

# EQUILÍBRIO QUÍMICO E INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA

*The important thing is not to stop questioning.*

Albert Einstein

## 1.1 Introdução

Considerando-se que estamos no terceiro milênio, e uma parcela significativa do pensamento científico originou-se nos séculos XVIII e XIX, bem como nos seguintes, e que, genericamente falando, a Química Analítica é a ciência das medidas químicas, neste capítulo são empregados muitos conceitos relacionados às substâncias químicas, suas transformações e determinações qualitativas e, principalmente, quantitativas.

No primeiro capítulo é apresentada a maioria dos conceitos fundamentais da Química e/ou Química Analítica que serão empregados ou aplicados nos demais capítulos, envolvendo os quatro tipos de equilíbrio químico, a saber: ácido-base, de solubilidade (ou precipitação), de complexação e de oxido-redução (equilíbrio Redox).

## 1.2 Lei da ação das massas, equilíbrio químico e constante de equilíbrio termodinâmica

Em 1798, Claude Louis Berthollet, acompanhando a expedição de Napoleão ao Egito, observou a formação contínua de carbonato de sódio nas bordas superficiais de lagos contendo altas “quantidades” ou massas de cloreto de sódio. Após estudo, verificou que a reação química que estava se processando nas superfícies dos lagos seria aquela representada pela equação química (notação atual) (equação 1.1):



Esta reação química observada era a inversa daquela prevista pela teoria das afinidades químicas das substâncias.

As tabelas de afinidades químicas dos compostos<sup>1</sup> foram publicadas por vários químicos da época, como Geoffroy, Buffon, Guyton de Morveau e Bergman. A tabela de Étienne-François Geoffroy, por exemplo, proposta em 1718, foi organizada considerando-se as propriedades químicas e físicas das substâncias. Esta tabela possuía 16 colunas, sendo que as substâncias em cada uma destas colunas foram posicionadas por suas afinidades químicas. As substâncias da segunda linha, ou seja, as substâncias mais próximas daquelas do topo de cada coluna, tinham maior afinidade por aquelas substâncias do topo, e as últimas substâncias de cada coluna, menor afinidade. Na linguagem atual, podem ser classificadas como reações de troca simples ( $A + BC \rightleftharpoons AC + B$ ) e de dupla troca ( $AB + CD \rightleftharpoons AD + BC$ ). A primeira coluna agrupava as reações ácido-base, sendo colocadas em ordem decrescente de reatividade dos ácidos em relação às bases, aos óxidos metálicos e aos metais. Desta maneira, um ácido tinha maior reatividade pelas bases fortes, seguido das bases fracas, dos óxidos metálicos e metais.<sup>2</sup>

Berthollet, então, considerou que a reação reversa ocorria devido às altas “quantidades” ou massas de NaCl e de CaCO<sub>3</sub> presentes na solução e também devido à retirada contínua dos produtos formados nas superfícies dos lagos, como é o caso do carbonato na forma de gás carbônico (CO<sub>2(g)</sub>).

Quando Berthollet regressou para a França, publicou suas descobertas em várias revistas e também no seu livro (*Essai de Statique Chimique* (1803)). Nestas publicações, ele não refutou a teoria das afinidades químicas das substâncias, mas enfatizou que as massas das substâncias desempenhavam também um papel importante nas reações químicas, podendo, inclusive, reverter uma reação química prevista na escala relativa de afinidades químicas. Assim, quando duas substâncias, A e B, estão competindo para se combinarem com uma terceira substância, C, pela qual possuem afinidades diferentes, uma quantidade relativa alta de uma delas com menor afinidade (por exemplo, substância A) poderá exercer uma força que sobrepuja a substância B, de maior afinidade, pela substância C.

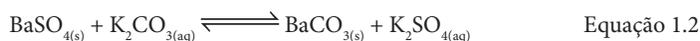
Berthollet aderiu ao conceito de força de Newton, tentando, desta maneira, explicar as reações químicas. Consequentemente, a afinidade química seria um tipo de força gravitacional, sendo, então, a força da afinidade química proporcional às massas das substâncias reagentes. Assim, qualquer deslocamento da reação nunca é completo, havendo um estado de equilíbrio entre as forças de afinidades opostas. As magnitudes destas forças dependeriam então de dois fatores: a) da diferença de suas afinidades relativas; e b) das massas relativas. Este último fator passou também a ter importância nas reações químicas, sendo que substâncias voláteis e substâncias sólidas de baixa solubilidade não exerciam suas afinidades na solução, diminuindo assim suas massas ativas na solução. Na realidade, ele havia descoberto a reversibilidade das reações químicas e a lei da ação das massas, mas estas características das

1 Greenberg (2007).

2 Para mais detalhes de algumas dessas teorias, consulte o artigo de Mocellin (2006).

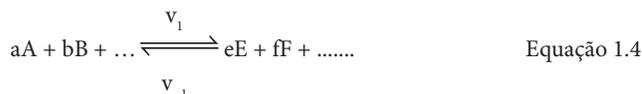
reações químicas foram totalmente compreendidas mais tarde com os trabalhos de Guldberg e Waage.

Em 1864, os cunhados noruegueses Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage, objetivando decifrar ou encontrar as leis pelas quais as forças químicas operavam nos processos ou nas transformações químicas, publicaram uma série de três artigos, utilizando os resultados de 500 experimentos sobre esterificação feitos por Marcellin Pierre Berthelot e Péan de Saint-Gilles, em 1862, e também os resultados de uma série de investigações executadas por eles envolvendo compostos inorgânicos, como as apresentadas nas equações 1.2 e 1.3:



Nestes artigos, eles propuseram a lei da ação das massas ativas. Esse foi o primeiro tratamento matemático tentando explicar a afinidade química. Essa lei atraiu pouca atenção até 1877, quando Jacobus Henricus Van't Hoff chegou aos mesmos resultados.

Quando uma reação química atinge o equilíbrio, tem-se que o produto das massas ativas dos produtos (hoje seria concentração ou atividade química) elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos divididos pelo produto das massas ativas dos reagentes elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos é constante a uma dada temperatura. Assim, no equilíbrio, tem-se que:



Em termos cinéticos, o equilíbrio químico é dinâmico, sendo a velocidade de formação dos produtos E e F igual à velocidade de formação dos reagentes A e B, ou seja,  $v_1 = v_{-1}$ , sendo a constante de equilíbrio  $K$  igual a:

$$K = \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Equação 1.5}$$

e  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[E]$  e  $[F]$  as concentrações de A, B, E e F e a, b, e, f, os respectivos coeficientes estequiométricos da reação. Mais adiante, serão trabalhados os equilíbrios químicos empregando as atividades de cada uma das espécies envolvidas no equilíbrio químico.

De estudos cinéticos, sabe-se que a velocidade da reação química apresentada pela equação 1.4 é geralmente representada por:

$$v_1 = \frac{1}{a} \left( \frac{-d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left( \frac{-d[B]}{dt} \right) = k_1 [A]^x [B]^y \quad \text{Equação 1.6}$$

sendo  $k_1$  uma constante de proporcionalidade, conhecida como constante de velocidade da reação direta, que é igual à velocidade de reação quando as concentrações de cada reagente são unitárias. Os sinais negativos foram usados e representam que há um decréscimo tanto da concentração do reagente A como também do reagente B. Os expoentes,  $x$  e  $y$ , representam a ordem da reação com respeito a cada um dos reagentes, sendo a soma igual à ordem total da reação direta. É importante observar que as ordens de reações ( $x$  e  $y$ ) nem sempre são iguais aos coeficientes estequiométricos das reações ( $a$  e  $b$ ), sendo estes determinados experimentalmente. Em algumas reações, a ordem de reação individual pode ser fracionária ou mesmo negativa.

Considerando-se a reação inversa, a expressão da velocidade da reação inversa é representada por:

$$v_{-1} = \frac{1}{e} \left( \frac{d[E]}{dt} \right) = \frac{1}{f} \left( \frac{d[F]}{dt} \right) = k_{-1} [E]^z [F]^w \quad \text{Equação 1.7}$$

sendo  $k_{-1}$  a constante de velocidade da reação inversa de formação de A e B, e os expoentes,  $z$  e  $w$ , a respectiva ordem individual de reação de E e F, que não necessariamente deve ser igual aos coeficientes estequiométricos da reação inversa, no caso  $e$ ,  $f$ .

Considerando-se os coeficientes estequiométricos iguais às ordens de reações de cada substância da equação 1.4, pela lei da ação das massas, tem-se que no equilíbrio as velocidades são iguais ( $v_1 = v_{-1}$ ), ou

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_{-1} [E]^e [F]^f \quad \text{Equação 1.8 ou}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Equação 1.9}$$

sendo  $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$  a constante de equilíbrio da reação química considerada.

Do ponto de vista termodinâmico, tem-se no equilíbrio que

$$\mu_A + \mu_B + \dots = \mu_E + \mu_F + \dots \quad \text{Equação 1.10}$$

sendo  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_E$  e  $\mu_F$  os potenciais químicos de A, B, E e F. Para a temperatura e pressão constantes, o potencial químico é igual à energia livre parcial de Gibbs, sendo a troca de energia livre no equilíbrio igual a zero,  $\Delta G_f = 0$ .

Lewis definiu a atividade química,  $a_i$ , em termos de potencial químico,  $\mu_i$ , pela equação 1.11:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Equação 1.11}$$

sendo  $\mu_i$  o potencial químico da espécie  $i$ ,  $a_i$  a atividade da espécie  $i$ ,  $R$  a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura termodinâmica (K). O  $\mu_i^0$  é o potencial químico padrão quando a atividade  $a_i$  é unitária e nas condições-padrão.

Substituindo-se a equação 1.11 na equação 1.10, obtém-se:

$$\frac{[(\mu_A + \mu_B + \dots) - (\mu_E + \mu_F + \dots)]}{RT} = \ln \left[ \frac{a_E^e \times a_F^f}{a_A^a \times a_B^b} \right] \quad \text{Equação 1.12}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K \quad \text{Equação 1.13}$$

Como discutido, no equilíbrio,  $\Delta G_r$  é igual a zero, assim a equação 1.13 pode ser escrita como:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad \text{Equação 1.14}$$

sendo  $K$  a constante de equilíbrio definida pela equação 1.5,  $\Delta G_r$  a troca de energia livre de Gibbs e  $\Delta G_r^0$  a troca de energia livre de Gibbs nas condições-padrão (temperatura de 298,15 K, pressão de 1 atm ( $\sim 10^5$  Pa) e atividades de reagentes e produtos iguais à unidade).

O equilíbrio químico é dinâmico e reversível, e este pode ser atingido partindo-se dos reagentes ou dos produtos, bastando conter todos os reagentes ou todos os produtos. Na falta de um destes, ou seja, na falta de um dos reagentes ou na falta de um dos produtos, não haverá reação química. No caso de uma reação química contendo apenas um reagente ou apenas um produto, a presença do reagente ou do produto, separadamente, seria suficiente para promover a reação química.

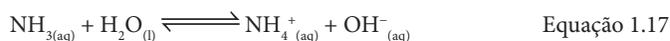
Exemplificando-se para a reação química representada pela equação química 1.4, a condição para haver uma reação química é a necessidade de se ter A e B ou E e F. Se em um recipiente fechado, por exemplo, for colocado para reagir apenas A e E, A e F, B e E ou B e F, não haverá reação química.

A lei da ação das massas proposta por Guldberg e Waage teve ainda maior relevância quando Wilhelm Ostwald a empregou em 1887. Ostwald demonstrou a sua validade para eletrólitos trabalhando com diversos ácidos fracos, pois quando em solução diluída (lei da diluição de Ostwald) seguem a lei da ação das massas, derivando a seguinte equação:

$$\frac{C_0 \alpha^2}{(1-\alpha)} = \text{constante} \quad \text{Equação 1.15}$$

sendo  $\alpha$  a fração do ácido dissociado e  $C_0$  a concentração inicial molar do ácido fraco (agora quantidade de substância por litro). Esta equação se mostrou válida para outros eletrólitos fracos, dando maior credibilidade à lei da ação das massas, uma vez que se sabia, a partir de então, que ela podia ser aplicada também para moléculas de reagentes se dissociando em seus íons.

Em geral, duas reações diferentes nas mesmas condições não são igualmente espontâneas. Sejam, por exemplo, as reações que ocorrem quando 0,1 mol de  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ou 0,1 mol de  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  é dissolvido em 1 litro de água, separadamente, à temperatura de 25 °C:



Qualquer uma das reações é praticamente instantânea (possuem velocidades de reações altas). No entanto, na primeira (equação 1.16) praticamente todo o  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  se dissocia, enquanto na segunda (equação 1.17) uma percentagem muito baixa de amônia reage, permanecendo quase na sua totalidade na forma molecular. Assim, a dissociação do ácido clorídrico é praticamente 100% (equação 1.16). Como será visto no capítulo 2, rigorosamente, a dissociação do  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  não é total (100%), dependendo da concentração inicial deste ácido. Outrossim, a dissociação da amônia é em torno de 1,34% (equação 1.17), podendo-se concluir que a dissociação de HCl em água tem maior grau de espontaneidade do que o da  $\text{NH}_3$  em idênticas condições. Em outras palavras, a extensão da dissociação do HCl é maior que aquela verificada para a amônia. A troca de energia livre de Gibbs nas condições-padrão,  $\Delta G_r^0$ , para um processo espontâneo é negativa, como pode ser observado analisando-se a equação 1.14. Quando  $\Delta G_r^0$  é negativo, o valor da constante de equilíbrio é maior que a unidade, favorecendo assim a formação dos produtos, sendo que o grau de espontaneidade de uma reação química é dado pelo valor em módulo da energia livre de Gibbs nas condições-padrão. Quanto mais negativa for a variação da energia livre de Gibbs, maior será a espontaneidade da reação considerada. Essa função de estado, como será visto adiante, está relacionada com a entalpia e entropia de reação. Nas trocas de energia livre negativa, a reação é espontânea e o sistema químico realiza trabalho. Caso contrário, para trocas de energia livre positivas, o sistema químico não realiza trabalho espontâneo e a constante de equilíbrio da reação química é menor do que a unidade.

Se fossem comparados o grau de dissociação do HCl (~100%) com o grau de dissociação do ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (~1,34%) para uma concentração inicial destes ácidos de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , chegar-se-ia aos mesmos resultados, uma vez que o grau de dissociação do ácido acético é menor que aquele do ácido clorídrico. O grau de dissociação foi apresentado na equação 1.15 e mais detalhes de seu emprego serão abordados no capítulo 2.

