desordem superou a tendência para a mínima energia".

Tabela 17-VI. Alguns Efeitos de Entropia e Calor na Dissolução

Substância	ΔH (kcal/mol)	ΔS (u. e.)*
Ar	-2,7	-22
O	-3,0	-23
C_2H_6	-4,4	-27
Cl_2	-6,0	-25

* u. e. = unidade de entropia = $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ grau}^{-1}$.

LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Quando um átomo de hidrogênio está ligado a átomos de oxigênio, nitrogênio ou flúor, retém capacidade para a formação de ligação adicional. Esta segunda ligação forma-se facilmente entre um átomo H e outro eletronegativo, como por exemplo um átomo de oxigênio de outra molécula. É chamada ligação ou ponte de hidrogênio e sua energia representa apenas um décimo a um vigésimo de uma ligação química normal. É entretanto de enorme importância pois muitas propriedades são marcadamente influenciadas por sua presença. Em particular, as assim chamadas propriedades físicas das substâncias que contêm pontes de hidrogênio diferem enormemente daquelas de substâncias similares que não as possuem. Alguns dos efeitos causados pelas ligações de hidrogênio nas substâncias são:

1. Os pontos de ebulição tendem a ser altos.
2. Os pontos de congelamento tendem a ser altos.
3. As solubilidades são drasticamente afetadas. As substâncias que contêm pontes de hidrogênio geralmente se dissolvem entre si. Desse modo, ácidos que apresentam pontes de hidrogênio (isto é, doadores de próton, como $\text{R}-\text{O}-\text{H}$) dissolvem bases que também as contêm (como cetonas). Substâncias do tipo dos alcóois são solventes pobres para as substâncias que não possuem ligações de hidrogênio (como hidrocarbonetos) porque a entrada do hidrocarboneto no meio alcoólico iria requerer a separação das moléculas de álcool, quebrando as pontes existentes.
4. As estruturas cristalinas são fortemente influenciadas pelas pontes de hidrogênio (razão pela qual há uma tendência para que os pontos de fusão sejam altos). É praticamente um axioma afirmar que um sólido molecular com capacidade para formar ligações de hidrogênio terá uma estrutura que tirará a máxima vantagem desta possibilidade. Observe que a estrutura helicoidal de macromoléculas do tipo das proteínas representam um caso especial desta tendência geral.
5. As constantes dielétricas dos líquidos onde existem pontes de hidrogênio são especialmente altas. Alguns exemplos são H_2O , H_2O_2 , HF e HCN , cujas constantes são respectivamente 78,5 (25°C), 73 (20°C), 83,6 (0°C) e 158 (0°C). Os valores típicos para líquidos que não apresentam pontes de hidrogênio como por exemplo dioxano, benzeno, heptano e éter dietílico são 2,2, 2,3, 1,9 e 4,3 respectivamente.
6. As densidades das substâncias que apresentam pontes de hidrogênio são em geral altas devido as atrações resultantes dessas ligações.
7. As viscosidades tendem a ser altas, resultados de uniões intermoleculares.
8. Pontes de hidrogênio em fases gasosas provocam grandes desvios em relação ao comportamento de um gás perfeito.
9. As propriedades termodinâmicas da substância são afetadas, como por exemplo calores de mistura, de fusão e de vaporização. Algumas vezes os efeitos de entropia são muito mais significativos, pois as ligações de hidrogênio conferem um maior grau de ordem.
10. A formação de pontes de hidrogênio provocam modificações espectroscópicas. As mais características são encontradas nos espectros de vibração. As absorções relativas à vibração devida ao estiramento de uma ligação $\text{A}-\text{H}$ sofrem grandes alterações quando este agrupamento está unido a uma base B, através de uma ponte de hidrogênio.
11. Outras propriedades mensuravelmente influenciadas pelas ligações de hidrogênio são: massa molecular aparente, condutibilidade acústica, compressibilidade, tensão superficial, suscetibilidade magnética, rotação ótica, res-

sonância magnética nuclear e condutibilidade térmica.

A existência de pontes de hidrogênio é tradicionalmente explicada pela interação "eletrostática". O fato do átomo de hidrogênio e um outro átomo A se unirem por uma ligação iônica A—H possibilita uma interação adicional energeticamente favorável com um doador de elétrons. Isto pode ser comparado às interações entre moléculas polares, conforme discutido na Seq. 17-2.5, salientando-se a característica especial do átomo de hidrogênio não possuir outros elétrons a não ser o de valência.

Esta explicação propicia um ponto de partida para a discussão da formação das pontes, embora não abranja todos os aspectos do fenômeno. Por exemplo, não se encontra uma correlação entre o calor de formação da ponte de hidrogênio em determinado ácido H—A e o dipolo elétrico de certas bases.

A ligação de hidrogênio pode ser satisfatoriamente discutida em termos de conceito ácido-base de Lewis, (transferência de elétrons). O próton do H—A é um bom receptor de elétron e conseqüentemente interage fortemente com um bom doador de elétron (i.é, uma base de Lewis). A ligação de hidrogênio pode servir de critério para uma classificação satisfatória e auto-consistente da força das bases.

Os efeitos mais dramáticos das ligações de hidrogênio são encontrados nos sistemas bioquímicos. Já está bem estabelecido seu desempenho crucial na fixação das configurações moleculares de proteínas e ácidos nucleicos. No Capítulo 24 é dada uma atenção mais específica a este importante tópico.

RESPOSTAS AOS EXERCÍCIOS E PROBLEMAS

Ex. 17-1. O fósforo gasoso é constituído de moléculas P_4 tendo quatro átomos de fósforo dispostos nos vértices de um tetraedro regular. Em tal geometria, cada átomo de fósforo está ligado a três outros. Esperaria você que este gás se condensasse sob a forma de um sólido de baixo ou alto ponto de fusão? Depois de uma previsão baseada na ocupação de orbital de valência, verifique o ponto de fusão do fósforo na Tabela 6-VIII, volume I.

Resposta

O fósforo, do mesmo modo que o nitrogênio, tem uma ocupação orbital que possibilita formar três ligações. Visto que na molécula P_4 cada átomo está ligado a outros três, todos eles esgotam sua capacidade de ligação. Sem qualquer capacidade residual, somente existirão fracas atrações entre duas moléculas e assim resultará um sólido de baixo ponto de fusão. O valor encontrado no Livro-Texto, pág. 105, é $44,2^\circ C$.

Ex. 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 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.

Resposta

Uma concentração de um átomo por cento de manganês representa 0,86% em massa.

$$\begin{aligned} \text{Mn, \% em massa} &= \frac{\text{massa Mn}}{\text{massa Mn} + \text{massa Cu}} \times 100 \\ &= \frac{54,9}{54,9 + 100(63,5)} \times 100 \\ &= 0,857\% \end{aligned}$$

Consultando a Fig. 17-11, pág. 400, lemos as seguintes resistividades:

cobre puro: 2 microohm cm

Mn, 0,86%: 4 microohm cm

O custo devido à perda de potência é proporcional à resistividade. A relação cobre impuro/cobre puro será então $4/2 = 2$. A utilização do cobre impuro duplica o preço.

Pr. 1. Faça uma tabela onde se possa comparar os pontos de fusão e os pontos de ebulição de LiF, Li e F_2 , expressando as temperaturas na escala Celsius.

Resposta

Este problema envolve simplesmente a consideração de fenômenos de mudanças de fase em termos de pontos de fusão e de ebulição. Todos os dados podem ser encontrados no primeiro parágrafo deste capítulo, pág. 389 do Livro-Texto. Recomenda-se sua resolução logo no primeiro dia de aula, após ter sido assinalada a leitura inicial.

	LiF	Li	F ₂
p. f. (°C)	870	186	-223
p. e. (°C)	1676	1336	-188

Observe a estabilidade adquirida pela combinação dos átomos na formação da substância iônica, LiF.

Pr. 2. Sem consultar o texto, faça o seguinte:

- Desenhe um esboço da tabela periódica, indicando os períodos mas não os elementos.
- Coloque um número à esquerda de cada período indicando a totalidade de elementos naquele período.
- Escreva os símbolos dos 18 primeiros elementos que se lembrar (deixe em branco os que esquecer).
- Trace duas diagonais através da tabela a fim de separá-la em três regiões. Escreva em cada região uma das palavras "metais", "não metais", "sólidos covalentes".
- Agora compare seu diagrama com a Figura 17-4.

Resposta

O diagrama deve assemelhar-se com a Figura 17-4. Não exija, entretanto, que a região intermediária entre os metais e os não metais fique exatamente definida. Não existe uma divisão definida — as diferenças de propriedades químicas provocam certa ambiguidade na colocação de alguns elementos.