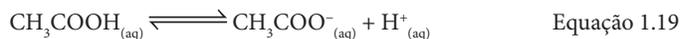
A extensão da reação de  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  com a água é muito maior que a extensão da reação do ácido acético com a água. Quantitativamente, em uma reação química com maior grau de dissociação haverá predomínio dos produtos sobre os reagentes no estado de equilíbrio, refletindo no valor das constantes de equilíbrio. O HCl é um ácido forte e praticamente se dissocia por completo, possuindo um valor de constante de dissociação elevado, que não é fornecido nas tabelas de constante de dissociação ácida, por se tratar de um eletrólito forte.

No caso do ácido acético, tanto a constante de dissociação ácida como, por exemplo, as trocas de energia livre de Gibbs padrão de formação das espécies envolvidas no processo de dissociação podem ser obtidas da Tabela 1.1, sendo possível, assim, empregar a equação 1.18 para calcular a energia livre de Gibbs padrão de reação e a equação 1.14 para se obter a constante de equilíbrio, que no caso considerado é a constante de dissociação do ácido fraco ( $K_a$ ). Da termodinâmica, sabe-se que

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu \Delta G_f^0 (\text{produtos}) - \sum \nu \Delta G_f^0 (\text{reagentes}) \quad \text{Equação 1.18}$$

sendo  $\nu$  os respectivos coeficientes estequiométricos.

Assim, considerando-se a reação de dissociação simplificada do ácido acético (equação 1.19):



tem-se que:

$$\Delta G_r^0 = [\Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}) + \Delta G_f^0(\text{H}^+_{(\text{aq})})] - [\Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})})] = (-372,46 + 0) - (-399,61) = 27,15 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Equação 1.18}$$

Substituindo-se o valor de  $\Delta G_r^0$  obtido (equação 1.18) na equação 1.14, para  $R$  igual a  $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  e  $T$  igual a  $298,15 \text{ K}$ , obtém-se um valor de  $K_a$  igual a  $1,8 \times 10^{-5}$  ou  $\text{p}K_a(-\log K_a)$  igual a  $4,74$ , como apresentado na Tabela 1.1. Como  $\Delta G_r^0$  para a dissociação do ácido acético é positiva, tem-se uma constante de equilíbrio de dissociação deste ácido bem menor que a unidade, favorecendo assim o reagente (HAc) que está pouco dissociado em solução aquosa nestas condições experimentais. Como será visto no capítulo 2, o valor de  $K_a$  do ácido acético, ou o valor da constante de dissociação deste ácido, poderá ser determinado por medidas de condutância molar do ácido acético,  $\Lambda_{\text{HAc}}$ , em uma dada concentração inicial,  $C_0$ , e o valor da condutância molar à diluição infinita ( $\Lambda_{\text{HAc}}^0$ ) (valor tabelado). Outra possibilidade para se determinar o valor da constante de dissociação de um ácido fraco é empregar a equação 1.24 (ver adiante na seção 1.4) e os valores de entalpia e de entropia padrão de reação. Para calcular estas grandezas, devem-se utilizar os valores de  $\Delta H_f^0$  e  $\Delta S_f^0$  de reagentes e produtos fornecidos na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1** Valores de parâmetros termodinâmicos de alguns ácidos e bases a 25 °C e atividade das espécies igual à unidade – adaptada de Dean, Lide.<sup>3</sup>

Espécie química	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{p}K_a$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,85	-237,19	69,96	14,00
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241,83	-228,59	188,72	
$\text{H}^+_{(aq)}$	0	0	0	-
$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	-285,85	-237,19	69,96	
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	-488,44	-399,61	178,49	4,74
$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	-488,86	-372,46	86,53	
$\text{HF}_{(aq)}$	-330,08	-296,82	88,7	3,45
$\text{F}^-_{(aq)}$	-332,63	-278,79	-13,8	
$\text{HCN}_{(aq)}$	107,0	119,55	124,56	
$\text{CN}^-_{(aq)}$	150,48	172,22	94,05	
$\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	-39,3	-27,36	122,2	7,04 e 14,96
$\text{HS}^-_{(aq)}$	-17,66	12,59	61,1	
$\text{S}^{2-}_{(aq)}$	41,8	83,7	-14,6	
$\text{OH}^-_{(aq)}$	-229,95	-157,27	-10,54	
$\text{NH}_3_{(aq)}$	-80,83	-26,61	110,0	4,74
$\text{NH}_4^+_{(aq)}$	-132,80	-79,50	112,84	
$\text{N}_2\text{H}_4_{(aq)}$	34,28	127,91	137,94	5,52
$\text{N}_2\text{H}_5^+_{(aq)}$	-7,52	82,35	150,48	

Uma reação que merece destaque é aquela entre o hidrogênio gasoso e o oxigênio gasoso (equação 1.20):



Esta reação é altamente espontânea, no entanto, a 25 °C e na ausência de catalisador, leva anos para se processar. A reação inversa é lenta e não espontânea. Quando a reação de formação de um produto é espontânea, a reação inversa não é espontânea. Como se sabe então que essa reação é altamente espontânea? Calculando-se ou procurando-se o valor da energia livre padrão de formação da  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ,  $\text{H}_{2(g)}$  e  $\text{O}_{2(g)}$  a 25 °C. Nesta temperatura, tem-se que  $\Delta G_r^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$  é igual a  $-228,59 \text{ kJ mol}^{-1}$  de água formada (ver Tabela 1.1) ou de  $-457,14 \text{ kJ mol}^{-1}$  da reação balanceada. Assim, substituindo-se esse valor da troca de energia livre de Gibbs padrão na equação 1.14, tem-se que o valor da constante de equilíbrio é igual a  $1,25 \times 10^{80} \text{ atm}^{-1}$ . Do ponto de vista termodinâmico, a reação de formação da água no estado gasoso é altamente espontânea, uma vez que possui energia livre de Gibbs padrão

<sup>3</sup> Dean (1985), Lide (2003-2004).

de reação negativa (neste caso  $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O})$  é igual a  $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O})$ ) ou constante de equilíbrio bem maior do que a unidade. No entanto, há impedimentos cinéticos, levando-se um longo tempo para se processar, como mencionado. Desta maneira, uma reação química se processa quando há condições favoráveis termodinâmicas e também cinéticas.

Do ponto de vista quantitativo, a extensão de uma reação química pode ser então medida pela variação da energia livre de Gibbs padrão de reação ( $\Delta G_r^0$ ) ou pela constante de equilíbrio da reação ( $K$ ), em condições de temperatura e pressão constantes, independentemente da composição do sistema no início e no fim da reação química.

### 1.3 Rendimento de uma reação química

Em muitos casos, o rendimento de uma reação química não é total ou completo, sendo a quantidade de produto obtida menor do que aquela prevista pela reação química (equação química). Esse tipo de situação acontece quando a reação inversa não é desprezível ou quando há perda de massa do produto da reação e/ou formação de produtos secundários.

Sendo assim, define-se o rendimento de uma reação em percentagem ( $R\%$ ) como:

$$R(\%) = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{teo}}} \times 100 \quad \text{Equação 1.21}$$

sendo  $m_{\text{exp}}$  a massa determinada experimentalmente do produto e  $m_{\text{teo}}$  a massa teórica do produto da reação. Nos métodos clássicos da Química Analítica Quantitativa, gravimetria e volumetria, as reações selecionadas devem ter rendimentos próximos de 100%, para a obtenção de métodos analíticos com alta exatidão (valor obtido próximo do valor verdadeiro). Por outro lado, nos métodos cinéticos e/ou em fluxo (análise por injeção em fluxo), a obtenção do sinal analítico é feita em condições dinâmicas, antes que a reação atinja o equilíbrio, e o rendimento da reação não é uma condição necessária para a obtenção de um método com alta exatidão. Nestes casos, no tempo selecionado para a determinação do analito, a repetibilidade do sinal analítico é de grande importância. Algumas vantagens dos métodos em fluxo e/ou cinéticos de análise são a possibilidade de se empregar um número muito maior de reações químicas lentas ou rápidas e, geralmente, o menor custo por determinação do analito em decorrência da alta frequência analítica.

## 1.4 Alteração do estado de equilíbrio: o princípio de Le Chatelier

Em 1884, Henri Louis Le Chatelier<sup>4</sup> publicou um princípio estabelecendo que se um sistema em equilíbrio é submetido a uma perturbação externa, esse sistema irá se deslocar no sentido contrário a essa perturbação, a fim de compensar ou contrabalançar essa perturbação (efeito externo).

Para ilustrar esse princípio, considere a reação entre 3 mol de  $A_{2(g)}$  e 1 mol de  $B_{2(g)}$  produzindo 2 mol de  $BA_{3(g)}$ , como mostrado na equação 1.22. Ao se processar essa reação química, há a liberação de calor, uma vez que a reação é exotérmica com  $\Delta H^\circ$  igual a  $-100,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



Um aumento da pressão parcial de  $B_{2(g)}$  irá favorecer a reação dos reagentes para o produto, o mesmo acontecendo se for aumentada a pressão parcial de  $A_{2(g)}$ . Por outro lado, se for aumentada a pressão parcial da  $BA_{3(g)}$ , a reação irá favorecer a reação do produto para os reagentes, aumentando desta maneira as concentrações de  $A_{2(g)}$  e  $B_{2(g)}$ .

É muito importante pensar o que se passa em nível molecular e considerar que para haver uma reação química com a formação de um ou mais produtos há a necessidade das moléculas dos reagentes colidirem com energias suficientes para o rompimento de suas ligações químicas e formação de novas ligações. Ademais, as ligações químicas das moléculas dos produtos podem se romper quando estas se chocam com outras moléculas e formam moléculas dos reagentes, quando há condições energéticas favoráveis para isso ocorrer. Quando estes eventos acontecem a uma taxa constante, o número de rompimentos das ligações químicas entre os átomos dos reagentes e número de rompimentos das ligações químicas entre os átomos dos produtos se mantém constante, sendo estabelecido um estado de equilíbrio que, em nível macroscópico, é caracterizado pela não variação das concentrações no equilíbrio de reagentes e de produtos a uma determinada temperatura e pressão. Outrossim, em nível molecular, as ligações químicas das moléculas de reagentes e de produtos continuam se rompendo e se formando a uma velocidade constante.

Se houver uma diminuição do volume do recipiente contendo essas substâncias gasosas em equilíbrio, haverá um aumento instantâneo das pressões parciais de cada substância, sendo que a reação irá favorecer a formação das espécies que proporcionarem uma diminuição da pressão total do sistema. Como a pressão total do sistema é a soma das pressões parciais de cada substância (lei de Dalton das pressões parciais) e a pressão parcial de cada substância é proporcional ao número de colisões de cada molécula por área do recipiente que as contém, para haver uma diminuição da pressão total, o sistema deverá se deslocar no sentido do maior para o

<sup>4</sup> Campbell (1985).

de menor quantidade de substância (número de mol), ou seja, dos reagentes (quantidade de substância total 4) para o produto (quantidade de substância total 2).

Se ao sistema em equilíbrio for adicionado um gás inerte (e.g. He, Ar), haverá também um aumento da pressão total do sistema. No entanto, como as pressões parciais dos gases considerados (equação 1.22) permanecem as mesmas, uma vez que o volume do recipiente não é alterado, a condição de equilíbrio é mantida, não havendo favorecimento dos reagentes ou dos produtos. Para chegar a essa conclusão, teve-se de considerar que, ao nível molecular, o volume dos gases é desprezível.

A presença de um catalisador irá aumentar a velocidade da reação de formação de  $\text{BA}_{3(\text{g})}$ , chegando-se ao estado de equilíbrio dinâmico em um menor tempo de reação. O catalisador empregado nas reações químicas altera o caminho reacional, havendo uma diminuição da energia de ativação da reação e, conseqüentemente, da velocidade da reação química. Como a entalpia de reação permanece a mesma (grandeza termodinâmica), o emprego de um catalisador não altera o estado de equilíbrio do sistema químico; portanto, ao final do processo, o equilíbrio atingido será o mesmo com ou sem o emprego do catalisador.

Finalmente, para poder prever o efeito da temperatura sobre o equilíbrio de uma reação química, considere a equação de Gibbs-Helmholtz (equação 1.23):

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad \text{Equação 1.23}$$

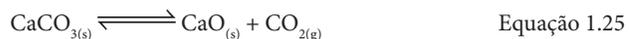
Combinando-se a equação 1.14 e a equação 1.23, obtém-se a equação 1.24:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R}\right)} \quad \text{Equação 1.24}$$

Como pode ser observado, o termo entrópico,  $\frac{\Delta S_r^0}{R}$ , não depende da tempe-

ratura. Analisando-se o termo entálpico  $\frac{-\Delta H_r^0}{RT}$ , pode-se prever que um aumento da temperatura para as reações endotérmicas ( $\Delta H_r^0 > 0$ ) levará a um aumento da constante de equilíbrio, favorecendo assim a formação dos produtos. No caso das reações exotérmicas ( $\Delta H_r^0 < 0$ ), um aumento da temperatura irá diminuir o valor da constante de equilíbrio, aumentando desta maneira a concentração dos reagentes.

Cabe enfatizar que, em equilíbrios envolvendo sistemas heterogêneos, a aplicação do princípio de Le Chatelier deve ser feita com cautela. Assim, por exemplo, na decomposição térmica do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e gás carbônico (equação 1.25):



a expressão da constante de equilíbrio da reação é dada por

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \quad \text{Equação 1.26}$$

sendo  $K_p$  a constante de equilíbrio da reação (equação 1.25) que depende apenas da pressão parcial de gás carbônico ( $p_{\text{CO}_2}$ ).

Considerando-se um recipiente fechado a volume e temperatura constantes, tem-se que a constante de equilíbrio pode ser também escrita como (equação 1.27)

$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{Equação 1.27}$$

Observa-se que a constante de equilíbrio pode ser expressa em função da pressão parcial (que no caso do exemplo é também a pressão total) ou concentração do gás carbônico ( $K_c$  depende da concentração de gás carbônico), e não depende das concentrações das substâncias sólidas, uma vez que as concentrações de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  e de  $\text{CaO}_{(s)}$  são constantes (há um número constante de cátions e ânions no retículo cristalino destes compostos por unidade de volume). Como será visto no capítulo 3, a atividade de compostos sólidos, por definição, é igual à unidade.

Considerando-se a reação química representada pela equação 1.25, se a esse sistema em equilíbrio for adicionada certa quantidade de  $\text{CO}_{2(g)}$ , aplicando-se o princípio de Le Chatelier, este prevê que o sistema deverá se deslocar no sentido do reagente. No entanto, se for adicionada certa massa de  $\text{CaO}_{(s)}$  ao sistema fechado, mantendo-se constantes o volume do recipiente e a temperatura, não haverá deslocamento da reação no sentido do reagente, visto que a constante de equilíbrio não depende das substâncias no estado sólido, uma vez que suas concentrações são constantes, independentemente de haver em equilíbrio alguns miligramas ou toneladas da substância sólida. A adição de certa massa de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  ao sistema em equilíbrio também não terá qualquer efeito sobre o mesmo. Estas situações, portanto, não são previstas pelo princípio de Le Chatelier, e uma análise do sistema em nível molecular se faz necessária.