Pr. 3. O enxofre se apresenta sob várias formas, dependendo da temperatura e, às vezes, do histórico da amostra. Três das formas estão descritas abaixo. A é a forma à temperatura ambiente e transforma-se em B acima do ponto de fusão de A, que é 113°C. B transforma-se em C ao ser aquecida acima de 160°C.

A	B	C
Sólido cristalino Côr amarela, sem brilho metálico P.F. = 113°C	Líquido Transparente, côr de palha Viscosidade (fluidéz) semelhante a da água	Líquido Côr escura Muito viscoso (xaro poso)
	113°C →	~200°C →
Solúvel em CS ₂ mas não em água Isolante elétrico	Isolante elétrico	Isolante Elétrico

Qual das seguintes estruturas tem mais possibilidade de explicar as propriedades observadas em cada uma das três formas descritas acima?

- um cristal metálico de átomos de enxofre;
- um sólido de ligações covalentes de átomos de enxofre;
- um sólido iônico de íons S⁺ e S⁻;
- um cristal molecular de moléculas S₈;
- um líquido metálico semelhante ao mercúrio;
- um líquido molecular constituído por moléculas S₈;
- um líquido molecular com cadeias de S_n, onde n = número muito grande;
- um líquido iônico constituído por íons S⁺ e S⁻.

Resposta

A forma A corresponde ao item (d), que é consistente com todas as propriedades.

- é descartado pela resistividade elétrica.
- e (c) são descartados pelo baixo ponto de fusão.

A forma B corresponde ao item (f), consistente com a baixa viscosidade e ausência de condutibilidade elétrica.

- é descartado pela transparência e ausência de condutibilidade.
- é descartado pela viscosidade.

A forma C corresponde a (g), consistente com a alta viscosidade.

Pr. 4. Compare as ligações entre os átomos nos metais, nos sólidos de van der Waals e nos sólidos de ligações covalentes, dentro dos seguintes pontos de vista:

- fôrça de ligação;
- orientação no espaço;
- número de orbitais disponíveis para a ligação.

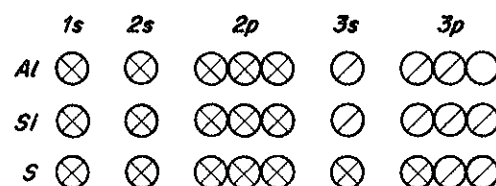
Resposta

- Formam-se ligações de van der Waals entre átomos ou moléculas que não apresentam capacidade residual de ligação. São caracteristicamente fracas — da ordem de alguns kcal/mol — conforme o evidenciam seus baixos pontos de fusão e calores de vaporização. As ligações metálicas e as covalentes são da ordem de 30-150 kcal/mol, muito mais fortes do que as de van der Waals, o que se evidencia por seus altos pontos de fusão e calores de vaporização.
- As ligações nos sólidos de Van der Waals e nos metálicos não são direcionais. Isto pode ser demonstrado pela consistência mole dos sólidos de van der Waals e pela maleabilidade dos metais. Os sólidos de ligação covalentes apresentam um retículo de ligações direcionais, surgindo assim a dureza desses cristais.
- Os sólidos metálicos são formados por átomos que têm abundância de orbitais de valência ou parcialmente preenchidos. Os de van der Waals são formados por átomos ou moléculas que possuem todos os orbitais de valência preenchidos. Os de ligações covalentes resultam da grande direcionabilidade das ligações e usam toda a capacidade de ligação de cada átomo.

Pr. 5. Alumínio, silício e enxôfre estão muito próximos entre si no mesmo período da tabela periódica, entretanto suas condutibilidades elétricas são bem diferentes. O alumínio é um metal; o silício tem condutibilidade muito mais baixa e é chamado semicondutor; o enxôfre tem condutibilidade tão baixa que é chamado isolante. Explique estas diferenças em termos de ocupação dos orbitais de valência.

Resposta

Esta comparação mostra a importância da ocupação orbital na determinação das propriedades condutoras. As ocupações orbitais são:



O alumínio é o único entre os três que possui menos elétrons de valência do que orbitais de valência e assim é o único metal. O silício, possuindo quatro elétrons de valência e quatro orbitais de valência, pode formar um sólido de ligações covalentes, tridimensional, de modo tal a cada átomo obter a configuração de gás inerte através do compartilhamento de pares de elétrons com os átomos adjacentes. Sob estas circunstâncias, a condutibilidade é baixa. O enxôfre, que possui seis elétrons de valência e quatro orbitais, pode preencher seus orbitais de valência formando uma molécula. Dessa maneira, as interações que mantêm o cristal são as de van der Waals, que são fracas. Nessas condições, a condutibilidade é praticamente negligenciável e uma substância com essas características pode ser usada como isolante.

Pr. 6. O enxôfre é constituído por moléculas S_8 ; cada molécula tem estrutura cíclica (coroa). O fósforo contém moléculas P_4 ; cada molécula tem estrutura tetraédrica. Baseando-se no tamanho e na forma das moléculas, qual das duas substâncias você esperaria que tivesse ponto de fusão mais alto?

Resposta

As unidades repetitivas são S_8 e P_4 . Para fundir tais substâncias é necessário vencer as forças de van der Waals entre moléculas adjacentes e assim precisamos escolher em qual das duas as forças são maiores. A grandeza dessas forças varia diretamente com o tamanho molecular (perímetro) e depende da geometria da molécula. Ambos fatores favorecem maior interação entre as moléculas de enxôfre e assim prevê-se que seu ponto de fusão seja mais alto. (Os valores encontrados são: enxôfre rómbico 113°C ; monoclinico 119°C ; fósforo 44°C .) Note que as massas das partículas não representam o fator principal.

Pr. 7. Discuta a condução de calor pelo cobre (um metal) e pelo vidro (sólido de ligações covalentes) em termos de ocupação dos orbitais de valência e da mobilidade de elétrons.

Resposta

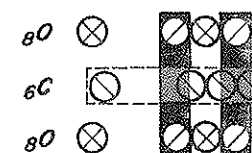
Cobre conduz melhor que vidro pois seus elétrons são muito mais móveis. Os metais são caracterizados por poucos elétrons de valência, baixa energia de ionização e muitos orbitais disponíveis para ocupação. Como consequência, os elétrons de ligação têm bastante mobilidade e não localização.

Os sólidos de ligações covalentes provêm da ocupação de todos os orbitais de valência, através de ligações normais, formando uma estrutura que se estende interligada. Os elétrons estão mais localizados no espaço, faltando assim a mobilidade necessária para a condutibilidade.

Pr. 8. Os elementos carbono e silício formam óxidos que têm fórmulas empíricas semelhantes: CO_2 e SiO_2 . O primeiro sublima a $-78,5^\circ\text{C}$ e o último funde acerca de 1700°C e entra em ebulição ao redor de 2200°C . A partir desta grande diferença, diga a que classe de sólidos pertencem. Faça uma representação eletrônica por pontos, ou orbital, da ligação para o CO_2 , que seja coerente com a sua resposta.

Resposta

Os pontos de fusão sugerem que SiO_2 seja um sólido de ligações covalentes e CO_2 um sólido molecular.



Pr. 9. Como você explica as seguintes propriedades baseando-se nas estruturas dos sólidos?

- Tanto grafite como diamante contêm carbono. Ambos possuem altos pontos de fusão; todavia, o diamante é muito duro enquanto o grafite é um sólido mole e untuoso ao tacto.
- Quando se quebram cristais de cloreto de sódio, os fragmentos têm superfícies planas.
- O carvão de silício (carborundum) é uma substância dura que tem alto ponto de fusão, usada como abrasivo.

Resposta

Na Fig. 17-2 do Livro-Texto estão as estruturas do diamante e do grafite e na Fig. 5-10 a do cloreto de sódio. A estrutura do carvão de silício pode ser facilmente prevista, discutindo-se em classe a semelhança entre o carbono e o silício quanto à capacidade de ligação.

- Os altos pontos de fusão do diamante e do grafite são devidos à natureza interligada de suas estruturas cristalinas. A do diamante é tridimensional e a do grafite bidimensional, formando planos sucessivos interligados através de forças relativamente fracas. Este arranjo bidimensional, com capacidade infinita de ligações, dá condições suficientes para apresentar um

alto ponto de fusão (o que é verdadeiro também para as micas, Fig. 17-9 do Livro-Texto). A dureza do diamante está relacionada ao fato de qualquer plano de clivagem desse material ser cruzado por muitas ligações. No grafite, as fracas forças entre os planos ou entre um plano e outras substâncias fazem com que esse material seja mole além de, em determinadas circunstâncias, serem responsáveis por sua ação lubrificante.