As mesmas observações são válidas para as reações químicas envolvendo um composto de baixa solubilidade em equilíbrio com os seus íons em solução. O cloreto de prata possui baixa solubilidade em água, e o equilíbrio com os seus íons pode ser representado a seguir (equação 1.28):



sendo a constante de equilíbrio expressa em função das concentrações ou das atividades dos íons em equilíbrio em solução, não dependendo, portanto, da concentração de  $\text{AgCl}_{(s)}$ :

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \quad \text{Equação 1.29}$$

sendo  $K_s$  a constante do produto de solubilidade e  $[Ag^+]$  e  $[Cl^-]$  a concentração em mol  $L^{-1}$  (ou quantidade de substância por litro) dos íons em equilíbrio com a substância sólida em solução, que, neste caso, é a própria solubilidade do sal. As mesmas observações devem ser feitas neste tipo de equilíbrio heterogêneo, como aquelas feitas no exemplo anterior em termos do princípio de Le Chatelier. A adição de mais  $AgCl_{(s)}$  em solução não tem nenhum efeito sobre a reação de formação de mais íons em solução, permanecendo assim constante a solubilidade do sal nas condições experimentais consideradas. Como verificado anteriormente, é possível calcular o valor de  $K_s$  do  $AgCl_{(s)}$  a 25 °C utilizando-se os valores tabelados (Tabela 1.2) da energia livre de Gibbs padrão de formação. Assim, a troca de energia livre de Gibbs padrão da reação de solubilização de  $AgCl_{(s)}$  (equação 1.28) é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= [\Delta G_f^0(Ag^+_{(aq)}) + \Delta G_f^0(Cl^-_{(aq)})] - [\Delta G_f^0(AgCl_{(s)})] = [77,04 - 131,13] - [-109,70] = \\ &= 55,61 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Equação 1.18}$$

Como

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_s \quad \text{Equação 1.14}$$

$$\ln K_s = -22,44 \quad \text{Equação 1.30}$$

ou

$$K_s = 1,80 \times 10^{-10} \quad \text{Equação 1.31}$$

sendo o valor de

$$pK_s = -\log K_s = 9,74 \quad \text{Equação 1.32}$$

A mesma discussão apresentada anteriormente pode ser feita para esse equilíbrio heterogêneo. Como  $\Delta G_r^0$  da reação é positivo, o valor da constante do produto das solubilidades é menor que a unidade, favorecendo assim o reagente, no exemplo, o  $AgCl_{(s)}$ , que possui baixa solubilidade, sendo a solubilidade desse composto calculada como:

$$s = (K_s)^{\frac{1}{2}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.33}$$

Outra maneira de se calcular o valor de  $K_s$  é empregar a equação 1.24 e os valores da entalpia padrão e da entropia padrão da reação de solubilização do  $AgCl_{(s)}$  em seus íons (ver exemplo 1.1). Na Tabela 1.2 são apresentados os valores de alguns parâmetros termodinâmicos (entalpia padrão, energia livre padrão de Gibbs, entropia padrão de formação e  $pK_s$  de algumas substâncias ou espécies mais comuns

para que o leitor possa calcular os valores das constantes de equilíbrio empregando a equação 1.23).

**Tabela 1.2** Valores de parâmetros termodinâmicos de alguns compostos de baixa solubilidade e atividade das espécies igual à unidade a 25 °C – adaptada de Dean, Lide.<sup>5</sup>

Espécie química	$\Delta H_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^0/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{p}K_s$
$\text{AgCl}_{(s)}$	-126,95	-109,70	96,14	9,74
$\text{Ag}^+_{(aq)}$	105,48	77,04	72,61	
$\text{Cl}^-_{(aq)}$	-166,99	-131,13	56,43	
$\text{AgBr}_{(s)}$	-100,3	-96,90	113,95	12,30
$\text{Br}^-_{(aq)}$	-121,43	-103,87	82,35	
$\text{AgI}_{(s)}$	-62,33	-66,25	109,36	15,82
$\text{PbI}_2_{(s)}$	-157,54	-162,89	198,72	8,15
$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	1,63	-24,31	21,3	
$\text{I}^-_{(aq)}$	-55,13	-51,54	111,19	

### Exemplo 1.1

Calcule o valor de  $K_s$  para o  $\text{AgCl}_{(s)}$  empregando os parâmetros termodinâmicos de formação do  $\text{AgCl}_{(s)}$ ,  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  e  $\text{Ag}^+_{(aq)}$  a 25 °C.

Para o cálculo da constante do produto de solubilidade do cloreto de prata (equação 1.24), há necessidade de se conhecerem os valores de entalpia de reação nas condições-padrão ( $\Delta H_r^0$ ) e a entropia de reação nas condições-padrão ( $\Delta S_r^0$ ), como mostrado respectivamente a seguir.

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \Delta H_f^0 (\text{produtos}) - \sum \nu \Delta H_f^0 (\text{reagentes}) \quad \text{Equação 1.34}$$

$$\Delta H_r^0 = 105,48 - 166,99 - (-126,95) = 65,44 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Equação 1.35}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu \Delta S_f^0 (\text{produtos}) - \sum \nu \Delta S_f^0 (\text{reagentes}) \quad \text{Equação 1.36}$$

$$\Delta S_r^0 = 72,61 + 56,43 - (+96,14) = 32,9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad \text{Equação 1.37}$$

Empregando-se agora a equação 1.24, obtém-se:

$$K_s = e^{\left( \frac{-65,44}{8,314 \times 10^{-3} \times 298,15} + \frac{32,9 \times 10^{-3}}{8,314 \times 10^{-3}} \right)} = 1,80 \times 10^{-10} \quad \text{Equação 1.38}$$

<sup>5</sup> Dean (1985), Lide (2003-2004).

Este valor da constante calculado é o mesmo que aquele encontrado anteriormente (equação 1.31).

Considerando-se agora o equilíbrio de complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$  com a amônia, e o valor da variação de energia livre de Gibbs de formação do complexo  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$  de  $-226,10 \text{ kJ mol}^{-1}$  e dos reagentes (ver Tabela 1.3), é possível então calcular o valor da constante de estabilidade ou de complexação global para a reação de complexação (equação 1.39):



empregando-se a equação 1.18:

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu \Delta G_f^0 (\text{produtos}) - \sum \nu \Delta G_f^0 (\text{reagentes}) = [(-226,10) - (-77,61) - 4 \times (-26,51)] = -42,49 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Equação 1.18}$$

e a equação 1.14:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \beta_4 \quad \text{Equação 1.14}$$

obtém-se um valor de

$$\ln \beta_4 = 17,14 \text{ ou } \beta_4 = 2,78 \times 10^7 (\text{mol L}^{-1})^{-4} \text{ ou } p\beta_4 = 7,4 \quad \text{Equação 1.40}$$

para  $R$  igual a  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $T$  igual a  $298,15 \text{ K}$ . Reflita a respeito das unidades de concentração da constante global de complexação. O valor negativo da variação da energia livre de Gibbs e o seu valor numérico relativamente elevado permite, assim, prever que a reação é espontânea, favorecendo a formação do complexo tetramin cádmio(II). O valor da constante de estabilidade global bem maior do que a unidade corrobora com esta conclusão. Aqui também, o princípio de Le Chatelier deve ser aplicado com cautela. A adição de mais complexante ( $\text{NH}_3$ ) no sistema em equilíbrio nem sempre leva à formação de concentrações maiores do complexo, uma vez que a concentração de  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$  pode limitar a extensão desse efeito externo por estar provavelmente em concentrações muito baixas em solução, como pode ser previsto pelo valor da constante de instabilidade:

$$K_{\text{inst}} = \frac{1}{\beta_4} = 3,6 \times 10^{-9} \quad \text{Equação 1.41}$$

limitando desta maneira a formação do complexo.

**Tabela 1.3** Valores de parâmetros termodinâmicos de alguns complexos a 25 °C – adaptada de Dean, Lide.<sup>6</sup>

Espécie química	$\Delta H_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^0/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$p\beta_n$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$	-449,80	-226,10	336,1	7,4
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$		-77,61		
$\text{NH}_3_{(\text{aq})}$	-80,83	-26,51	110,0	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$	-348,19	-111,2	273,4	12,6
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	64,39	64,98	-98,7	
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$	-532,9	-301,8	301,0	9,32
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	-152,42	-147,2	-106,5	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$	-111,8	-17,40	241,8	7,20
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	105,48	77,04	72,61	
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})}$	-1488,9	-1296,6	117,0	33,0
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	-530,86	-484,88	-321,44	
$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-229,95	-157,27	-10,54	
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$	363,6	489,9	138,1	30,22
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$	-64,0	-48,24	-	
$\text{CN}^-_{(\text{aq})}$	150,48	172,22	94,05	

Finalmente, em reações de oxidação-redução (reações Redox), a constante de equilíbrio depende apenas da concentração (ou atividade) dos íons em equilíbrio com a(s) substância(s) metálica(s) sólida(s) (ou líquida no caso do Hg) em solução. Por exemplo, na reação química de zinco metálico com  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  (equação 1.42):



a expressão da constante de equilíbrio é representada por:

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \text{Equação 1.43}$$

Neste caso também, a adição de mais substâncias metálicas ( $\text{Zn}^0$  e/ou  $\text{Cu}^0$ ) no sistema em equilíbrio não afetará o mesmo, situação que não é prevista pelo princípio de Le Chatelier.

Nas reações químicas envolvendo trocas de elétrons (reações de oxidação-redução ou reações Redox), a constante de equilíbrio pode ser determinada empregando-se a equação de Nernst, como será visto no capítulo 5.

<sup>6</sup> Dean (1985), Lide (2003-2004).

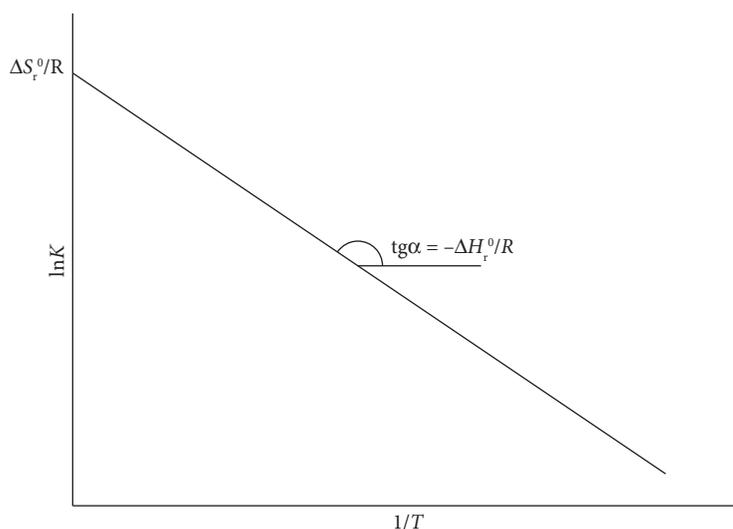
## 1.5 Efeito da temperatura: a equação de Van't Hoff

Se a variação da capacidade calorífica ( $\Delta C_p^0$ ) de todos os produtos nos seus estados padrão menos a capacidade calorífica de todos os reagentes nos seus estados padrão é zero para um dado intervalo de temperatura, então  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta S_r^0$  serão independentes da temperatura no intervalo considerado.

Aplicando-se o logaritmo neperiano em ambos membros da equação 1.24, obtém-se a seguinte equação (equação 1.44):

$$\ln K = \frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT} \quad \text{Equação 1.44}$$

A representação gráfica de  $\ln K$  em função de  $\frac{1}{T}$  é linear (Figura 1.1), sendo o coeficiente linear igual a  $\frac{\Delta S_r^0}{R}$  e o coeficiente angular igual a  $\frac{-\Delta H_r^0}{R}$ . Substituindo-se o valor da constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) nestes valores encontrados, determinam-se os valores de entropia e de entalpia da reação nestas condições experimentais.



**Figura 1.1** Representação gráfica de  $\ln K$  versus  $\frac{1}{T}$  ( $\text{K}^{-1}$ ).

A integração da equação 1.44, em um intervalo de temperatura entre  $T_1$  e  $T_2$ , resulta na equação integrada de Van't Hoff (equação 1.45):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{Equação 1.45}$$

Assim, conhecendo-se a constante de equilíbrio  $K_1$  em uma determinada temperatura  $T_1$  (temperatura termodinâmica) e a entalpia padrão de uma reação, é possível determinar o valor da constante de equilíbrio,  $K_2$ , em uma temperatura,  $T_2$ , naquele intervalo de temperatura cuja variação da capacidade calorífica ( $\Delta C_p^0$ ) é zero. Por outro lado, determinando-se  $K_1$  e  $K_2$  nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , por algum método analítico, é possível determinar o valor da entalpia de reação.

## 1.6 Equações fundamentais nos cálculos de equilíbrio químico

Nos cálculos de equilíbrio químico envolvendo reações ácido-base, de precipitação, de complexação ou de oxidação-redução, as constantes de equilíbrio são apropriadamente escritas em função das concentrações ou das atividades das espécies em equilíbrio em solução aquosa. Nos equilíbrios ácido-base, as constantes geralmente empregadas são aquelas de dissociação de um ácido fraco ( $K_a$ ) e de uma base fraca ( $K_b$ ). No entanto, como as soluções são aquosas, o equilíbrio de autodissociação da água deve ser considerado, uma vez que participa como fonte dos íons  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ . Ademais, as constantes de dissociação de um ácido e de sua base conjugada estão relacionadas com a constante de autodissociação (autoionização) da água ( $K_w$ ) (equação 1.46)

$$K_w = K_a \times K_b \quad \text{Equação 1.46}$$

sendo igual a  $1,0 \times 10^{-14}$  a 25 °C.

Outrossim, nos equilíbrios de precipitação, de complexação e de oxidação-redução, os cálculos envolvendo as constantes do produto de solubilidade,  $K_s$ , de estabilidade individual ou de formação,  $K_p$ , de estabilidade global,  $\beta_n$ , ou de oxidação-redução,  $K$ , e as equações de balanço de massa e de balanço de carga são também de extrema importância e serão discutidas a seguir em alguns exemplos.

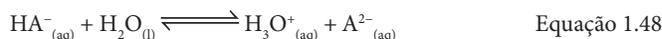
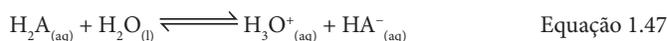
### 1.6.1 Equação de balanço de material ou de massa

O emprego das equações de balanço de material ou de massa será ilustrado em alguns exemplos a seguir.