- (b) O cloreto de sódio é um sólido iônico cujo retículo é constituído por íons de sódio regularmente espaçados, envolvidos por íons de cloro também regularmente espaçados. As superfícies planas obtidas na clivagem refletem essa regularidade e a clivagem ocorre mais facilmente entre planos neutros (mesmo número de íons cloro e sódio).
- (c) Os cristais de CSi são constituídos de átomos de silício e carbono unidos por fortes ligações químicas, formando um sólido de ligações tridimensionais, covalentes, e que apresenta as propriedades que acompanham tais estruturas — dureza e alto ponto de fusão.

Pr. 10. Recebendo você u'a amostra de um sólido branco, descreva algumas experiências simples que executaria a fim de ajudá-lo a decidir se as ligações no sólido eram principalmente covalentes, iônicas ou de van der Waals.

Resposta

É difícil, através de simples testes, descobrir a natureza da ligação nos sólidos. Não obstante, algumas correlações significativas podem dar indícios valiosos. Para concluir, a resposta deve provir de argumentos gerais, consistentes com as várias propriedades, caso contrário nada será decisivo.

- (a) Comportamento no aquecimento. Em geral os sólidos iônicos e os de ligações covalentes possuem altos pontos de fusão, o que freqüentemente não ocorre com os moleculares (sólidos de van der Waals). Assim, um julgamento inicial sobre os sólidos moleculares pode se apoiar no que acontece quando o material é aquecido a algumas poucas centenas de graus centígrados.
- (b) Solubilidade em água e comportamento de um eletrólito. A solubilidade em água fornece outra base para classificação. Embora não seja sempre verdadeiro que todos os compostos iônicos tenham alta solubilidade em água, em muitos deles ela é mensurável. Além do mais, as substâncias que formam sólidos iônicos apresentam soluções condutoras. Assim, a combinação da solubilidade em água e da condutibilidade iônica dá condições razoáveis para considerar um sólido como sendo iônico. É preciso, contudo, manter reservas quanto a esta afirmação pois muitas substâncias moleculares têm solubilidade aquosas mensuráveis e algumas formam soluções condutoras (por exemplo HCl, H₃PO₄, ácido acético, ácido benzóico, amônia).
- (c) Dureza. Os sólidos iônicos e os de ligações covalentes freqüentemente são duros; os moleculares em geral são moles.
- (d) Condutibilidade quando fundido. Os sólidos reconhecidamente iônicos conduzem eletricidade quando fundidos. Dessa maneira a condutibilidade de um líquido puro sugere que o respectivo sólido seja iônico.

Pr. 11. Se os elementos A, D, E e J têm números atômicos, respectivamente, 6, 9, 10 e 11, escreva a fórmula para uma substância que você esperaria formar-se entre os seguintes:

- (a) D e J;
 (b) A e D;
 (c) D e D;
 (d) E e E;
 (e) J e J;

Em cada caso descreva as forças envolvidas entre os conjuntos que constituem o estado sólido.

Resposta

Inicialmente note que:

A tem número atômico 6 e 4 elétrons de valência;
 D tem número atômico 9 e 7 elétrons de valência;
 E tem número atômico 10 e 0 elétrons de valência;
 J tem número atômico 11 e 1 elétron de valência.

- (a) D e J formariam um composto JD que envolveria ligação iônica e retículo cristalino iônico.
- (b) A e D provavelmente formariam um composto AD₄, covalentemente ligado, não polar. Átomos que possuem orbitais de valência semi-preenchidos têm tendência para formarem compostos covalentemente ligados a outros átomos. O sólido seria molecular, com forças de van der Waals mantendo juntas as moléculas adjacentes.
- (c) D e D tenderiam a formar a molécula D₂. Esta, não possuindo mais capacidade de ligação, corresponderia a um sólido molecular, mantido pelas fracas forças de van der Waals.
- (d) E e E não se combinariam, pois não possuem orbitais disponíveis para ligação. É a situação encontrada nos gases inertes. Os elementos Ne, Ar, Kr e Xe cristalizam no sistema cúbico compacto. Hélio somente se solidifica sob pressão (no mínimo 25 atm) e a estrutura provavelmente é a hexagonal compacta. Radônio não foi estudado no estado sólido.
- (e) J e J formariam um sólido metálico porque há para cada átomo apenas um elétron de valência e quatro orbitais disponíveis.

Pr. 12. Considere as seguintes substâncias no estado sólido: sódio, germânio, metano, neônio, cloreto de potássio, água. Qual seria um exemplo de:

- (a) um sólido unido por forças de van der Waals que funde muito abaixo da temperatura ambiente;
 (b) um sólido de alta condutibilidade elétrica que funde próximo de 100°C;
 (c) um sólido de ligações covalentes de alto ponto de fusão e cujos átomos estão ligados por covalência;
 (d) um sólido não condutor que se torna bom condutor ao fundir;
 (e) uma substância com pronunciadas pontes de hidrogênio?

Resposta

- (a) neônio; (b) sódio; (c) germânio; (d) KCl; (e) H₂O.

Pr. 13. Estabeleça a ordem crescente de ponto de fusão nas seguintes substâncias cloradas: HCl, Cl₂, NaCl, CCl₄. Explique o porque de suas previsões.

Resposta

A fusão requer um domínio sobre as forças existentes entre as unidades que constituem os sólidos. Pode-se esperar que três das substâncias dadas, HCl, Cl₂ e CCl₄ formem sólidos moleculares (sem capacidades de ligação disponíveis e energias de ionização similares); a outra, NaCl, deve formar um sólido iônico (grande diferença nas energias de ionização). As forças coulombianas que mantêm os sólidos iônicos são fortes e assim espera-se um alto ponto de fusão para o NaCl.

As forças de van der Waals que sustentam os sólidos moleculares são fracas. Dos três, CCl₄, devido a sua maior e mais complexa superfície, deve apresentar o maior ponto de fusão. A molécula do Cl₂ deve ser maior que a do HCl e, em base disto, seu ponto de fusão deve ser maior. A possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas HCl atua no sentido contrário, dificultando assim uma previsão mais positiva. Os pontos de fusão observados são: HCl, -144°C; Cl₂, -101°C; CCl₄, -22,8°C; NaCl, 801°C.

Pr. 14. Identifique todos os tipos de ligações que esperaria encontrar em cada um dos seguintes cristais:

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| (a) argônio, | (f) Al, |
| (b) água, | (g) CaCl ₂ , |
| (c) metano, | (h) KClO ₃ , |
| (d) monóxido de carbono, | (i) NaCl, |
| (e) Si, | (j) HCN. |

Resposta

v = van der Waals h = ponte de hidrogênio c = covalente
m = metálica i = iônica

- (a) v
(b) c dentro da molécula; v, h entre moléculas.
(c) c dentro da molécula; v entre moléculas.
(d) c dentro da molécula; v entre moléculas.
(e) c (f) m (g) i
(h) i, c dentro do íon ClO₃⁻
(i) i
(j) c dentro da molécula; v, h entre moléculas.

Pr. 15. Três garrafas de uma prateleira de produtos químicos contêm líquidos incoloros. Os rótulos despregaram-se das garrafas e continham os seguintes dizeres:

Rótulo nº 1	Rótulo nº 2	Rótulo nº 3
n-butanol	n-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 nº 1, o Rótulo nº 2 e o Rótulo nº 3? Explique de que maneira cada tipo de medida influenciou em sua escolha.

Resposta

O Rótulo nº 1 corresponde ao líquido C, o nº 2 ao A e o nº 3 ao B.

Os pontos de fusão, não diferindo suficientemente, dão uma chance mínima para uma discriminação inicial. O ponto de ebulição da substância C, sendo muito maior que os outros dois, já fornece alguma orientação. As três moléculas apresentam essencialmente ligações covalentes e provavelmente formam sólidos moleculares. Somente as moléculas de n-butanol podem formar pontes de hidrogênio entre si. Essas ligações dificultam a separação das moléculas e explicam os altos pontos de ebulição e ΔH vaporização de C. A ligação de hidrogênio é consistente também com o fato do líquido C possuir a maior densidade (arranjo mais compacto) e ser mais solúvel em água. O líquido C é o nº 1.

A densidade varia tão pouco que é melhor usá-la para uma confirmação e não para previsão, o mesmo acontecendo com o ΔH de vaporização.