## Exemplo 1.2

Se 0,05 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  for colocado em um balão volumétrico de 1 L e o volume for completado com água, qual é a relação em quantidade de substância das espécies em solução?

Como será visto no capítulo 2, o ácido sulfídrico é um ácido fraco diprótico, dissociando-se parcialmente em duas etapas, como mostrado nas equações 1.47 e 1.48, a seguir:



A equação de balanço de massa é escrita como:

$$C_A = 0,05 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad \text{Equação 1.49}$$

sendo que a concentração de todas as substâncias entre colchetes é expressa em  $\text{mol L}^{-1}$  e  $C_A = C_0$  é igual à concentração inicial de  $\text{H}_2\text{A}$  (ou concentração analítica).

## Exemplo 1.3

Um ácido orgânico HA em solução de um solvente orgânico forma um dímero,  $\text{H}_2\text{A}_2$ , mas não se dissocia em  $\text{H}^+_{(\text{org})}$  e  $\text{A}^-_{(\text{org})}$ . Assim, tem-se que:



a equação de balanço de massa será igual a:

$$C_A = [\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] \quad \text{Equação 1.51}$$

sendo  $C_A$  a concentração analítica, e o fator de multiplicação 2 deve ser empregado, uma vez que 2 mol de HA são necessários para a formação de 1 mol do dímero na reação de dimerização (equação 1.50).

### 1.6.2 Equação de balanço de carga

De acordo com o princípio da eletroneutralidade, todas as soluções são neutras, isto é, em todas as soluções não haverá excesso de carga positiva ou negativa na solução, uma vez que a soma das cargas negativas é igual à soma das cargas positivas.

### Exemplo 1.4

Em um recipiente contendo água pura, a água se autodissocia em  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  e  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ , assim a equação de balanço de carga será igual a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{Equação 1.52}$$

Se a esta solução for adicionado  $\text{NaNO}_3$ , a equação de balanço de carga será:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] \quad \text{Equação 1.53}$$

### Exemplo 1.5

Qual será a equação de balanço de carga para uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

O sulfato de sódio se dissocia em  $2\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  e  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ . Não considerando a hidrólise do ânion sulfato e considerando também a autodissociação da água, a equação de balanço de cargas pode ser escrita como:

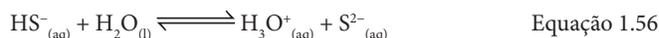
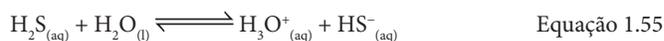
$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{Equação 1.54}$$

Nesta equação de balanço de carga (equação 1.54), a concentração de sulfato foi multiplicada por 2, uma vez que para cada mol do sal que se dissolve há a formação de 2 mol de  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  e 1 mol de  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ .

O emprego das equações de balanço de massa e de balanço de cargas é de grande utilidade na determinação da concentração de espécies em equilíbrio em solução e também nos gráficos de distribuição de espécies em solução, como será visto adiante.

## 1.7 Equilíbrio químico e constantes de equilíbrio: manipulando as constantes de equilíbrio

Para exemplificar a representação de um equilíbrio químico, a constante de equilíbrio e a manipulação de constantes de equilíbrio, considere a dissociação do ácido sulfídrico a 25 °C com constantes de dissociação  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  iguais a  $1,0 \times 10^{-7}$  e  $1,0 \times 10^{-14}$ , respectivamente. A representação das reações químicas em equilíbrio desse ácido diprótico é dada pelas equações químicas seguintes (equações 1.55 e 1.56):

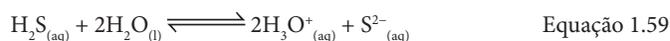


sendo as equações das constantes de equilíbrio de dissociação dadas por:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{Equação 1.57}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{Equação 1.58}$$

O equilíbrio de dissociação total do ácido sulfídrico é dado pela soma dos processos parciais (soma das dissociações parciais), sendo a constante de equilíbrio total dada pelo produto dos processos parciais.



$$K_{a(\text{H}_2\text{S})} = K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7} \times 10^{-14} = 10^{-21} \quad \text{Equação 1.60}$$

Como pode ser observado, a equação química da reação resultante é a soma das duas equações (que representam as duas reações químicas sucessivas). Se a essas espécies em equilíbrio for adicionado um sal solúvel de cádmio, haverá a formação de  $\text{CdS}_{(\text{s})}$  de baixa solubilidade ( $K_s = 6,0 \times 10^{-27}$ ), sendo agora a reação total escrita como:



e a constante de equilíbrio total é escrita como:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{K_s} = \frac{10^{-21}}{6,0 \times 10^{-27}} = 1,67 \times 10^5 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}][\text{Cd}^{2+}]} \quad \text{Equação 1.62}$$

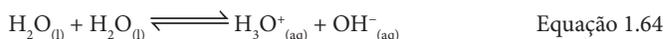
Como será visto, a reação de dissociação do ácido sulfídrico é parcial, uma vez que as constantes de equilíbrio de dissociação são bem menores do que a unidade. No entanto, a formação de  $\text{CdS}_{(\text{s})}$  é altamente favorável, visto que a constante de equilíbrio do processo total é bem maior que a unidade ou a troca de energia livre de Gibbs padrão:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{Equação 1.63}$$

é negativa, característica de processos espontâneos.

### 1.7.1 Reações de ácidos e bases

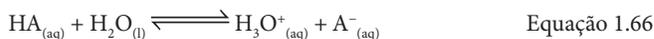
Uma pequena revisão histórica do conceito de ácido e base será dada no capítulo 2. As reações entre um ácido e uma base são caracterizadas pelas trocas protônicas entre um ácido e uma base. Segundo a teoria de Lowry-Brønsted, o ácido é um doador de próton e a base uma substância aceptora de próton ( $H^+$ ). Esse conceito pode ser aplicado na autodissociação da água:



$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \text{Equação 1.65}$$

A água é anfiprótica, pois pode receber ou doar prótons, e o valor da constante de autodissociação da água deverá ser calculado em função das atividades dos íons hidrônio e hidroxila, como será visto no capítulo 2.

No caso de uma solução aquosa de um ácido fraco, HA, em água, tem-se que:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Equação 1.67}$$

HA é o ácido, pois doa o  $H^+$  à água, sendo esta última a base, pois recebeu o próton do HA. Aqui também, como será discutido no capítulo 2, a constante de dissociação do ácido fraco deverá ser escrita em função das atividades das espécies químicas em equilíbrio na solução.

Em ambos exemplos, a concentração da água é praticamente constante e igual a  $55,56 \text{ mol L}^{-1}$  ( $1000 \text{ g L}^{-1}/18 \text{ g mol}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ , sendo assim incorporada no valor da constante de equilíbrio considerada.

Para o equilíbrio de uma base em solução aquosa, a situação é idêntica à anterior. Agora a água (solvente) é o ácido doando um próton para a base, como mostrado na equação 1.68:



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[:B]} \quad \text{Equação 1.69}$$

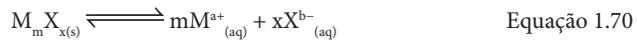
A constante de dissociação da base fraca (equação 1.69) deverá ser expressa em função das atividades das espécies em equilíbrio no lugar das concentrações em quantidade de substância por litro.

Finalizando, como visto anteriormente, as constantes de dissociação de um ácido e de sua base conjugada estão relacionadas com a constante de autodissociação da água ( $K_w$ ) pela equação 1.46:

$$K_w = K_a \times K_b \quad \text{Equação 1.46}$$

### 1.7.2 Reações de precipitação

O equilíbrio envolvendo um precipitado de uma substância de baixa solubilidade,  $M_m X_{x(s)}$ , e seus íons em solução ( $mM_{(aq)}^{a+} + xX_{(aq)}^{b-}$ ) pode ser representado por:



sendo a constante de equilíbrio do sistema heterogêneo escrita em função da concentração (ou atividade) dos íons da solução saturada:

$$K_s = [M^{a+}]^m [X^{b-}]^x \quad \text{Equação 1.71}$$

uma vez que a concentração da substância de baixa solubilidade ( $M_m X_{x(s)}$ ) é constante, como discutido, sendo a sua concentração incorporada no valor da constante do produto de solubilidade (ou produto de solubilidade).

Se  $s$  for a solubilidade de  $M_m X_{x(s)}$ , substituindo-se esse valor na expressão de  $K_s$ , tem-se:

$$K_s = (ms)^m (xs)^x = m^m x^x s^{(m+x)} \quad \text{Equação 1.72}$$

sendo então a solubilidade igual a:

$$s = \sqrt[m+x]{\frac{K_s}{m^m x^x}} = \left( \frac{K_s}{m^m x^x} \right)^{\frac{1}{(m+x)}} \quad \text{Equação 1.73}$$

Considerando-se todas as reações envolvidas na dissolução do brometo de prata, têm-se os seguintes equilíbrios em solução:



As constantes de equilíbrio correspondentes a estas reações químicas (equações de 1.74 a 1.76) são:

$$K_0 = [\text{AgBr}_{(\text{aq})}] \quad \text{Equação 1.77}$$

$$\frac{1}{K_f} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{AgBr}_{(\text{aq})}]} \quad \text{Equação 1.78}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad \text{Equação 1.79}$$

Como será discutido, essas constantes de equilíbrio deveriam ser expressas em função das atividades das espécies em solução no lugar de suas concentrações. A constante  $K_0$  é a solubilidade intrínseca do brometo de prata,  $K_f$  a constante de formação do  $\text{AgBr}_{(\text{aq})}$  e  $K_s$ , a constante do produto das solubilidades do brometo de prata. As medidas experimentais de duas das três constantes,  $K_0$ ,  $K_f$  e  $K_s$ , permitirão calcular o valor da constante de equilíbrio restante empregando-se a equação 1.80:

$$K_s = \frac{K_0}{K_f} \quad \text{Equação 1.80}$$

### 1.7.3 Reações de complexação

Considerando-se que a complexação de um cátion metálico M com um ligante L se processa em quatro etapas com a formação dos respectivos complexos  $\text{ML}$ ,  $\text{ML}_2$ ,  $\text{ML}_3$  e  $\text{ML}_4$  e que as cargas da espécie metálica e do ligante foram omitidas, no equilíbrio tem-se que:



$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad \text{Equação 1.85}$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} \quad \text{Equação 1.86}$$

$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \quad \text{Equação 1.87}$$

$$K_4 = \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]} \quad \text{Equação 1.88}$$

As constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são conhecidas como constantes de formação individuais dos complexos, constantes individuais de complexação, constantes de complexação por etapas ou constantes de estabilidade individuais dos complexos. Nesta obra será empregada esta última denotação. Por outro lado, definem-se as constantes de estabilidade global dos complexos  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  e  $\beta_4$  como:

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{Equação 1.89}$$

$$\beta_2 = K_1 \times K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad \text{Equação 1.90}$$

$$\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \quad \text{Equação 1.91}$$

$$\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4} \quad \text{Equação 1.92}$$

Neste tipo de equilíbrio, também são usadas as atividades de cada uma das espécies envolvidas no lugar das concentrações das espécies.

Considerando-se a reação de dissociação da espécie com 4 ligantes (equação 1.93), inversa de  $\beta_4$  (equação 1.92), tem-se que:



$$K_{\text{inst}} = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[M][L]^4}{[ML_4]} \quad \text{Equação 1.94}$$

sendo  $K_{\text{inst}}$  a constante de dissociação ou de instabilidade do complexo com 4 ligantes. De forma similar, podem ser escritas as constantes de dissociação das outras espécies complexas com menor número de ligantes.

### 1.7.4 Reações de oxidação-redução

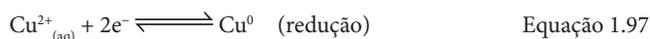
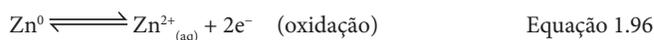
As reações de oxidação-redução (reações Redox) são caracterizadas pelas transferências de elétrons entre os reagentes e também, do ponto de vista de sua extensão, favorecem na maioria dos casos a formação dos produtos, ou seja, são reações que possuem constantes de equilíbrio elevadas. Estas constantes de equilíbrio não são tabeladas, mas podem ser calculadas facilmente empregando-se os potenciais padrão de eletrodo ( $E^0$ ) tabelados ou potenciais formais de eletrodo ( $E^*$ ), como será visto no capítulo 5.

Um exemplo clássico é a reação entre o zinco metálico ( $Zn^0$ ) e  $Cu^{2+}$  em solução, ou seja,  $Cu^{2+}_{(aq)}$ :



Esta reação pode ser acompanhada macroscopicamente, uma vez que a coloração azul intensa da solução dos íons  $Cu^{2+}_{(aq)}$  vai se atenuando, ao mesmo tempo que surge uma película (ou filme) de cobre metálico ( $Cu^0$ ) sobre a superfície do zinco metálico ( $Zn^0$ ).

Nesta reação, portanto, há transferência de elétrons do  $Zn^0$  para os íons  $Cu^{2+}_{(aq)}$ , sendo o zinco oxidado em íons  $Zn^{2+}_{(aq)}$  e  $Cu^{2+}_{(aq)}$  reduzido simultaneamente em cobre metálico ( $Cu^0$ ) sobre a superfície do zinco metálico. Escrevendo-se as duas semirreações com as devidas transferências de elétrons, tem-se que:



Quando há perda ou doação de elétrons (equação 1.96), diz-se que a espécie está sofrendo oxidação ou está se oxidando, sendo o zinco metálico conhecido como agente redutor ou simplesmente redutor, uma vez que promoveu a redução dos íons  $Cu^{2+}_{(aq)}$  da solução. Por outro lado, o  $Cu^{2+}_{(aq)}$  recebeu elétrons do zinco metálico, reduzindo-se a cobre metálico. Nesta reação de redução, o  $Cu^{2+}_{(aq)}$  é conhecido como agente oxidante, ou oxidante, por promover a oxidação do zinco metálico ao seu íon divalente ( $Zn^{2+}$ ). Como mencionado, neste tipo de reação há uma troca simultânea de elétrons, sendo que na reação global de oxidação-redução (equação 1.95) não poderá haver excesso de elétrons em nenhum dos lados da equação química, sendo importante, após a combinação de duas semirreações, balancear a reação global obtida levando em consideração o balanço de massas e de cargas.

## 1.8 Constantes de equilíbrio termodinâmica e condicional (formal)

Para relacionar as constantes termodinâmica e condicional (ou formal), discutir-se-á brevemente a teoria de Debye-Hückel, que relaciona a força iônica ( $I$ ) da solução com os coeficientes de atividade das espécies. Uma vez conhecido o coeficiente de atividade e a concentração de uma espécie em solução, é possível, então, determinar a atividade da espécie. Após o conhecimento das concentrações e das atividades das espécies em uma solução com determinada força iônica, as constantes de equilíbrio termodinâmica e condicional poderão ser determinadas e relacionadas.