Um dado muito importante é a baixa solubilidade de A em relação aos outros. O n-pentano não apresenta as características das moléculas solúveis em água. Ele não é polar, não pode formar ligações de hidrogênio e não é iônico. Isto tudo está também consistente com os seguintes fatos: apresenta os menores valores para ponto de fusão, ebulição, densidade e ΔH vaporização, com seqüência das pequeníssimas forças existentes entre moléculas adjacentes. O líquido A provavelmente é o nº 2.

Assim sobrarão o nº 3 para B. O éter dietílico é uma molécula angular (ligação p² com o oxigênio), polar. Isto justificaria a presença de algumas fracas forças atrativas entre as moléculas e daí o baixo ponto de fusão. Os baixos ponto de ebulição e ΔH vaporização poderiam ser interpretados supondo-se que a essas temperaturas a energia cinética já seria suficiente para romper as fracas atrações causadas pela polaridade. A solubilidade em água é consistente com o fato de que as moléculas de água podem se ligar ao oxigênio através de pontes de hidrogênio e além disso está de acordo com a natureza polar esperada para a molécula.

Pr. 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.

Resposta

O ácido maleico pode formar uma ponte de hidrogênio intramolecular, o que não ocorre com o fumárico. Após o maleico libertar o primeiro próton, a carga negativa deixada na extremidade da molécula provoca o fortalecimento da ligação intramolecular. Esta estabilidade favorece a formação do ácido ionizado e age contra a perda do segundo próton. Desse modo a primeira constante de dissociação é anormalmente alta e a segunda, anormalmente baixa.

É possível também que a formação da ponte intramolecular no ácido maleico afaste os elétrons do outro agrupamento O—H, enfraquecendo sua ligação e fazendo com que o primeiro próton se liberte mais facilmente. Este efeito também atua no sentido de diminuir a primeira constante de ionização.

SUGESTÕES DE QUESTÕES PARA PROVAS

As questões sugeridas destinam-se a uma prova com duração de um período de aula, permitindo-se consulta. Há mais perguntas do que o suficiente, o que torna necessário uma seleção.

Acima de 126°K (-147°C) o nitrogênio já está no estado gasoso. É necessária uma quantidade muito pequena de energia para passar de nitrogênio sólido a líquido e deste a gás. Por outro lado, as energias cinéticas correspondentes a temperaturas de milhares de graus não chegam a provocar uma decomposição apreciável das moléculas N_2 .

1. Que tipos de forças agem no sentido de manter as moléculas N_2 unidas na fase sólida? Descreva sucintamente a natureza dessas forças.

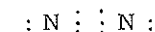
Resposta

São forças de van der Waals. Sua natureza é elétrica, resultante da interação entre os elétrons de um átomo e o núcleo de um segundo átomo, porém relativamente bastante distanciados entre si visto os orbitais de valência estarem totalmente preenchidos.

2. Qual a natureza da ligação química existente entre dois átomos de nitrogênio na molécula N_2 ?

Resposta

A ligação química em N_2 é a resultante do compartilhamento de três pares de elétrons entre dois átomos de nitrogênio.



Isso produz uma ligação covalente muito forte.

As questões de 3 a 8 utilizam informações contidas na tabela seguinte.

Substância	PF ($^{\circ}\text{K}$)	PE ($^{\circ}\text{K}$)
(1) Hélio	3,3	4,1
(2) Cloreto de sódio	1073,4	1686
(3) Tetracloreto de carbono	250	349,8
(4) Dióxido de carbono	—	sublima a 194,5
(5) Dióxido de silício	~2000	~2500
(6) Diamante	> 3800	~ 4500
(7) Metano	89	111
(8) Água	273	373

3. Em quais das substâncias, se houver, as atrações intermoleculares são principalmente devidas às forças de van der Waals?

Resposta: 1, 3, 4, 7.

4. Qual das substâncias acima, se houver, forma um sólido molecular constituído de moléculas polares?

Resposta: 3.

5. Em qual das substâncias, se houver, ocorrem pontes de hidrogênio?

Resposta: 8.

6. De acordo com os dados fornecidos, em qual das substâncias sólidas as ligações existentes são as mais fracas?

Resposta: 1.

7. Em qual das substâncias sólidas, se houver, a configuração é consequência de ligações predominantemente iônicas?

Resposta: 2.

8. Explique as diferenças existentes entre os pontos de fusão e de ebulição do dióxido de carbono e do dióxido de silício, baseando-se nos tipos de ligações envolvidas.