### 1.8.1 Teoria de Debye-Hückel, atividades e coeficientes de atividade

Em todos os cálculos envolvendo as constantes de equilíbrio, é importante empregar os valores das constantes que correspondem às condições das soluções especificadas nos problemas. Nos exemplos e problemas descritos neste livro, é assumido que são soluções aquosas e na temperatura de 25 °C. A força ou intensidade iônica, no entanto, irá variar de uma solução aquosa para outra, podendo ser significativo o seu efeito sobre o equilíbrio químico.

À medida que se vai aumentando a concentração de um eletrólito em solução, a atmosfera iônica, de carga contrária, ao redor do cátion ou do ânion desse eletrólito, reduz tanto a sua velocidade como a reatividade, fazendo com que a solução se comporte como se a concentração do eletrólito fosse menor do que aquela concentração real ou estequiométrica (concentração  $[A]$  do eletrólito). A concentração efetiva de cada espécie em solução é conhecida como a atividade da espécie em solução. Em forças ou intensidades iônicas muito elevadas, o inverso pode ser verdadeiro, devido à diminuição da concentração efetiva da água.

Desta maneira, para uma solução diluída de um eletrólito, o cátion e o ânion não sofrem interferência nem de atração e nem de repulsão de outros íons, comportando-se idealmente, sendo a concentração analítica de cada espécie igual à concentração efetiva da espécie, ou seja, a atividade de cada espécie. Por outro lado, para soluções que não se comportam idealmente, a concentração analítica do cátion ou do ânion de um eletrólito  $A$  deverá ser corrigida por um coeficiente de proporcionalidade conhecido como coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , sendo então a atividade de uma espécie  $i$  ( $a_i$ ) escrita como:

$$a_i = \gamma_i [i] \quad \text{Equação 1.98}$$

Assim, para soluções diluídas, que se comportam idealmente, tem-se que a força iônica ( $I$ ) da solução tende a zero ( $I \rightarrow 0$ ),  $\gamma_i$  tende à unidade ( $\gamma_i \rightarrow 1$ ) e a

atividade da espécie  $i$  tende ao valor da concentração de  $i$  em solução ( $a_i \rightarrow [i]$ ), uma vez que o coeficiente de atividade para soluções ideais tende à unidade, como discutido. À medida que se vai aumentando a força iônica da solução, o coeficiente de atividade vai diminuindo, como previsto pela lei limite de Debye-Hückel, proposta em 1923. A dedução dessa lei teórica foi baseada em duas leis que descrevem a interação entre os íons de um eletrólito, a saber: 1) a lei de Coulomb de atração (íons de carga oposta) e repulsão entre os íons (íons de mesma carga) e 2) a lei de distribuição de Boltzmann, que descreve a agitação térmica dos íons que os mantém em solução, contrária, assim, aos efeitos de atração e repulsão dos íons (lei de Coulomb). Não é objetivo deste livro a dedução dessa lei, que pode ser encontrada no artigo original<sup>7</sup> ou em obra especializada.<sup>8</sup>

Em 1921, Lewis e Randall já haviam introduzido o conceito de força iônica de eletrólitos fortes e verificaram experimentalmente a seguinte relação entre força iônica e a concentração molal (quantidade de substância do soluto por kg do solvente) de uma espécie  $i$  em solução:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad \text{Equação 1.99}$$

sendo  $I$  a força ou intensidade iônica da solução,  $m_i$  a molalidade da espécie  $i$  em solução e  $Z_i$  a carga da espécie  $i$  em solução. Considerando-se soluções aquosas diluídas a 25 °C, tem-se que a densidade da solução é igual a 1,0 g mL<sup>-1</sup> e a molalidade da espécie  $i$  pode ser expressa em quantidade de substância da espécie  $i$  por litro da solução ( $c_i$ ), e a equação 1.99 pode ser escrita como:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad \text{Equação 1.100}$$

Para soluções diluídas e forças iônicas até 0,01 mol L<sup>-1</sup> ( $0 < I < 0,01$  mol L<sup>-1</sup>), tem-se pela lei limite de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \sqrt{I} \quad \text{Equação 1.101}$$

sendo o valor de  $A$  igual  $1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ ,  $\epsilon$  a constante dielétrica e  $T$  a temperatura termodinâmica. A 25 °C,  $A$  é igual a 0,51 para soluções aquosas e os demais termos definidos anteriormente. Como pode ser observado, o valor de  $\gamma_i$  depende da força iônica da solução e também da carga  $Z_i$  do íon  $i$ .

Para soluções com forças iônicas ( $I$ ) entre 0,01 e 0,05 mol L<sup>-1</sup>, Debye-Hückel deduziram uma lei estendida:

<sup>7</sup> Debye e Hückel (1923).

<sup>8</sup> Laitinen e Harris (1975).

$$-\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{(1 + Ba\sqrt{I})} \quad \text{Equação 1.102}$$

sendo  $a$  o raio efetivo do íon hidratado,  $B$  uma constante igual a  $0,33 \times 10^8$  e os demais termos já definidos. Na Tabela 1.4 são apresentados os coeficientes de atividade individuais para várias espécies nas forças iônicas de 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; e 0,1 mol L<sup>-1</sup> e, também, o valor de  $a \times 10^8$ . O raio efetivo do íon hidratado,  $a$ , para a maioria dos íons é igual a  $3 \times 10^{-8}$  cm, tendo sido estimado por Kielland<sup>9</sup> empregando-se vários métodos, sendo que estes valores calculados de coeficientes de atividade apresentam boa concordância com aqueles obtidos experimentalmente até uma força iônica de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.4** Valores dos coeficientes de atividade individuais para várias espécies em diversas forças iônicas e respectivos raios efetivos de hidratação das espécies em solução – adaptada de Kielland.<sup>10</sup>

Íon	a(10 <sup>-8</sup> cm)	Força iônica (mol L <sup>-1</sup> )				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H <sup>+</sup>	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li <sup>+</sup>	6	0,965	0,929	0,907	0,835	0,805
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	5	0,868	0,744	0,670	0,465	0,38
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	8	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	6	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	9	0,738	0,54	0,445	0,245	0,18
Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup>	11	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	5	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775

Cecil Davies<sup>11</sup> propôs uma extensão empírica da lei limite de Debye-Hückel, relacionando o coeficiente de atividade de um eletrólito,  $\gamma_i$ , com a força iônica da solução menor do que 0,5 mol L<sup>-1</sup> ( $I < 0,5$  mol L<sup>-1</sup>):

9 Kielland (1937).

10 Id. ibid.

11 Davies (1962).

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,30I \right) \quad \text{Equação 1.103}$$

O coeficiente de atividade individual pode ser determinado empregando-se a equação de Debye-Hückel (equação 1.101 ou equação 1.102) ou a equação de Davies (equação 1.103). Ademais, é possível obter os coeficientes de atividade individual consultando tabelas com os valores já calculados, como a Tabela 1.4. Anteriormente, Davies<sup>12</sup> já havia proposto uma equação empírica a partir da equação de Debye-Hückel, relacionando o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , com a força iônica das soluções menores do que  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para diversos sulfatos sem nenhum parâmetro de ajuste,<sup>13</sup> obtendo-se erros menores do que 2%. A equação proposta (equação 1.104) para o coeficiente de atividade médio para diversos eletrólitos em água a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  é:

$$-\log \gamma_{\pm} = A |Z_+ Z_-| \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,20I \right) \quad \text{Equação 1.104}$$

sendo  $Z_+$  e  $Z_-$  as cargas do cátion e do ânion em solução e os demais termos já foram definidos anteriormente.

O coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , é a média geométrica dos coeficientes de atividade iônicos individuais  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  de um eletrólito. Por exemplo, para um eletrólito  $A_m B_n$ , a equação 1.105 relaciona os coeficientes de atividade médio com os coeficientes de atividade iônicos individuais:

$$\gamma_{A_m B_n} = \gamma_A^m \gamma_B^n = \gamma_{\pm}^{(m+n)} \quad \text{Equação 1.105}$$

Aplicando-se o logaritmo nos dois membros da equação 1.105, obtém-se a equação 1.106:

$$(m + n) \log \gamma_{\pm} = m \log \gamma_A + n \log \gamma_B \quad \text{Equação 1.106}$$

Para forças iônicas menores do que  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $I < 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), as seguintes relações são válidas (equações 1.107 e 1.108):

$$m \log \gamma_A = -0,51mZ_A^2 \sqrt{I} \quad \text{Equação 1.107}$$

$$n \log \gamma_B = -0,51nZ_B^2 \sqrt{I} \quad \text{Equação 1.108}$$

12 Id. (1938).

13 Butler (1998).

substituindo-se agora as equações 1.107 e 1.108 na equação 1.106, obtém-se:

$$(m+n)\log\gamma_{\pm} = -0,51mZ_A^2\sqrt{I} - 0,51nZ_B^2\sqrt{I} \quad \text{Equação 1.109 ou}$$

$$-\log\gamma_{\pm} = \frac{0,51\sqrt{I}(mZ_A^2 + nZ_B^2)}{(m+n)} \quad \text{Equação 1.110}$$

Considerando-se  $Z_A$  e  $Z_B$  e o princípio da eletroneutralidade, tem-se que:

$$mZ_A + nZ_B = 0 \quad \text{Equação 1.111}$$

multiplicando-se a equação 1.111 por  $Z_A$  e  $Z_B$  separadamente (artifício matemático), obtém-se:

$$mZ_A^2 + nZ_AZ_B = 0 \quad \text{Equação 1.112 e}$$

$$mZ_AZ_B + nZ_B^2 = 0 \quad \text{Equação 1.113}$$

então, tem-se:

$$mZ_A^2 + nZ_AZ_B + mZ_AZ_B + nZ_B^2 = 0 \quad \text{Equação 1.114 ou}$$

$$mZ_A^2 + nZ_B^2 + (m+n)Z_AZ_B = 0 \quad \text{Equação 1.115}$$

dividindo-se a equação 1.115 por  $(m+n)$ , obtém-se:

$$\frac{mZ_A^2 + nZ_B^2}{(m+n)} = -Z_AZ_B \quad \text{Equação 1.116}$$

substituindo-se  $\frac{mZ_A^2 + nZ_B^2}{(m+n)}$  da equação 1.116 na equação 1.110, obtém-se a equação 1.117:

$$-\log\gamma_{\pm} = 0,51|Z_A||Z_B|\sqrt{I} \quad \text{Equação 1.117}$$

sendo  $Z_A$  e  $Z_B$  expressos sem considerar a carga dos íons (valores em módulo).

## Exemplo 1.6

Calcule o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , e os coeficientes individuais,  $\gamma_i$ , usando a lei limite de Debye-Hückel para uma solução de  $K_2SO_4$   $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ .

Considerando que o sulfato de potássio é um eletrólito forte e que a concentração de potássio é igual a  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e a de sulfato é igual a  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo  $Z_{K^+}$  igual a 1 e  $Z_{SO_4^{2-}}$  igual a -2, tem-se que a força iônica da solução é igual a:

$$I = \frac{1}{2}(2 \times 10^{-4}(+1)^2 + 10^{-4}(-2)^2) = 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.118}$$

Utilizando-se a equação da lei limite de Debye-Hückel (equação 1.101), calculam-se os coeficientes de atividade do potássio,  $\gamma_{K^+}$ , e do sulfato,  $\gamma_{SO_4^{2-}}$ , sendo encontrados os valores de 0,980 e 0,922, respectivamente. Calculando-se agora o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , empregando a equação 1.117, obtém-se um valor igual a 0,960.

Outra maneira de se calcular o coeficiente de atividade médio é empregar a equação 1.105, como já discutido:

$$\gamma_{A_m B_n} = \gamma_A^m \gamma_B^n = \gamma_{\pm}^{(m+n)} \quad \text{Equação 1.105}$$

Como  $\gamma_A = \gamma_{K^+} = 0,980$  e  $\gamma_B = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,922$ ,  $m = 2$  e  $n = 1$ , substituindo-se esses valores na equação 1.105, obtém-se o valor do coeficiente de atividade médio (equação 1.119):

$$\begin{aligned} \gamma_{K_2SO_4} &= (\gamma_{K^+})^2 (\gamma_{SO_4^{2-}}) = \gamma_{\pm}^3 & \text{Equação 1.119 ou} \\ \gamma_{\pm} &= \sqrt[3]{(\gamma_{K^+})^2 (\gamma_{SO_4^{2-}})} = \sqrt[3]{(0,980)^2 \times 0,922} = 0,960 \end{aligned}$$

que é exatamente igual ao valor calculado anteriormente (equação 1.117). Desta maneira, conhecendo os coeficientes de atividade individuais é possível calcular o valor do coeficiente de atividade médio do eletrólito, ou vice-versa.

Na Tabela 1.5 são apresentados alguns coeficientes de atividade médios de alguns eletrólitos fortes obtidos empregando-se vários métodos (crioscopia, potenciometria, condutometria etc.) para diversas concentrações destes eletrólitos em molalidade ou concentração molal (mol do soluto ou quantidade de substância do soluto por kg do solvente<sup>14</sup>). Esta unidade de concentração não varia com a temperatura da solução, sendo ainda muito empregada, apesar de não ser recomendada pela IUPAC. Ademais, por se tratar de eletrólitos fortes, é possível calcular a força iônica das soluções para cada uma das concentrações mostradas nesta tabela aplicando-se a equação de Lewis e Randall (equação 1.99).

14 Moore (1968).

**Tabela 1.5** Coeficientes de atividade médios de alguns eletrólitos fortes em diversas concentrações molal ( $m$ )<sup>\*</sup> – adaptada de Moore, Castellan.<sup>15</sup>

$m$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
HCl	0,966	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,758	0,809
HNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,154	0,130
KCl	0,965	0,952	0,927	0,901	–	0,815	0,769	0,719	0,651	0,606
NaCl	0,966	0,953	0,929	0,904	0,875	0,823	0,780	0,730	0,68	0,66
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,777	0,728	0,665	0,625
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,89	–	0,78	0,71	–	0,52	0,43	–	–	–
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	–	0,77	0,71	–	0,54	0,48	–	0,38	0,35

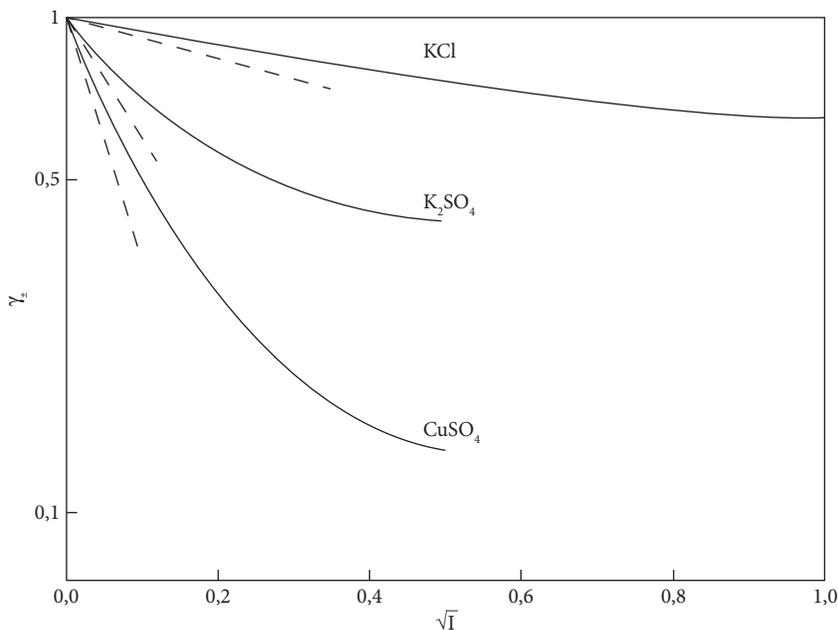
\* Nesta obra será empregada C em quantidade de substância por litro no lugar de molalidade (ou concentração molal).

Os valores de  $\gamma_{\pm}$  são praticamente independentes da natureza dos íons do eletrólito forte, quando possuem a mesma carga. Por exemplo, HCl, HNO<sub>3</sub>, KCl, NaCl e KBr possuem coeficientes de atividade médios próximos à mesma concentração e o mesmo acontece para K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Como visto na teoria de Debye-Hückel, em soluções diluídas, os coeficientes de atividade dependem do número de íons em solução (concentração total dos íons em solução) e da carga dos íons, e não de qualquer outra característica individual dos íons.<sup>16</sup>

Na Figura 1.2 apresentam-se como variam os coeficientes de atividade médios,  $\gamma_{\pm}$ , de três eletrólitos fortes em função de  $\sqrt{I}$ . As linhas contínuas foram determinadas experimentalmente e as linhas pontilhadas foram calculadas empregando-se a lei limite de Debye-Hückel. Como pode ser observado, para as soluções diluídas, ou seja, para forças iônicas tendendo a zero, os valores de  $\gamma_{\pm}$  determinados experimentalmente são concordantes com os valores calculados empregando-se a equação 1.117.

<sup>15</sup> Moore (1968), Castellan (1972).

<sup>16</sup> Moore (1968), Castellan (1972), Freiser (1992).



**Figura 1.2** Gráfico dos coeficientes de atividade médios de alguns eletrólitos em função da  $\sqrt{I}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ )<sup>-1/2</sup> calculados empregando-se a equação 1.117 (linhas pontilhadas) e determinados experimentalmente (linhas contínuas).

Como discutido anteriormente, para um eletrólito forte,  $A_m B_n$ , a equação 1.105 relaciona os coeficientes de atividade médios com os coeficientes de atividade iônicos individuais:

$$\gamma_{A_m B_n} = \gamma_A^m \gamma_B^n = \gamma_{\pm}^{(m+n)} \quad \text{Equação 1.105}$$

Similarmente, a atividade iônica média é a média geométrica das atividades iônicas individuais:

$$a_{A_m B_n} = a_A^m a_B^n = a_{\pm}^{(m+n)} \quad \text{Equação 1.120}$$

Assim, tem-se que:

$$a_{\pm} = \sqrt{(m+n)} \sqrt{a_A^m a_B^n} \quad \text{Equação 1.121}$$

As seguintes atividades são, então, definidas pelas relações:

$$a = \gamma C \quad \text{Equação 1.122}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm} \quad \text{Equação 1.123}$$

$$a_+ = \gamma_+ C_+ = \gamma_A C_A = a_A \quad \text{Equação 1.124}$$

$$a_- = \gamma_- C_- = \gamma_B C_B = a_B \quad \text{Equação 1.125}$$

A concentração iônica média é definida como:

$$C_{\pm} = {}^{(m+n)}\sqrt{C_A^m C_B^n} \quad \text{Equação 1.126}$$

sendo  $C$  a concentração em quantidade de substância por litro (usada no lugar de concentração molal) do eletrólito forte,  $C_+ = C_A$  e  $C_- = C_B$  as concentrações do cátion e do ânion,  $\gamma_{\pm}$  coeficiente de atividade médio,  $\gamma_+ = \gamma_A$  e  $\gamma_- = \gamma_B$  os coeficientes de atividade individuais das espécies iônicas, cátion e ânion, respectivamente.

Na Tabela 1.6 são apresentadas as relações entre a concentração iônica média,  $C_{\pm}$ , o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , a atividade do eletrólito forte,  $a$ , e a força iônica,  $I$ , para alguns eletrólitos fortes.

**Tabela 1.6** Relações entre concentração iônica média,  $C_{\pm}$ , coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , atividade do eletrólito forte,  $a$ , e a força iônica,  $I$ , para alguns eletrólitos fortes.

Eletrólito	$C_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	$a$	$I$
KCl	$C$	$(\gamma_A \gamma_B)^{1/2}$	$C^2 \gamma_{\pm}^2$	$C$
$K_2SO_4$	$4^{1/3} C$	$(\gamma_A^2 \gamma_B)^{1/3}$	$4C^3 \gamma_{\pm}^3$	$3C$
$MgSO_4$	$C$	$(\gamma_A \gamma_B)^{1/2}$	$C^2 \gamma_{\pm}^2$	$4C$
$BaCl_2$	$4^{1/3} C$	$(\gamma_A \gamma_B^2)^{1/3}$	$4C^3 \gamma_{\pm}^3$	$3C$
$AlCl_3$	$27^{1/4} C$	$(\gamma_A \gamma_B^3)^{1/4}$	$27C^4 \gamma_{\pm}^4$	$6C$
$Al_2(SO_4)_3$	$108^{1/5} C$	$(\gamma_A^2 \gamma_B^3)^{1/5}$	$108C^5 \gamma_{\pm}^5$	$15C$
$K_3[Fe(CN)_6]$	$27^{1/4} C$	$(\gamma_A^3 \gamma_B)^{1/4}$	$27C^4 \gamma_{\pm}^4$	$6C$

A é o cátion, B o ânion do eletrólito forte e  $C$  a concentração do eletrólito forte em mol L<sup>-1</sup>.

Observando-se as grandezas apresentadas na Tabela 1.6, nota-se que a concentração iônica média,  $C_{\pm}$ , o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , a atividade do eletrólito forte,  $a$ , e a força iônica,  $I$ , dos eletrólitos dependem do tipo de eletrólito: 1:1; 1:2; 1:3; 2:1; 3:1 ou 2:3 e das cargas do cátion e do ânion. Estas variações são expressivas quando se aumenta a concentração do eletrólito e, em especial, as cargas do cátion e do ânion, como, por exemplo, para o  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$  e  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

### Exemplo 1.7

Calcule a atividade iônica média,  $a_{\pm}$ , e a concentração iônica média,  $C_{\pm}$ , para uma solução de  $K_2SO_4$   $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> empregando os coeficientes de atividade individuais e médios calculados no exemplo 1.6.

Como discutido no exemplo 1.6, o sulfato de sódio é um eletrólito forte, sendo que a concentração de potássio é igual a  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e a de sulfato é igual a

$10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Ademais, foram calculados os coeficientes de atividade iônicos individuais e o coeficiente de atividade médio, sendo iguais a:  $\gamma_{K^+} = 0,980$ ;  $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,922$  e  $\gamma_{\pm} = 0,960$ .

Empregando-se a equação 1.126 para calcular a  $C_{\pm}$ , tem-se:

$$C_{\pm} = {}^{(m+n)}\sqrt{C_A^m C_B^n} \quad \text{Equação 1.126 ou}$$

$$C_{\pm} = \sqrt[3]{(2 \times 10^{-4})^2 (10^{-4})^1} = 1,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.127}$$

Tem-se da Tabela 1.6 para este eletrólito que:

$$C_{\pm} = 4^{1/3} C \quad \text{Equação 1.128}$$

Substituindo-se o valor de  $C$  na equação 1.128, obtém-se um valor igual a  $1,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para a concentração iônica média, como calculado na equação 1.127. Desta maneira, o emprego dos valores apresentados na Tabela 1.6 pode facilitar o cálculo das grandezas mencionadas.

A atividade média pode ser calculada empregando-se as equações 1.121 ou 1.123. Empregando-se a primeira equação, tem-se:

$$a_{\pm} = {}^{(m+n)}\sqrt{a_A^m a_B^n} = \sqrt[3]{(\gamma_{K^+} C_{K^+})^2 (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} C_{\text{SO}_4^{2-}})^1} \quad \text{Equação 1.121 ou}$$

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{[0,980 \times (2 \times 10^{-4})]^2 (0,922 \times 10^{-4})^1} = 1,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.129}$$

Empregando-se agora a equação 1.123, obtém-se:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm} \quad \text{Equação 1.123 ou}$$

$$a_{\pm} = 0,960 \times 1,58 \times 10^{-4} = 1,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.130}$$

## Exemplo 1.8

Considerando a dissociação de um ácido fraco, HA, mostre como a constante de dissociação termodinâmica ( $K_a$ ) está relacionada com a constante de dissociação condicional ( $K_a'$ ).

O equilíbrio de dissociação de um ácido fraco pode ser escrito de forma simplificada como:



A constante de equilíbrio é dada pelo quociente das respectivas atividades, como discutido anteriormente:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad \text{Equação 1.132}$$

Sabendo-se que:

$$a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \quad \text{Equação 1.133}$$

$$a_{\text{A}^-} = C_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-} \quad \text{Equação 1.134 e}$$

$$a_{\text{HA}} = C_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}} \quad \text{Equação 1.135,}$$

tem-se:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad \text{Equação 1.136 ou}$$

$$K_a = K_a^* \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-} \quad \text{Equação 1.137}$$

Como a molécula do ácido fraco, HA, não contribui com a força iônica, o valor de  $\gamma_{\text{HA}}$  é igual à unidade. Na equação 1.137,  $K_a^*$  é a constante termodinâmica de dissociação e  $K_a$  a constante condicional de dissociação. Aplicando-se o logaritmo decimal em ambos lados da equação 1.137 e rearranjando os termos, tem-se a seguinte equação:

$$\log K_a^* = \log K_a - \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{A}^-} \quad \text{Equação 1.138}$$

Combinando-se as equações 1.106, 1.117 e 1.138, obtém-se a equação 1.139 seguinte:

$$\log K_a^* = \log K_a + 0,51 |Z_{\text{H}^+} Z_{\text{A}^-}| \sqrt{I} \quad \text{Equação 1.139}$$

Determinando o valor da constante de dissociação condicional do ácido fraco ( $K_a^*$ ) em cada força iônica, I, e lançando em gráfico o  $\log K_a^*$  em função de  $\sqrt{I}$ , o coeficiente linear fornecerá o valor da constante termodinâmica,  $K_a$ , na força iônica extrapolada para zero. O coeficiente angular da reta obtida será igual a  $0,51 |Z_{\text{H}^+} Z_{\text{A}^-}|$ . No capítulo 2 serão discutidas e/ou apresentadas com mais detalhes essas determinações, empregando-se potenciometria ou condutometria.

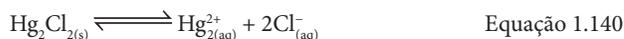
No próximo exemplo apresentar-se-á o efeito salino do  $\text{KNO}_3$  sobre a solubilidade do cloreto mercurioso ou calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), sendo muito importante o

conhecimento das relações entre a concentração iônica média,  $C_{\pm}$ , o coeficiente de atividade médio,  $\gamma_{\pm}$ , a atividade do eletrólito forte,  $a$ , e a força iônica,  $I$ , da solução.

### Exemplo 1.9

Calcule a solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  em: a) água e b) solução de  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , sabendo-se que o  $K_s$  é igual a  $1,1 \times 10^{-18} (\text{mol L}^{-1})^3$ .

a) Considerando-se o equilíbrio de solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  de baixa solubilidade, tem-se:



O produto de solubilidade é dado por:

$$K_s = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = C_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} C_{\text{Cl}^-}^2 \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = K_s^* \gamma_{\pm}^3 \quad \text{Equação 1.141}$$

Considerando-se agora a equação 1.105:

$$\gamma_{A_mB_n} = \gamma_A^m \gamma_B^n = \gamma_{\pm}^{(m+n)} \quad \text{Equação 1.105}$$

O coeficiente de atividade médio do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  é igual a:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\left(\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2\right)} \quad \text{Equação 1.142}$$

Substituindo-se o valor do coeficiente de atividade médio do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (equação 1.142) na equação 1.141, obtém-se:

$$K_s = K_s^* \left[ \sqrt[3]{\left(\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2\right)} \right]^3 \quad \text{Equação 1.143 ou}$$

A constante do produto de solubilidade condicional,  $K_s^*$ , é igual a:

$$K_s^* = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^3} = \frac{K_s}{\left(\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2\right)} \quad \text{Equação 1.144}$$

Em água, a força iônica da solução,  $I$ , tende a zero, e os coeficientes de atividade iônicos individuais e/ou médios tendem à unidade, sendo então a constante termodinâmica do produto de solubilidade,  $K_s$ , igual à constante condicional do produto de solubilidade,  $K_s^*$ :

$$K_s = K_s^* \quad \text{Equação 1.145}$$

Assim, a solubilidade do sal é igual a:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \times 10^{-18}}{4}} = 6,50 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.146}$$

b) Cálculo da solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  em solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Nestas condições, a força iônica é igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Empregando-se agora a equação de Davies (equação 1.103):

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,30I \right) \quad \text{Equação 1.103}$$

Os coeficientes de atividade iônicos individuais são iguais a  $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,808$  e  $\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,347$ . O coeficiente de atividade médio será igual a:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\left( \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \right)} \quad \text{Equação 1.142 ou}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{0,347 \times 0,808^2} = 0,614 \quad \text{Equação 1.147}$$

Calculando-se agora a constante condicional do produto de solubilidade, obtém-se:

$$K_s^* = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^3} = \frac{K_s}{\left( \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \right)} = \frac{1,1 \times 10^{-18}}{0,614^3} = 4,75 \times 10^{-18} \quad \text{Equação 1.148}$$

A solubilidade do sal na solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou força iônica igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  é igual a:

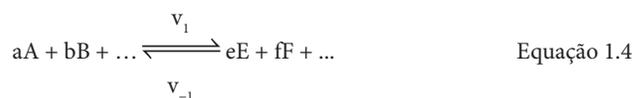
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s^*}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,75 \times 10^{-18}}{4}} = 1,06 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Equação 1.149}$$

Comparando-se a solubilidade do calomelano em água e em solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  em nitrato de potássio foi de 1,7 vez a sua solubilidade em água. Quanto maior a concentração do sal forte ( $\text{KNO}_3$ ), maior será a solubilidade do calomelano. Este fenômeno é conhecido como efeito salino,

o qual mostra o aumento da solubilidade do sal com a interação iônica. Em nível molecular, há uma blindagem dos íons  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  pelos contraíons do eletrólito forte  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{K}^+$  que solvatam respectivamente aqueles íons, diminuindo assim a reação inversa do equilíbrio de solubilidade do sal de baixa solubilidade. No capítulo 3 será discutido com mais detalhes o efeito da força iônica sobre a solubilidade dos sais de baixa solubilidade.