Resposta

A baixa temperatura de sublimação de dióxido de carbono sugere a presença de fracas forças de van der Waals e moléculas pequenas. O carbono nesse composto satisfaz sua capacidade de ligação formando duas duplas ligações com dois átomos de oxigênio. As moléculas CO_2 unem-se portanto através de fracas forças de van der Waals. De outro lado, os pontos de fusão e de ebulição extremamente altos verificados para o dióxido de silício indicam a presença de ligações fortes. Isso ocorre porque o silício se une a quatro oxigênios por meio de quatro ligações simples, dando um sólido de ligações covalentes.

9. De modo geral, conforme aumenta o número de elétrons em uma molécula, as forças de van der Waals entre as moléculas (aumentam ou diminuem).

Resposta: Aumentam.

10. Adicionando-se aos metais traços de outros elementos (carbono ao ferro,

por exemplo) frequentemente obtém-se ligas mais duras e quebradiças do que os metais puros. Explique esses resultados em termos de ligação.

Resposta

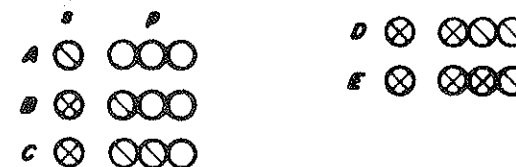
Formam-se ligações metálicas quando vários orbitais de valência estão disponíveis aos elétrons de valência, proporcionando-lhes liberdade de movimento entre os íons positivos do metal. A adição de um elemento com condições de formar ligações mais dirigidas (orbitais de valência mais preenchidos) faz com que alguns dos elétrons móveis formem tais ligações covalentes. Estas, possuindo maior caráter direcional, dão localmente uma característica de sólido de ligações covalentes, contribuindo então para que resulte um produto mais duro e quebradiço.

11. Explique porque o alumínio é um bom condutor de calor e eletricidade, o mesmo não ocorrendo com o silício puro.

Resposta

O alumínio possui três elétrons de valência e quatro orbitais de valência. Embora apresente uma ligação metálica de caráter mais direcional do que a encontrada em alguns outros metais que possuem um maior número de orbitais de ligação vazios, os elétrons ainda estão relativamente livres para se movimentarem ao redor dos núcleos positivos dos íons alumínio. O silício, entretanto, tem quatro elétrons de valência (como o carbono) e quatro orbitais de valência. Esta é a situação ideal para a formação de quatro ligações covalentes direcionais, utilizando para tal todos os elétrons e orbitais de valência disponíveis. Não possuindo elétrons livres, o silício é um pobre condutor de calor e eletricidade.

Para responder as Questões 12-17, considere a representação orbital dos elétrons de valência dos elementos a seguir.



12. Quais dos elementos dados, se houver, poderiam formar ligações metálicas?

Resposta: A e B (a menos que B corresponda ao boro).

13. Quais, se houver, poderiam formar um sólido de ligações covalentes?

Resposta: C (e B se este for boro).

14. Quais, se houver, poderiam formar ligações covalentes no estado sólido?

Resposta: C, D e E (e B se fôr boro).

15. Quais combinações de elementos dois a dois poderiam formar um sólido iônico?

Resposta: AE, A₂D, BE₃ e possivelmente A₂D₂.

16. Escreva a fórmula empírica para um composto formado pela combinação de C e D.

Resposta: CD₂.

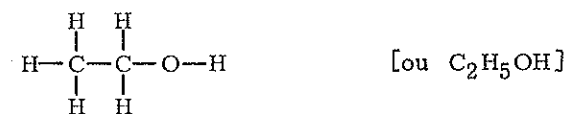
17. Escreva a fórmula empírica para um composto formado por D e E.

Resposta: DE₂.

18. Glicerina,



é mais viscosa que álcool etílico,



Por que?

Resposta

Cada molécula de glicerina, possuindo o triplo de OH por mol, pode formar muito mais ligações de hidrogênio. Isto aumenta a atração entre todas as moléculas e conseqüentemente aumenta a resistência à fluidez.



*Este livro foi impresso
nas oficinas da*

SÃO PAULO EDITORA S. A.
03010 — Rua Barão de Ladário, 226
01000 — SÃO PAULO, SP — BRASIL
com filmes fornecidos pelo editor