## 1.9 Estequiometria

Estequiometria (do grego: *stoicheion*, elemento, e *metron*, medida) é o estudo das relações quantitativas entre quantidade de substância ( $n$ ) ou massa ( $m$ ) dos elementos e/ou espécies nas reações químicas, sendo o coração da análise química quantitativa.<sup>17</sup> No cálculo estequiométrico, o químico usa uma equação química balanceada, como aquela apresentada na equação 1.4, e obtém, a partir de fórmulas, equações químicas, relações entre quantidade de substância e massa molar das substâncias a informação desejada. Para a reação química representada pela equação 1.4:



as letras minúsculas representam os coeficientes estequiométricos e as maiúsculas representam as fórmulas químicas dos reagentes, A e B, e dos produtos, E e F. Assim, a mols de A reagem com b mols de B formando e mols de E e f mols de F.

Nos cálculos estequiométricos há quatro relações fundamentais, a saber:

1. As quantidades relativas (quantidade de substância) de reagentes e produtos que participam de uma reação química são facilmente obtidas da equação balanceada da reação. Para a equação química (equação 1.4) é possível, então, escrever:

$$n_A = \frac{a}{b} n_B = \frac{a}{e} n_E = \frac{a}{f} n_F \quad \text{Equação 1.150}$$

Outras relações em quantidade de substância, por exemplo, seriam:

$$n_E = \frac{e}{a} n_A = \frac{e}{b} n_B = \frac{e}{f} n_F \quad \text{Equação 1.151}$$

e assim por diante.

<sup>17</sup> Fernando e Ryan (1982).

2. A quantidade absoluta (quantidade de substância) de uma substância é diretamente proporcional à massa ( $m$ ) da substância, sendo a constante de proporcionalidade a massa molar ( $M$ ) desta substância. Assim, tem-se que:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad \text{Equação 1.152 ou}$$

$$m_A = n_A M_A \quad \text{Equação 1.153}$$

3. A quantidade absoluta (quantidade de substância) do soluto em uma solução é diretamente proporcional à concentração (quantidade de substância por litro) da solução e do seu volume.

A concentração em quantidade de substância será discutida em detalhe adiante.

4. A última relação fundamental é aquela empregada nas reações de oxidação-redução (reações que envolvem a troca de elétrons entre as espécies químicas). Nestas reações, um mol de elétrons, o Faraday, corresponde a uma carga elétrica de 96485 Coulombs (C)  $\text{mol}^{-1}$ . Um Coulomb (C) é a carga elétrica transportada em 1s por uma corrente de 1 Ampère (A). Para a corrente constante, tem-se:

$$Q(\text{coulombs}) = i(\text{ampères}) \times t(\text{s}) \quad \text{Equação 1.154}$$

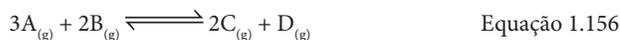
e também que

$$n_{\text{elétrons}} = \frac{Q}{96485} \quad \text{Equação 1.155}$$

No capítulo 5 serão discutidas as leis da eletrólise de Faraday e suas aplicações em química analítica.

### Exemplo 1.10

Uma reação entre gases se comportando idealmente:



possui uma constante de equilíbrio ( $K_{\text{eq}}$ ) igual a  $3,86 \times 10^3$  a 300 K. Uma mistura gasosa nesta mesma temperatura contém inicialmente  $p_A = 60,0$  mmHg,  $p_B = 400$  mmHg,  $p_C = 100$  mmHg e  $p_D = 550$  mmHg. Em qual direção a reação irá se processar espontaneamente?

Como visto, a pressão de 1 atm é igual a 760 mmHg ou igual a  $1,013 \times 10^5$  Pa (Pascal). Calculando, então, a razão das pressões em atmosfera ( $Q$ ), tem-se:

$$Q = \frac{\left(\frac{100}{760}\right)^2 \left(\frac{550}{760}\right)}{\left(\frac{60}{760}\right)^3 \left(\frac{400}{760}\right)^2} = 91,89 \quad \text{Equação 1.157}$$

Como o valor de  $Q$  é menor do que o valor da constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , ao misturar os gases nas pressões iniciais mencionadas, a reação irá se processar espontaneamente dos reagentes para os produtos. Nos capítulos que se seguem, o conceito de razão das concentrações ou das pressões de reagentes e produtos será importante para se conhecer a espontaneidade das reações de reagentes para os produtos ou caso contrário.

## 1.10 Tipos e concentrações das soluções

Há nove tipos de soluções, a saber: 1) gás dissolvido em gás; 2) líquido dissolvido em gás; 3) sólido dissolvido em gás; 4) gás dissolvido em líquido; 5) líquido dissolvido em líquido; 6) sólido dissolvido em líquido; 7) gás dissolvido em sólido; 8) líquido dissolvido em sólido; e 9) sólido dissolvido em sólido. As soluções que serão tratadas neste livro são principalmente aquelas de um soluto sólido dissolvido em um solvente aquoso, conhecidas como soluções aquosas.

Há várias formas de se expressar a concentração de um soluto em um solvente (preferencialmente em água), sendo a concentração em quantidade de substância ( $n$ ) por litro de solução a concentração adotada neste capítulo. Assim, a concentração  $C_{\text{soluto}}$  é dada por:

$$C_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{V(L)_{\text{solução}}} \quad \text{Equação 1.158}$$

Na Tabela 1.7 é apresentada a concentração aproximada de algumas soluções de ácidos e bases concentradas, sendo que a partir delas são preparadas as soluções de trabalho que deverão ser convenientemente padronizadas antes de seu uso em trabalhos quantitativos.

**Tabela 1.7** Concentrações de algumas soluções concentradas de ácidos e bases.

Composto	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Densidade (g mL <sup>-1</sup> )	% massa	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )
HCl	36,46	1,19	37,2	12,1
HNO <sub>3</sub>	63,01	1,42	70,4	15,9
HF	20,0	1,18	49,0	28,9
HClO <sub>4</sub>	100,47	1,67	70,5	11,7

**Tabela 1.7** Continuação...

Composto	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Densidade (g mL <sup>-1</sup> )	% massa	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COOH	60,05	1,05	99,8	17,4
HCOOH	46,03	1,20	90,5	23,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	1,84	96,0	18,0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,10	1,70	85,5	14,8
NH <sub>3</sub>	17,03	0,90	28,0	14,5
NaOH*	40,00	1,54	50,5	19,4
KOH*	56,11	1,46	45,0	11,7

\* Estas bases são comercializadas na forma sólida.

## 1.11 Cálculos em análise gravimétrica

Em análise gravimétrica, um reagente seletivo é adicionado à solução do analito, sendo formado um precipitado, que é filtrado, seco e pesado. Neste tipo de análise, a reação entre o reagente e o analito tem que se processar por completo (~100%), e o precipitado formado deve possuir estequiometria conhecida e estar livre de impurezas. Em muitas oportunidades, o precipitado formado é convertido, por aquecimento ou ignição, em uma forma apropriada que possui estequiometria definida e que pode ser pesada convenientemente. Além destes requisitos, há a necessidade de se ter uma balança analítica precisa.

Um exemplo (ver exemplo 1.11 a seguir) de análise gravimétrica com conversão do precipitado formado por aquecimento é a análise de zinco metálico com impurezas insolúveis em meio ácido. Após tratamento da amostra com ácido, as impurezas são separadas por filtração. O filtrado é tratado com solução de amônia, sendo o sal duplo formado (ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4(s)</sub>) filtrado e pesado após secagem. A sua massa pode ser relacionada com a massa de zinco presente originalmente na amostra, como é mostrado nas equações 1.159 a 1.162, que se seguem:



A relação em quantidade de substância de zinco na amostra,  $n_{\text{Zn}}$ , e a quantidade de substância de pirofosfato de zinco,  $n_{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ , pesado é igual a:

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = 2 \times n_{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7} \quad \text{Equação 1.160}$$

sendo então a massa de zinco na amostra determinada pela relação seguinte:

$$m_{\text{Zn}^{2+}} = 2 \times n_{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Zn}} \quad \text{Equação 1.161}$$

ou a percentagem de zinco na amostra empregando-se a equação 1.162

$$\%Zn^{2+} = 2 \times \frac{n_{Zn_2P_2O_7} \times M_{Zn} \times 100}{m_a} \quad \text{Equação 1.162}$$

sendo  $M_{Zn}$  a massa molar do zinco e  $m_a$  a massa da amostra.

### Exemplo 1.11

Se a massa de uma amostra de zinco metálico contendo impurezas for igual a 0,1500 g e a massa do pirofosfato de zinco pesada for igual 0,3333 g, calcule a percentagem de zinco (% Zn) na amostra original.

A percentagem de zinco na amostra pode ser calculada empregando-se a equação 1.162 e as respectivas massas molares ( $M_{Zn} = 65,38 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{Zn_2P_2O_7} = 304,71 \text{ g mol}^{-1}$ ), como segue:

$$\%Zn^{2+} = 2 \times \frac{\left(\frac{0,3333}{304,71}\right) \times 65,38 \times 100}{0,1500} = 95,35\% \quad \text{Equação 1.163}$$

Na eletrodeposição de um cátion metálico em um cátodo com formação do elemento metálico puro, a massa do metal depositada pode ser encontrada por pesagem do eletrodo antes e depois da eletrodeposição. Alternativamente, a massa do metal depositada poderá ser encontrada controlando-se a corrente e o tempo de deposição aplicando-se as leis de Faraday:

1) A massa de uma substância produzida num eletrodo é proporcional à carga elétrica que circula na célula eletrolítica.

2) A massa de uma substância produzida num eletrodo é proporcional à sua massa molar (antigamente, equivalente-grama). No capítulo 5 apresentar-se-ão alguns exemplos de aplicação de eletrodeposição em determinações quantitativas.

A análise gravimétrica é também empregada para se determinar a massa de uma substância volátil em uma amostra, como, por exemplo, a massa de água (umidade) em um sal higroscópico. A determinação da massa do sal antes e após o aquecimento em estufa, em uma temperatura adequada, fornecerá a massa ou a percentagem de água (ou umidade) na amostra.

## 1.12 Cálculos em análise volumétrica

Diversas determinações volumétricas são baseadas em reações de um ácido com uma base, de precipitação, de complexação ou de oxidação-redução (Redox). Nestas titulações, uma solução padronizada de um reagente é empregada como titulante, sendo que a reação entre o titulante e o analito presente na solução da amostra deve ser processada por completo (rendimento de aproximadamente 100%), sem a ocorrência de reações paralelas, decomposição, volatilização do titulante etc. Uma outra condição necessária é a alta velocidade da reação entre o titulante e titulado. A reação deve ser rápida e o equilíbrio deve ser atingido em frações de segundos, caso contrário o tempo gasto com a titulação de uma amostra seria muito longo, perdendo assim a sua praticidade. Outrossim, o ponto final deve ser o mais próximo possível do ponto de equivalência da titulação (ponto estequiométrico ou ponto teórico). A escolha do indicador ou instrumentação mais adequada é fundamental para se diminuir ao máximo o erro da titulação, que pode ser calculada empregando-se a equação 1.164.

$$E\% = \frac{(V_{pf} - V_{pe}) \times 100}{V_{pe}} \quad \text{Equação 1.164}$$

sendo  $E\%$  o erro da titulação em percentagem,  $V_{pf}$  o volume do ponto final e  $V_{pe}$  o volume do ponto de equivalência.

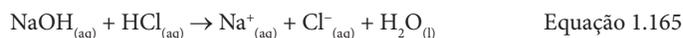
O erro relativo pode ser positivo ou negativo. A fonte mais comum de erros positivos é a adição em excesso do indicador. O emprego de indicador não apropriado, de buretas não calibradas ou de soluções de titulantes não padronizadas pode levar a erros positivos ou negativos.

Assim, empregando-se a equação química balanceada para essas reações, é possível relacionar as quantidades de substância do titulante, analito ou produtos formados na reação e calcular a concentração ou massa do analito (titulado) na amostra, como apresentado no exemplo seguinte.

### Exemplo 1.12

Calcule o volume de hidróxido de sódio  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  necessário para titular  $25,0 \text{ mL}$  de uma solução de ácido clorídrico  $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ .

A equação química balanceada da reação ácido-base ou de neutralização pode ser escrita como:



Desta maneira, a correspondente expressão algébrica, relacionando-se as quantidades de substância do titulante (NaOH) com o titulado (HCl), é:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \quad \text{Equação 1.166}$$

Substituindo-se  $n_{\text{NaOH}}$  e  $n_{\text{HCl}}$  da equação 1.152 na equação 1.166, obtém-se a equação 1.167:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{25,0 \times 0,22}{0,50} = 11,0 \text{ mL} \quad \text{Equação 1.167}$$

Na determinação de cloreto com solução-padrão de nitrato de prata empregando-se o método de Mohr, uma solução de cromato de potássio é usada como indicador. Esse método é baseado na menor solubilidade do  $\text{AgCl}_{(s)}$  ( $S_{\text{AgCl}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em relação ao  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$  ( $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), que precipita após ter atingido o ponto de equivalência, precipitando um sal vermelho, indicando assim o final da titulação de precipitação. Considerando-se a reação iônica de precipitação do cloreto na forma de cloreto de prata (equação 1.168):



no ponto de equivalência tem-se que a quantidade de substância do titulante  $\text{AgNO}_3$  é igual à quantidade de substância do titulado, ou:

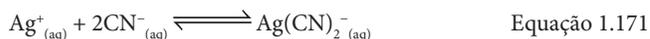
$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{NaCl}} \text{ ou } n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} \quad \text{Equação 1.169}$$

Substituindo-se  $n_{\text{Ag}^+}$  e  $n_{\text{Cl}^-}$  da equação 1.152 na equação 1.169, obtém-se:

$$M_{\text{Cl}^-} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{Cl}^-}} \quad \text{Equação 1.170}$$

Desta maneira, conhecendo-se o volume da amostra titulada ( $V_{\text{Cl}^-}$ ), a concentração ( $M_{\text{AgNO}_3}$ ) e o volume gasto ( $V_{\text{AgNO}_3}$ ) do titulante, determina-se a concentração do titulado ( $M_{\text{Cl}^-}$  ou  $C_{\text{Cl}^-}$ ) na amostra.

Como exemplo de um cálculo envolvido em uma titulação de complexação, apresenta-se a seguir o método de Liebig. Neste método, os íons cianeto em uma amostra são titulados com solução-padrão de nitrato de prata, formando um complexo solúvel,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Quando o primeiro excesso de titulante é adicionado à solução, um precipitado branco,  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_{(s)}$ , indica o ponto final da titulação, sendo então o volume de titulante determinado. As reações envolvidas neste método são mostradas nas equações 1.171 e 1.172:



O  $\text{CN}^-$  é ainda muito empregado em processos de eletrodeposição ou galvanoplastia, apesar de sua alta toxicidade. O método de Liebig é uma alternativa de baixo custo para o controle de águas de banhos e/ou residuárias de indústrias que empregam estes processos.

### Exemplo 1.13

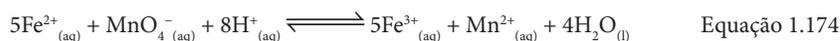
Uma amostra de massa 0,4029 g contendo cianeto de sódio foi dissolvida em água e titulada com solução de nitrato de prata 0,1012 mol  $\text{L}^{-1}$ . Sabendo-se que foram gastos 40,25 mL do titulante, qual é a percentagem de NaCN na amostra?

Considerando-se a relação molar entre  $\text{Ag}^+$  do titulante e do  $\text{CN}^-$  no titulado e também a massa de amostra, a percentagem de NaCN será igual a:

$$\% \text{NaCN} = \frac{40,25 \text{ mL} \times 0,1012 \text{ mmol} \frac{\text{Ag}^+}{\text{mL}} \times 2 \text{ mmol} \frac{\text{NaCN}}{\text{mmol Ag}^+} \times 49,01 \text{ mg NaCN / mmol}}{402,9 \text{ mg}} \times 100 = 99,1\%$$

Equação 1.173

Nas titulações de oxidação-redução (Redox), uma solução padronizada de um oxidante ou de um redutor é empregada como titulante, sendo o ponto final da titulação determinada com o emprego de um indicador Redox apropriado ou mesmo pela permanência da cor original do titulante na solução do titulado, como é o caso da titulação de uma solução de ferro(II) com uma solução de permanganato de potássio em meio de ácido sulfúrico (equação 1.174)



em que o primeiro excesso da solução de  $\text{KMnO}_4$  deixa a solução do titulado com uma cor intensa púrpura, indicando assim o final da titulação de oxidação-redução. Relacionando-se as quantidades de substância do titulante e do titulado, tem-se:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times n_{\text{MnO}_4^-} \quad \text{Equação 1.175}$$

que pode ser empregada para calcular a quantidade de substância ou concentração de ferro(II) na solução da amostra.

Nos capítulos 2 a 5, será visto como são calculadas as curvas de titulação envolvendo os quatro tipos de equilíbrios químicos, a saber: a) ácido-base, b) de precipitação, c) de complexação e d) de oxidação-redução, além de cálculos das concentrações em equilíbrio de todas as espécies presentes em solução empregando-se Excel, sendo também fornecidos detalhes experimentais de várias técnicas analíticas instrumentais empregadas nestas determinações.

## 1.13 Exercícios

1.1) Consulte o artigo de Voit et al.<sup>18</sup> e veja com mais detalhes a lei da ação das massas de Peter Waage e Cato Maximilian Guldberg e seu impacto na química, bioquímica, matemática e sistemas biológicos.

1.2) Descreva sucintamente a teoria do equilíbrio químico do ponto de vista da lei da ação das massas ativas de Waage e Guldberg, de 1864, e do ponto de vista termodinâmico e as principais características do mesmo. Elabore algum modelo de ensino para explicar o equilíbrio químico.

1.3) Milagres e Justi<sup>19</sup> publicaram um artigo na revista *Química Nova na Escola* fazendo algumas considerações sobre os modelos de ensino de equilíbrio químico em 3 livros didáticos no Ensino Médio. Dê a sua opinião e/ou análise crítica do artigo.

1.4) A 400 °C, uma mistura gasosa de  $H_{2(g)}$ ,  $I_{2(g)}$  e  $HI_{(g)}$ , em equilíbrio, contém 0,0031 mol de  $H_{2(g)}$ , 0,0031 mol de  $I_{2(g)}$  e 0,0239 mol de  $HI_{(g)}$  por litro. Calcule:

- A constante de equilíbrio em função das concentrações ( $K_c$ );
- A pressão total e as pressões parciais dos componentes da mistura considerando-os como gases perfeitos; e
- A constante  $K_p$  (constante de equilíbrio em função das pressões parciais).

1.5) Em fase gasosa, o trimetilalumínio dimeriza segundo a equação:



A 100 °C e à pressão de 97,2 mmHg, a massa de 1,0 L da mistura é igual a 0,536 g. Calcule as pressões parciais dos gases, considerando-os comportamento perfeito, e a constante de equilíbrio naquelas condições.

1.6) Sabendo-se que a velocidade de dissociação do ácido acético é igual a:

$$V_{\text{HAc}} = k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

com constante de velocidade igual a  $8 \times 10^5$  e que a velocidade de recombinação dos íons (reação reversa):

$$V_{-1} = k_{-1} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

é igual a:

<sup>18</sup> Voit et al. (2015).

<sup>19</sup> Milagres e Justi (2001).

$$4,5 \times 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

calcule o valor da constante de dissociação do ácido acético,  $K_a$ , na mesma temperatura.

1.7) O que é o princípio de Le Chatelier (enunciado em 1884)? Dê alguns exemplos.

1.8) A versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura sobre o equilíbrio químico foi desenvolvida por Van't Hoff em 1885. Deduza a equação de Van't Hoff e discuta a importância da mesma.

1.9) Se a constante de equilíbrio dobra quando a temperatura é:

a) aumentada em 10 °C ou

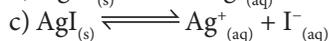
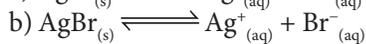
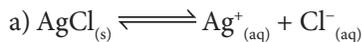
b) diminuída em 10 °C,

qual é o valor da variação de entalpia padrão em cada caso?

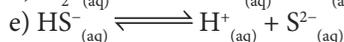
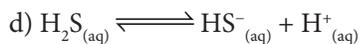
(Resposta: a) 52,95 kJ mol<sup>-1</sup>)

1.10) Uma massa de 0,8552 g de uma liga metálica foi tratada com HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> e filtrada, sendo o precipitado calcinado, obtendo-se 0,0632 g de SnO<sub>2</sub>. O zinco foi determinado na metade do volume do filtrado por precipitação na forma de ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>(s) e, então, calcinado, obtendo-se 0,2231 g de Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Na outra alíquota do filtrado, o cobre foi determinado gravimetricamente como CuSCN, obtendo-se uma massa de 0,5874 g. Calcule as percentagens de estanho, zinco e cobre nesta amostra.

1.11) Usando os dados apresentados nas tabelas 1.1 e 1.2, calcule  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta G_r^0$  a 25 °C e também  $\Delta G_r^0$  a 100 °C para as seguintes reações (equações químicas de a) a e)). Determine também os valores das constantes de equilíbrio a 25 °C e a 100 °C.



(Explique quais são as razões do decréscimo da solubilidade dos haletos de prata(I) com o aumento da massa molar do ânion.)



1.12) Calcule o valor da troca de energia livre de Gibbs da reação de formação do sulfeto de cádmio e compare com as trocas de energia de Gibbs de formação de outros sulfetos metálicos.

1.13) Calcule a  $K_{a1}$  para a reação  $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  empregando-se os valores da variação energia livre padrão de formação dos reagentes e produtos de Gibbs.

1.14) Uma amostra contendo 0,4827 g de hidrogenocarbonato de sódio impuro foi convertida em carbonato de sódio por aquecimento, sendo obtido 0,3189 g de resíduo. Se as impurezas não são voláteis nesta temperatura, calcule a percentagem de  $\text{NaHCO}_3$  na amostra. (Resposta: 91,92%)

1.15) Quais são as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , a 25 °C, em cada solução seguinte?

- a) HCl 1,25 mol L<sup>-1</sup>
- b) NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>
- c)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1,25 mol L<sup>-1</sup>
- d)  $\text{NH}_3$  0,25 mol L<sup>-1</sup>

1.16) Na padronização de uma solução de HCl, 45,18 mL desta solução ácida foram consumidos para titular uma solução contendo 0,5384 g de tris (hidroximetil) aminometano,  $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , conhecido também como TRIS ou THAN (um padrão primário). Calcule a concentração de HCl em quantidade de substância por litro e defina o que é um padrão primário.

1.17) Calcule a concentração de todas as espécies em equilíbrio quando se tem inicialmente  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0,2 mol L<sup>-1</sup>.

1.18) Uma solução saturada de hidróxido de magnésio contém  $3,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Mg}^{2+}$  a 25 °C. Quais são as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  nesta solução?

1.19) Uma massa de uma amostra contendo 0,2414 g de NaCl e KCl é titulada com solução de  $\text{AgNO}_3$  0,100 mol L<sup>-1</sup>, gastando-se 39,35 mL para atingir o ponto de equivalência. Calcule as percentagens destes sais na amostra.

1.20) Uma amostra contendo 0,1922 g de carbonato de cálcio foi dissolvida em ácido clorídrico e precipitada na forma de oxalato de cálcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ). O precipitado foi filtrado e dissolvido em ácido sulfúrico, e a solução resultante foi titulada com solução de  $\text{KMnO}_4$ , gastando-se 36,42 mL para atingir o ponto de equivalência. Sabendo-se que 39,12 mL da solução do titulante são equivalentes a 0,2621 g de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e que na determinação do branco foi gasto 0,10 mL da solução de permanganato de potássio, calcule a percentagem de cálcio na amostra.

1.21) Dê exemplo das seguintes concentrações: a) grama por unidade de volume; b) composição percentual; c) massa por unidade de massa; d) volume por unidade de volume; e) formal; f) normal; g) molal; e h) fração em quantidade de substância (antiga fração molar).

1.22) Calcule a força iônica de uma solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> do sal de Mohr ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

1.23) Calcule a concentração iônica média das soluções  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$ , e  $\text{MgSO}_4$ . Qual é o valor da força iônica de cada uma destas soluções?

1.24) Empregue a lei limite de Debye-Hückel, calcule o valor de  $\gamma_{\pm}$  de soluções  $10^{-4}$  e  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{ZnSO}_4$ . Discuta os resultados encontrados.

1.25) O valor da constante de dissociação do ácido acético é igual a  $1,8 \times 10^{-5}$ . Empregando-se a lei limite de Debye-Hückel, calcule o grau de dissociação,  $\alpha$ , para uma concentração inicial deste ácido igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Compare os valores das constantes de dissociação deste ácido considerando e não considerando a força iônica da solução (considerando e não considerando as interações iônicas).

1.26) O valor da constante do produto de solubilidade ( $K_s$ ) do  $\text{AgCl}$  é igual a  $1,8 \times 10^{-10}$ . Com os dados da Tabela 1.6, faça uma estimativa da solubilidade deste sal em soluções  $0,001$ ,  $0,01$ ,  $0,1$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ . Construa um gráfico de  $\log s$  versus  $C^{1/2}$  e discuta os resultados obtidos. (O efeito salino sobre a solubilidade de compostos de baixa solubilidade será visto em detalhes no capítulo 3.)

1.27) Calcule a concentração e o coeficiente de atividade de cada íon na solução resultante quando são misturados  $20,0 \text{ mL}$  de uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  e  $30,0 \text{ mL}$  de uma solução de  $\text{NaCl}$   $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ .

1.28) Calcule o coeficiente de atividade do íon  $\text{Pb}^{2+}$  em a) uma solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e b) em uma solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KNO}_3$   $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ . Compare os valores obtidos empregando a lei limite de Debye-Hückel, a lei limite de Debye-Hückel estendida e a equação de Davies.

1.29) Calcule o coeficiente de atividade médio para  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  empregando a lei limite de Debye-Hückel com e sem considerar os tamanhos dos íons hidratados e a equação de Davies e compare com o valor experimental de  $0,762$ . Discuta os resultados obtidos.

1.30) Faça o mesmo para  $\text{MgCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e compare com o valor experimental de  $0,528$ . Qual é a razão desse valor de coeficiente de atividade médio ser inferior àquele para o nitrato de sódio (exercício 1.29)?

1.31) Empregando a equação de Debye-Hückel, calcule os coeficientes individuais, o coeficiente de atividade médio e as atividades dos íons em solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de: a)  $\text{KCl}$ ; b)  $\text{CaCl}_2$ ; c)  $\text{AlCl}_3$ ; d)  $\text{CuSO}_4$ ; e)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; e f)  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Discuta os valores encontrados.

1.32) O coeficiente de atividade de uma solução de  $\text{CaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  é igual a  $0,515$ . Calcule os coeficientes de atividade médios e individuais das espécies iônicas.

1.33) Se o coeficiente de atividade médio dos íons formados na dissolução de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  é igual a 0,887, qual é o coeficiente de atividade do sal ( $\gamma_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ )? (Resposta: 0,62)

1.34) Para uma solução de  $\text{BaCl}_2$  0,0050 mol  $\text{L}^{-1}$ , calcule o coeficiente de atividade médio e os coeficientes de atividades iônicos de cada íon. (Resposta:  $\gamma_{\pm} = 0,750$ ;  $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,563$ ; e  $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,866$ )

1.35) Kolthoff e Lingane<sup>20</sup> determinaram a solubilidade do  $\text{AgIO}_3$  a 25 °C e em diversas soluções de  $\text{KNO}_3$ .

$\text{KNO}_3$ (mol $\text{L}^{-1}$ )	0	0,0013	0,0032	0,0065	0,01410
S (mol $\text{L}^{-1}$ ) $\times 10^4$	1,761	1,813	1,863	1,908	1,991

Compare estes resultados com a lei limite de Debye-Hückel relativamente às solubilidades e calcule os coeficientes de atividade do  $\text{AgIO}_3$  nas soluções.

Respostas:

$\gamma_{\pm(\text{D-H})}$	0,984	0,955	0,934	0,909	0,869
$\gamma_{\pm(\text{Exp.})}$	0,985	0,957	0,931	0,909	0,871

<sup>20</sup> Kolthoff e Lingane (1938).